

# 长江口及邻近陆架沉积物中 Pt、Pd 分异的物源示踪

张霄宇<sup>1</sup>, 张富元<sup>2</sup>, 高爱根<sup>2</sup>, 章伟艳<sup>2</sup>

1. 浙江大学地球科学系,浙江杭州 310027

2. 国家海洋局海底科学重点实验室,浙江杭州 310012

**摘要:** Pt/Pd 比值在研究区分布呈显著的区域特征。南黄海沿岸流输送物质以  $Pt/Pd > 1$  为特征,为古黄河三角洲来源;长江流域来源物质以  $Pt/Pd \leq 1$  为特征。长江物源组分的影响范围广,在  $125^{\circ}\text{E}, 33^{\circ}\text{N}$  沉积物中还能发现受长江物质的明显影响。除了源岩中 Pt、Pd 分配因素外,黄河和长江流域不同类型和程度的风化作用对沉积物中 Pt、Pd 分异起着关键的控制作用。虽然沉积物中氯含量、粒度效应在一定程度上影响着 Pt、Pd 分布,但是没有造成显著的 Pt、Pd 分馏。 $Pt/Pd \leq 1$  区域中元素组成和长江沉积物的组成特征一致,呈现比较强的硅质风化作用; $Pt/Pd > 1$  区域沉积物中的元素组成和黄河沉积物一致, $K/\text{Na}-\text{Rb}/\text{Sr}$  图解显示古黄河物质在再侵蚀、搬运和沉积过程中化学成分进一步分异。

**关键词:** 黄海东海陆架;沉积物;铂族元素;Pt/Pd;物源示踪;沉积学。

中图分类号: P588.2

文章编号: 1000-2383(2009)04-0604-09

收稿日期: 2008-06-03

## Source Tracing Implication of Pt and Pd Fractionation in the Surface Sediment of Continental Shelf around Changjiang Estuary

ZHANG Xiao-yu<sup>1</sup>, ZHANG Fu-yuan<sup>2</sup>, GAO Ai-gen<sup>2</sup>, ZHANG Wei-yan<sup>2</sup>

1. Department of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

2. Key Laboratory of Submarine Geoscience, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China

**Abstract:** Over the past decades extensive studies on the sediment source tracing and transporting routine of Yellow Sea and East China Sea have been carried out but not yet resolved completely. The present research suggests Pt/Pd ratio is a promising index to distinguish sediments transported from Changjiang and those from Huanghe drainage basins. The erosive sediment of old Huanghe Delta transported by southern Yellow Sea coastal current is characterized by  $Pt/Pd > 1$ ; land source sediment carried by Changjiang River was characterized by  $Pt/Pd \leq 1$ . The two unique weathering regime in the Changjiang and Huanghe drainage basins was the key factor causing the fractionation of Pt and Pd in the sediment. The element composition in the sediment of  $Pt/Pd \leq 1$  corresponds well with that of Changjiang sediments, and the element composition in the sediment of  $Pt/Pd \leq 1$  is in accordance with that of Huanghe sediments. The  $K/\text{Na}-\text{Rb}/\text{Sr}$  diagram suggests that the chemical composition of land source sediment varied during re-erosion and re-transportation and re-sedimentation.

**Key words:** Yellow Sea and East China Sea; sediment; PGE; Pt/Pd; source tracing; sedimentology.

长江口及邻近陆架沉积物中物质来源和输运途径一直没有得到完全解决。随着检测技术的日益发展,在传统沉积学研究(陈志华等,2000;张杰等,2006;尹秀珍等,2007)基础上,发展了涵盖各类同位素体系和高分子有机生物标记化合物等在内的众多研究手段(Zhang, 1999; Chih and Chih, 2002; 朱纯

等,2005;王昆山等,2006;张伟滨等,2006;杨永亮等,2007)。但是由于该区域表层沉积物中元素分布与沉积物粒度组成紧密相关,沉积物类型复杂多变,真正能有效指示该区域表层沉积物来源和搬运途径的指标很难提取,因此该区域沉积物来源问题长期悬而未决(蓝先洪等,2006)。

**基金项目:**国家科学技术部科技基础性工作专项(No. 2006FY220400);国家自然科学基金青年基金项目(No. 40706057);浙江省自然科学基金项目(No. Y506205)。

**作者简介:**张霄宇(1972—),女,博士,副教授,主要从事地球化学的教学和科研工作,E-mail: zhang\_xiaoyu@zju.edu.cn  
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

铂族元素(PGE)的显著特征是化学上的惰性、难熔性和高度催化活性。在地质作用过程中,铂族6个元素的地球化学行为既有共性又有差异(Vernon et al., 1985)。内生作用中,铂族元素的配分和岩体成因类型、形成时代、岩浆源深度、造岩元素含量等均有密切的内在关系(刘英俊等,1984; Maier, 2005);而在表生环境中,铂族元素的分异受有机质含量、Eh 和 pH、盐度、Cl 离子以及 Ca<sup>2+</sup>等因素制约(Lustig et al., 1996; Jarvis et al., 2001; Turner et al., 2006; Turner, 2007)。由于铂族元素在绝大部分地质赋存体中含量极微,化学性质稳定,所以相互之间的差异性可作为物源示踪的良好指标,已经在岩浆成因和幔源物质分异(Barnes et al., 1985; Amosse et al., 1990; Suna et al., 1991)、地外物质来源(Rie et al., 2007)、土壤和沉积物污染源示踪(Wei and Morrison, 1994; Vos et al., 2002; Whiteley and Murray, 2003)等方面有了成功地应用。

本次研究采用 Pt/Pd 比值进行研究海域中沉积物的来源划分,分析了造成 Pt、Pd 分异的主要控制因素,并通过分区中元素组成、风化作用强度和长江、黄河流域沉积物的对比,佐证采用 Pt/Pd 比值在研究区域进行物源分区的可行性。

## 1 样品采集和分析测试

### 1.1 样品采集

国家海洋局第二海洋研究所于 2006 年 7 月 18 日至 2007 年 8 月 24 日之间在研究海域进行了海洋水体和沉积物的化学、生物和生态调查。表层沉积物样品采用箱式采样器获取。本次研究根据海域内海底地形、流场等特征,筛选了 34 个表层沉积物样品,站位分布见图 1。

### 1.2 分析测试

粒度分析由国家海洋局第二海洋研究所激光粒度分析室测试完成,采用英国马尔文公司生产的 MAM5005 型长床激光粒度分析仪,测量范围 0.05 ~ 2 000 μm,重复测量误差小于 2.00%。砂、粉砂、粘土的含量值采用矩法参数法(McManus, 1988)计算得出,本研究区域沉积物中不含砾石成分。

化学元素的测定由国家地质实验测试中心完成。常量元素(Na<sub>2</sub>O、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO、TiO<sub>2</sub>、MnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO)采用硅酸盐全

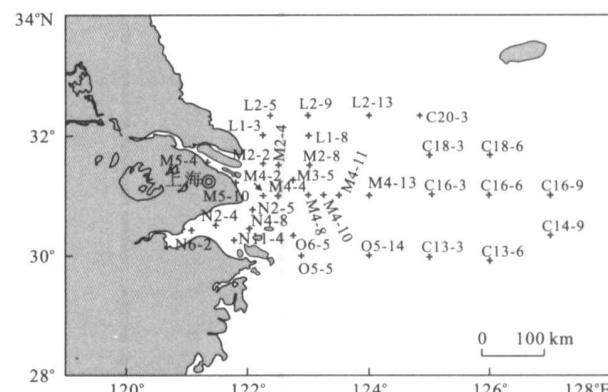


图 1 研究区域采样站位分布示意

Fig. 1 The location of sampling stations

分析法在日本理学 3080E X 射线荧光光谱仪上进行;烧失量(LOI)采用重量法;微量元素(Nb、Ta、Sr、Ba、Rb、Ni、Co、Cu、Sc、Zn、Sn)和稀土元素(镧系)在 Thermo Electron 公司 X-series 等离子质谱仪(ICP-MS)上测试;Cl 元素采用 X 荧光光谱仪(2100)检测。

铂族元素测定如下(胡明月和何红蓼,2005):称取 15 g 粉末样品(<200 目),与 20 g 硼酸钠、12 g 无水碳酸钠、2 g 碳基镍粉、1.5 g 硫粉和一定量的二氧化硅充分混合均匀,将其在试金炉内 1 150 ℃ 高温熔融 2 h 后取出镍扣,用 6 mol/L 的盐酸溶解完全,加入 1 mg/mL 的碲溶液和 1 mol/L 的 SnCl<sub>2</sub> 溶液 4 mL 进行共沉淀、抽滤,将沉淀用 2 mL 王水溶解,加入内标镉和铼并稀释到 50 mL 后在 TJAPro Excell 型 ICP-MS 完成。选用的同位素为<sup>193</sup>Ir、<sup>101</sup>Ru、<sup>103</sup>Rh、<sup>196</sup>Pt 和<sup>105</sup>Pd,仪器的检测限、方法的检测限及标样的测试结果见表 1。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Pt/Pd 比值分布特征

在研究区域中存在着明显的 Pt、Pd 分异现象,以 Pt/Pd=1 为界可以将研究区域划分成两类分区,见图 2。其分布特征如下:(1)Pt/Pd≤1 区域,位于长江口向东南方向范围内,在 29°N 上一直延伸至将近 125°E,与长江冲淡水、浙江沿岸流活动区域一致(浦泳修等,2002);(2)Pt/Pd>1 区域主要分布在长江口以北区域和东海外大陆架区域,其中苏北古黄河三角洲主要受黄海沿岸流和部分长江冲淡水的联合作用,东南区域主要受台湾暖流、浙江沿岸上升

表 1 铂族元素数据检测评价参数(ng/g)

Table 1 Parameters describing the analytical quality of the PGE data

	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd
仪器检测限	0.000 3	0.001 2	0.001 6	0.075 0	0.003 2
方法监测限	0.002 4	0.008 6	0.004 8	0.008 2	0.004 3
GBW07290 测定值	5.50	13.80	1.11	6.76	3.40
GBW07290 参考值	4.30±0.28	14.80±1.87	1.30±0.21	6.40±0.40	4.60±0.29
GBW07291 测定值	6.14	1.39	4.57	57.60	77.80
GBW07291 参考值	4.70±0.65	2.50±0.15	4.30±0.52	58.00±2.19	60.00±4.05
WGB1 测定值	0.21	0.14	0.29	6.30	13.60
WGB1 参考值	0.33±0.17	0.30	0.32±0.21	6.10±1.60	13.90±2.10

注:各元素检测结果特征值见表 2.

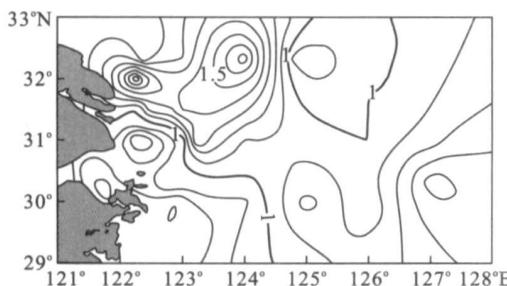


图 2 研究区域内 Pt/Pd 比值分布趋势

Fig. 2 Distribution tendency of Pt/Pd ratio in the research area

流等外海海水的影响(浦泳修等, 2002);(3)从局部来看, 在  $123^{\circ}00' E$  以西和  $30^{\circ}45' \sim 31^{\circ}00' N$  的范围内有一个 Pt/Pd 比值极低值区, 可能与该区域存在的一个封闭形逆时针旋涡中心有关, 来自长江径流的陆源入海物质在该区域范围下沉(朱桂海和 Brooks, 1989);在  $125^{\circ} \sim 127^{\circ} E$ 、 $30.45^{\circ} \sim 33^{\circ} N$ , 甚至更北范围内 Pt/Pd 低值区的分布与济州岛西南的气旋型涡旋泥质沉积区基本一致(申顺喜等, 1993)。一般认为该区沉积物来源以古黄海三角洲的悬浮沉积为主, 其次由长江供给(蓝先洪等, 2005)。如果本次研究认为 Pt/Pd 比值  $< 1$  沉积物代表长江物源的假设成立, 那么该区域受长江物源的影响可能更大;(4)在以上两类区域中, 沉积物 Pt/Pd 比值均有向外大陆架方向增大的趋势。

## 2.2 Pt、Pd 分异因素分析

通常情况下, Pt/Pd 有从酸性岩、基性岩至超镁铁质岩增加的趋势(鄢明才和迟清华, 1997), 并且大部分火成岩或变火成岩中 Pt 高于或接近于 Pd 的含量。由于 Pd 比 Pt 的地球化学活动性大, 因此沉积岩和沉积物中 Pt 低于 Pd 的含量(成杭新等, 2003; 迟清华和鄢明才, 2006)。研究区域内 Pt/Pd 的分布特征显然和沉积物的源岩组成、源区和搬运区环境、洋流、沉积环境以及元素本身地球化学属性等有紧密

关系。

**2.2.1 源岩** 研究区域内沉积物来源复杂, 既有长江径流携带的长江流域物质和海洋自身物质, 也有来自古黄河三角洲侵蚀物质和现代黄河物质。

长江流域源岩分布复杂, 上、中、下游均存在明显的特征物源区。一般认为现代长江携带悬浮物质主要来自长江三峡(宜昌)以上的上游地区(占长江泥沙总量的 60% 以上), 其中又以嘉陵江和岷江为甚(年输沙量达  $> 50 \times 10^6 t/y$ ) (Yang et al., 2004)。流域内川滇黔交界处是中国面积最大的 PGE 地球化学域, 分布面积达  $300\ 000 \sim 500\ 000 km^2$ 、平均厚度达上千米的二叠纪峨嵋山玄武岩、大量的基性岩和超基性岩侵入体以及与元古宇—古生界海底热液作用有关的黑色岩系是 PGE 高含量的载体(迟清华和鄢明才, 2006; 夏庆霖等, 2008)。在对贵州西部 Pt、Pd 异常研究中发现, Pt/Pd 比值在玄武岩  $\rightarrow$  灰岩, 水系沉积物  $\rightarrow$  土壤序列中逐渐减小(成杭新等, 2003); 寒武纪黑色岩系中 Ni-Mo 硫化矿层 Pt、Pd 含量高并且 Pt/Pd  $\leq 1$ (易发成等, 2004; Jiang et al., 2007), 造成中国西南水系沉积物具有明显较高的 Pt、Pd 含量, 并表现为 Pt/Pd  $\leq 1$ (迟清华和鄢明才, 2006)。而中国东部平原冲积物土壤和长江流域大河口三角洲冲积物土壤均以 Pt/Pd  $< 1$  为特征(迟清华和鄢明才, 2006), 见表 3。显然研究区域内 Pt/Pd  $\leq 1$  的分区对长江流域物质有继承性。

苏北古黄河三角洲物质可以认为是来自流域中游的黄土高原。黄土高原面积达  $3 \times 10^5 km^2$ , 占整个流域面积的将近 40%, 却贡献了黄河流域 90% 的泥沙含量(Yang et al., 2004)。目前尚没有关于黄土中 Pt、Pd 分配的详细资料, 研究表明, 华北地台上地壳、地壳以及不同形成时期的岩浆岩均主要表现为 Pt  $>$  Pd(鄢明才和迟清华, 1997)。

**2.2.2 风化作用** 黄河流域受干旱一半干旱气候的控制,植被稀少,物理风化作用为 $1.4 \times 10^6 \text{ kg/km}^2 \cdot \text{year}$ ,化学风化作用强度为 $25 \times$

$10^3 \text{ kg/km}^2 \cdot \text{year}$ (Zhang et al., 1995),强烈的物理风化和弱的化学风化造成流域侵蚀物质以沉积物的快速搬运为特征;长江流域位于湿润的亚热带,以

表 2 研究区域内沉积物中各类元素含量特征值

Table 2 Elemental concentrations in sediments

参数	Pt/Pd>1 区域		Pt/Pd≤1 区域		参数	Pt/Pd>1 区域		Pt/Pd≤1 区域		
	分布范围	平均值	分布范围	平均值		分布范围	平均值	分布范围	平均值	
常量元素 (%)					微量元素 ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Hf	2.28~11.8	5.58	4.01~7.33	5.21
Na	1.73~2.22	1.98	1.23~2.45	1.80	Sn	1.64~3.46	2.28	2.31~5.06	3.21	
Mg	1.35~2.44	1.90	1.90~3.23	2.64	镧系元素 ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	La	23.50~44.50	31.70	28.50~39.80	36.70
Al	8.82~12.20	10.50	10.19~16.50	14.10	Ce	49.20~90.30	64.80	57.50~81.50	75.10	
Si	52.20~73.70	66.70	51.90~69.90	59.90	Pr	5.53~10.20	7.27	6.49~9.41	8.42	
P	0.09~0.16	0.13	0.10~0.17	0.14	Nd	21.00~37.70	27.30	24.40~35.60	31.80	
K	2.13~2.64	2.34	2.10~3.30	2.82	Sm	3.97~7.01	5.22	4.60~6.83	6.19	
Ca	2.68~11.70	5.10	2.66~5.97	4.07	Eu	0.85~1.39	1.10	1.05~1.36	1.26	
Ti	0.41~0.91	0.61	0.58~0.91	0.78	Gd	3.47~6.15	4.66	4.26~6.04	5.53	
Mn	0.04~0.21	0.09	0.05~0.14	0.10	Tb	0.50~1.02	0.71	0.61~1.04	0.85	
TFe	3.16~5.03	4.24	3.70~6.82	5.73	Dy	2.78~6.69	4.03	3.45~5.43	4.82	
Fe	1.38~1.92	1.63	1.20~2.44	1.76	Ho	0.53~1.39	0.79	0.69~1.07	0.95	
LOI	2.90~13.80	6.27	4.67~10.30	7.47	Er	1.50~4.18	2.30	1.99~3.16	2.79	
微量元素 ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Sr	160.00~389.00	228.00	129.00~238.00	158.00	Tm	0.22~0.61	0.33	0.29~0.44	0.39
Sc	6.98~12.20	9.42	9.10~16.90	14.30	Yb	1.45~3.80	2.15	1.92~2.93	2.61	
Co	8.83~15.00	12.40	11.00~20.00	16.90	Lu	0.21~0.53	0.32	0.29~0.44	0.39	
Ni	19.60~34.00	27.90	26.10~52.20	42.40	Y	15.70~42.10	22.80	20.10~30.80	27.40	
Cu	6.31~21.10	13.30	11.10~45.50	29.60	Ru	0.11~0.50	0.22	0.06~0.67	0.19	
Zn	46.40~76.30	60.00	54.60~119.00	91.20	Rh	0.02~0.11	0.05	0.02~0.07	0.04	
Rb	74.90~106	90.30	82.60~155.00	124.00	铂族元素 Pd ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )	0.20~0.73	0.35	0.17~0.75	0.48	
Nb	7.16~14.10	9.68	9.15~15.60	13.10	Ir	0.01~0.16	0.05	0.03~0.82	0.09	
Ba	388.00~465.00	440.00	419.00~551.00	465.00	Pt	0.23~0.86	0.40	0.17~0.61	0.43	
Ta	0.57~1.64	0.86	0.77~1.25	1.06	Os	0.04~0.46	0.10	0.05~0.32	0.12	
Cl	3 003~8 157	5 326.00	223.00~8 761.00	4 515	—	—	—	—	—	
Zr	86.90~494.00	215.00	155.00~291.00	205.00	—	—	—	—	—	

注:数据由国家地质中心韩慧明负责测试。

表 3 主要地质赋存体中 Pt、Pd 含量和 Pt/Pd 比值分布

Table 3 Concentration of Pt and Pd and Pt/Pd ratio

Pt	Pd	Pt/Pd	地质体	研究区域	资料来源
0.40	0.40	—	陆壳		Wedepohl, 1995
2.30	0.20	11.50	洋壳		Taylor and McLennan, 1985
0.30	0.80	0.40	沉积物( $10\sim11 \text{ cm}$ )	Santa Barbara Basin, $34^\circ\text{N}, 120^\circ\text{W}$	Vernon et al., 1985
101.00	5.17	19.70	多金属结核	东太平洋 CC 区	何高文等, 2006
(0.40)	(0.50)	—	沉积物	中国大陆	
0.50	0.65	—	土壤	中国大陆	迟清华和鄢明才, 2006
0.59	0.66	—	大河口三角洲冲积物土壤	中国长江流域	
1.20	1.10	—	地壳		
0.45	0.43	—	上地壳	中国华北地台	鄢明才和迟清华, 1997
—	—	>1.00	不同时期岩浆岩		
9.93	6.80	1.46	峨眉山玄武岩		
16.60	10.20	1.64	水系沉积物	中国贵州西部	成杭新等, 2003
11.50	9.93	1.15	土壤		
26.00	41.60	0.63	黑色页岩	中国贵州北部下寒武统牛蹄塘组	易发成等, 2004
442.00	736.00	0.61	钼矿层		
18.00	50.50	0.36	镍矿层		
24.50	21.10	1.16	磷块岩(磷矿层)		

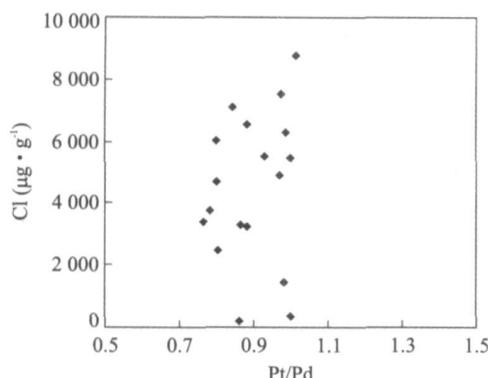
图 3  $\text{Pt}/\text{Pd} \leq 1$  区域沉积物中铂、钯和氯的相关性分析

Fig. 3 Relationship between Pt and Cl, Pd and Cl in the sediment of  $\text{Pt}/\text{Pd} \leq 1$

化学风化为主,物理风化作用强度和化学风化作用强度分别为  $0.29 \times 10^6 \text{ kg}/\text{km}^2 \cdot \text{year}$ 、 $104 \times 10^3 \text{ kg}/\text{km}^2 \cdot \text{year}$ (Li et al., 1984),强烈的表生活动以及土壤中含量丰富的有机质,有利于 Pt、Pd 的分离和再分配(Hattori and Cameron, 2004),从而使得流域内沉积物、土壤中  $\text{Pt} \leq \text{Pd}$ ,并由长江径流携带搬运进入长江口区域沉积(迟清华和鄢明才,2006)。

**2.2.3 沉积物中氯化物含量** 一般认为,氯化物浓度对 Pt 和 Pd 的活性影响很大,并且 Pt 比 Pd 具有较强抗淋滤能力(Turner et al., 2006).因此源区、搬运过程以及沉积区水体和沉积物中 Cl 含量都有可能造成沉积区沉积物中 Pt、Pd 含量的分异.从源区来看,相对于长江,黄河水体以高 Na、Cl 为特征(Hu et al., 1982);从沉积区来看,研究区域  $\text{Pt}/\text{Pd} \leq 1$  的沉积物 Cl 含量表现为平均值低,变化范围大的特点,而在  $\text{Pt}/\text{Pd} > 1$  的区域中,Cl 的变异系数小,平均值大,见表 2.

对沉积区沉积物中 Cl 含量和 Pt、Pd 的相关性研究发现,尽管随着沉积物中 Cl 含量的增加( $3000 \mu\text{g}/\text{g}$ 以上), $\text{Pt}/\text{Al}$ 、 $\text{Pd}/\text{Al}$  均显著下降, $\text{Pt}/\text{Al}$ 与 Cl、 $\text{Pd}/\text{Al}$  与 Cl 之间的相关系数  $R^2$  分别

为 0.51 和 0.42.但是,  $\text{Pt}/\text{Pd}$  比值和 Cl 含量基本不相关,见图 3,这表明在沉积区内,高浓度 Cl 造成的 Pt 和 Pd 之间的分馏现象并不显著.

**2.2.4 Pt、Pd 富集的粒度效应** 研究区域内粉砂和粘土的分布趋势比较一致,两者和砂呈互为消长的关系,见图 4. 相关性分析表明,Pt 和 Pd 均表现为和粉砂有较强的正相关性,和粘土呈弱的正相关性,而和砂呈较强的负相关性,这表明 Pt、Pd 在沉积过程中相对富集于细粒级沉积物中.

尽管 Pt、Pd 各自都表现为较强的粒度控制效应,但是采用 Pt/Pd 比值进行物源示踪在一定程度上消除了这种粒度效应,即 Pt、Pd 各自在向细粒级沉积物富集的过程中,没有表现出显著的分馏现象,因此 Pt/Pd 比值与粒度基本无相关性,见图 5.

### 2.3 Pt、Pd 分异区沉积物的元素组成差异

根据 Pt/Pd 比值进行不同源区物质沉积区划分后,发现两个沉积区内沉积物中元素(常量元素、微量元素,包括稀土元素)和风化程度都存在显著的差异,见表 2、图 6,并且这种差异和黄河流域、长江流域沉积物之间的差异存在一致性.

**2.3.1 常量元素**  $\text{Pt}/\text{Pd} > 1$  长江口以北区域沉积物中常量元素以富含 Na、Ca、Si 为特征,而  $\text{Pt}/\text{Pd} \leq 1$  的区域沉积物则富含 K、Fe、Mg、Al、Ti、Mn 等常量元素,并且沉积物中常量元素含量变异系数大,反映数据分布分散,这和长江流域源岩分布复杂应该有很大的关系.同时  $\text{Pt}/\text{Pd} \leq 1$  区域沉积物烧失量变化范围较小,但是均值较高,显示沉积物中有机物质含量丰富.

**2.3.2 微量元素** Sr、Zr、Hf 3 种元素在  $\text{Pt}/\text{Pd} > 1$  区域沉积物中的含量大于在  $\text{Pt}/\text{Pd} \leq 1$  区域,并且变化范围大.其余的 Sc、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Nb、Ba、Ta、Sn 等元素均表现为在  $\text{Pt}/\text{Pd} \leq 1$  区域高、在  $\text{Pt}/\text{Pd} > 1$  区域低的特点,并且这些元素含量在两个区域中的偏差很大.这与以往认为 Sc、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Nb、Ba、Ta、Sn 等元素在长江沉积物中富

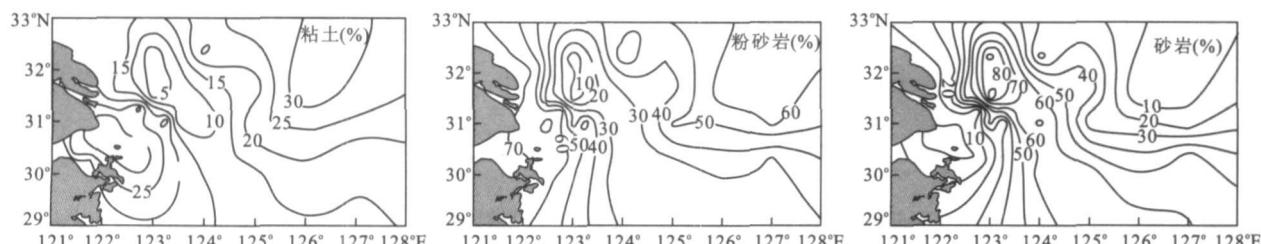


图 4 研究海域粘土、粉砂、砂的分布趋势

Fig. 4 Distribution of clay, silt and sand in the research area

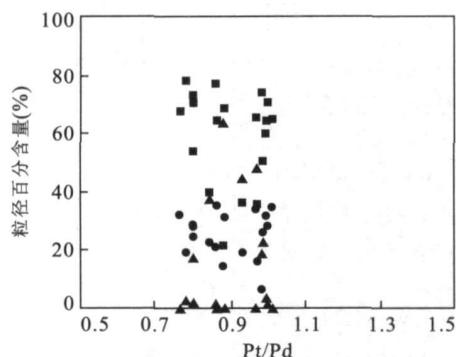


图 5 Pt/Pd 比值和粒度相关性分析(以 Pt/Pd $\leqslant 1$  的长江口区域为例)

Fig. 5 Relationship analysis between grain size and Pt/Pd ratio of Pt/Pd $\leqslant 1$

●表示粘土;■表示粉砂;▲表示砂

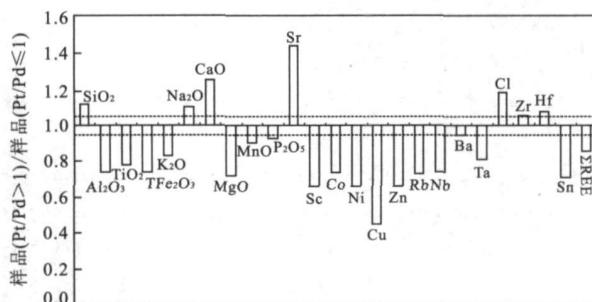


图 6 分区内各个元素的分配

Fig. 6 Allocation of different elements between two areas

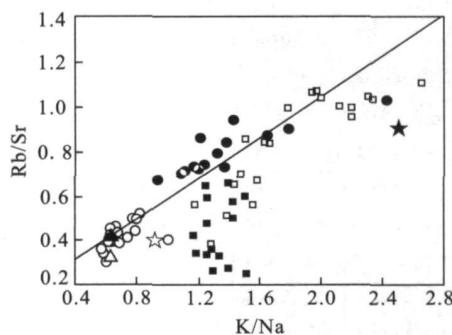


图 7 沉积物中 K/Na-Rb/Sr 图解

Fig. 7 Diagram of K/Na-Rb/Sr of sediments

□表示 Pt/Pd $\leqslant 1$  区域;■表示 Pt/Pd $>1$  区域;●表示长江沉积物;  
○表示黄河沉积物;▲表示黄土;★表示北美页岩平均;☆表示中国沉积物平均;底图来自 Yang et al. (2004)

集,并且含量变化大的研究结果是一致的.

**2.3.3 稀土元素** 镧系元素在沉积物中含量特征表现为 Pt/Pd 比值 $\leqslant 1$  的区域高于 Pt/Pd 比值 $>1$  的区域.但是两个区域间元素平均值之间的偏差与微量元素之间的偏差比较小,并且元素含量在北区

的变化范围大于南区的变化范围,这种差异也与微量元素在长江沉积物和黄河沉积物之间的分配差异是一致的(杨守业和李从先,1999).

#### 2.4 Pt、Pd 分区内沉积物风化程度差异

将研究区域沉积物与长江、黄河流域沉积物以及黄土进行 K/Na 与 Rb/Sr 摩尔数比值比较后发现(图 7),Pt/Pd $\leqslant 1$  沉积区内 K/Na-Rb/Sr 分布范围与长江流域沉积物基本一致,但 K/Na 比值较长江流域的略大;而 Pt/Pd $>1$  的沉积区内 Rb/Sr 范围基本与黄河流域沉积物一致,但是 K/Na 比值差异较大,这可能与沉积物优先吸附能大的钾离子有关,也表明陆源物质在沉积过程中元素之间进一步发生了一定程度的分异.两个分区在 K/Na-Rb/Sr 分布上有一定程度的混合,混合站位主要是位于不同水团的锋面附近.

### 3 结论

(1)研究区域内沉积物中铂族元素对中国大陆陆源风化物质有着显著的继承性.以 Pt/Pd=1 为界可以将研究区域划分为两类:一类以 Pt/Pd $\leqslant 1$  为特征,主要集中分布在长江口向东南方向范围,代表了长江径流携带的长江流域物质;另一类以 Pt/Pd $>1$  为特征,主要分布在长江口以北区域,代表了古黄河三角洲侵蚀物质在研究区域的扩散分布;(2)影响 Pt、Pd 分异的因素很多,源岩中 Pt、Pd 的分配显然是影响沉积物中 Pt/Pd 比值的重要因素,而沉积物在由径流输送进入本区之前所经历的不同类型和程度的风化作用,应该是导致沉积物出现明显 Pt、Pd 分异的关键因素,源区物质在搬运到沉积区的过程中,高浓度 Cl 含量造成的 Pt、Pd 分异效应不明显,而采用 Pt/Pd 元素比值研究区域物源示踪可以较好地消除由于粒度效应带来的影响;(3)采用 Pt/Pd 比值对研究区域进行不同物源分区后发现,分区中化学元素组成差异显著,Pt/Pd $\leqslant 1$  明显表现出长江沉积物的元素分布特征,而 Pt/Pd $>1$  区域沉积物中则表现为黄河沉积物特征.K/Na-Rb/Sr 图解表明陆源物质尤其是古黄河三角洲物质在侵蚀、搬运和再沉积过程中化学成分进一步发生了分异.

#### References

Amosse, J., Allibert, M., Fischer, W., et al., 1990. Experi-

- mental study of the solubility of platinum and iridium in basic silicate melts: implications for the differentiation of platinum-group elements during magmatic processes. *Chemical Geology*, 81(1):45—53.
- Barnes, S. J., Naldrett, A. J., Gorton, M. P., 1985. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chemical Geology*, 53:303—323.
- Chen, Z. H., Shi, X. F., Wang, X. Q., 2000. Distribution characteristics of carbonate as well as Ca, Sr and Ba in the surface sediments in the South Yellow Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 20(4):9—16 (in Chinese with English abstract).
- Cheng, H. X., Zhao, C. D., Zhuang, G. M., et al., 2003. Geochemical trace for anomaly source of Pt and Pd in Longchang area, western Guizhou Province, China. *Geochimica*, 32(2):193—200 (in Chinese with English abstract).
- Chi, Q. H., Yan, M. C., 2006. Platinum-group element abundances in crust, rocks and sediments. *Geochimica*, 35(5):461—471 (in Chinese with English abstract).
- Chih, C. S., Chih, A. H., 2002.  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{239,240}\text{Pu}$  in East China Sea sediments: Urces, pathways and budgets of sediments and radionuclides. *Marine Geology*, 183:163—178.
- Hattori, K. H., Cameron, E. M., 2004. Using the high mobility of palladium in surface media in exploration for platinum group element deposits: Evidence from the Lac des Iles region, northwestern Ontario. *Economic Geology*, 99:157—171.
- He, G. W., Sun, X. M., Yang, S. X., et al., 2006. Platinum group elements (PGE) geochemistry of polymetallic nodules in CC zone, East Pacific Ocean. *Mineral Deposits*, 25(4):164—174 (in Chinese with English abstract).
- Hu, M. H., Stallard, R. F., Edmond, J. M., 1982. Major ion chemistry of some large Chinese rivers. *Nature*, 298:550—553.
- Hu, M. Y., He, H. L., 2005. Determination of platinum-group elements in the geological standard reference materials by isotope Dilution-ICP MS. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 26(Suppl.):9—10 (in Chinese with English abstract).
- Jarvis, K. E., Parry, S. J., Piper, J. M., 2001. Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium, and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. *Environmental Science & Technology*, 35:1031—1036.
- Jiang, S. Y., Jing, H. Y., Hong, F. L., et al., 2007. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in Lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254(1—2):217—228.
- Lan, X. H., Zhang, X. H., Zhang, Z. X., 2005. Material sources and transportation of sediments in the southern Yellow Sea. *Transaction of Oceanology and Limnology*, 4:53—60 (in Chinese with English abstract).
- Lan, X. H., Wang, H. X., Zhang, Z. X., et al., 2006. Distributions of rare earth elements and provenance relations in the surface sediments of the South Yellow Sea. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 24(6):745—749 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y. H., Teraoka, H., Young, T. S., et al., 1984. The elemental composition of suspended particles from the Yellow and Yangtze rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48:1561—1564.
- Liu, Y. J., Cao, L. M., Li, Z. L., et al., 1984. Elemental Geochemistry. Science Press, Beijing, 343—359 (in Chinese).
- Lustig, S., Zang, S., Michalke, B., et al., 1996. Transformation behaviour of different platinum compounds in a clay-like humic soil: Speciation investigations. *The Science of the Total Environment*, 188:195—204.
- Maier, W. D., 2005. Platinum-group element (PGE) deposits and occurrences: Mineralization styles, genetic concepts, and exploration criteria. *Journal of African Sciences*, 41:165—191.
- McManus, J., 1988. Grain size determination and interpretation. In: *Techniques in Sedimentology*, Blackwell Scientific Press, Oxford, 63—85.
- Pu, Y. X., Huang, W. G., Xu, J. P., 2002. The spreading direction change of the Changjiang River diluted water in 7—10 days. *Donghai Marine Science*, 20(2):1—5 (in Chinese with English abstract).
- Rie, S. H., Toru, F. J. K., Eriko, I., et al., 2007. Platinum group element anomalies and bioevents in the Triassic—Jurassic deep-sea sediments of Panthalassa. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 244:391—406.
- Shen, S. X., Chen, L. R., Gao, L., et al., 1993. Discovery of holocene cyclonic eddy sediment and pathway sediment in the southern yellow sea. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 24(6):563—570 (in Chinese with English abstract).
- Suna, S. S., Wallace, D. A., Hoatson, D. M., et al., 1991. Use of geochemistry as a guide to platinum group element potentials of mafic-ultramafic rocks: Examples from the west Pilbara block and Halls Creek mobile

- zone, western Australia. *Precambrian Research*, 50(1—2), 1—35.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell Scientific Press, Oxford, 1—312.
- Turner, A., 2007. Particle-water interactions of platinum group elements under estuarine condition. *Marine Chemistry*, 103, 103—111.
- Turner, A., Crussell, M. C., Millward, G. E., et al., 2006. Adsorption kinetics of the platinum group elements in river water. *Environmental Science & Technology*, 40, 1524—1531.
- Vernon, F. H., Martha, S., Minoru, K., et al., 1985. Platinum and the platinum anomaly in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letter*, 72, 158—162.
- Vos, D., Edwards, J., McDonald, I., et al., 2002. A baseline survey of the distribution and origin of platinum group elements in contemporary fluvial sediments of the Kentish Stour, England. *Applied Geochemistry*, 17, 1115—1121.
- Wang, K. S., Shi, X. F., Wang, G. Q., 2006. A preliminary study on the sediment color reflectance in the southern Yellow Sea shelf area. *Advances in Marine Science*, 24(1), 30—38 (in Chinese with English abstract).
- Wedepohl, K. H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(7), 1217—1232.
- Wei, C., Morrison, G. M., 1994. Platinum in road dusts and urban river sediments. *The Science of the Total Environment*, 146(47), 169—174.
- Whiteley, J. D., Murray, F., 2003. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, western Australia. *The Science of the Total Environment*, 317, 121—135.
- Xia, Q. L., Zhao, P. D., Chen, Y. Q., et al., 2008. Ni-Mo-V-PGE mineralization in the lower cambrian black shale series from the Deze area, Yunnan Province, Southwest China. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 33(1), 67—73 (in Chinese with English abstract).
- Yan, M. C., Chi, Q. H., 1997. The chemical composition of crust and rock in eastern China. Science Press, Beijing, 257—260 (in Chinese).
- Yang, S. Y., Li, C. X., 1999. REE geochemistry and tracing application in the Yangtze River and the Yellow River sediments. *Geochimica*, 28(4), 374—380 (in Chinese with English abstract).
- Yang, S. Y., Jung, H. S., Li, C. X., 2004. Two unique weathering regimes in the Changjiang and Huanghe drainage basins: Geochemical evidence from river sediments. *Sedimentary Geology*, 164, 19—34.
- Yang, Y. L., Liu, Z. X., Shen, C. D., et al., 2007. Be isotopes in surface sediments from the southern Yellow Sea, the East China Sea continental shelf and in a sediment core from the northern Okinawa trough. *Quaternary Sciences*, 27(4), 529—538 (in Chinese with English abstract).
- Yi, F. C., Yang, J., Hou, L. J., et al., 2004. Origin and geochemistry of platinum group elements of Lower Cambrian black shale series in northern Guizhou. *Chinese Journal of Geology*, 39(3), 367—374 (in Chinese with English abstract).
- Yin, X. Z., Liu, W. Z., Lan, X. H., et al., 2007. Detrital minerals and geochemistry of the surface soft sediments and their provenance, South Yellow Sea, China. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 37(3), 491—499 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J., 1999. Heavy metal compositions of suspended sediments in the Changjiang (Yangtze River) estuary: Significance of riverine transport to the ocean. *Continental Shelf Research*, 19, 1521—1543.
- Zhang, J., Huang, W. W., Letolle, R., et al., 1995. Major element chemistry of the Huanghe (Yellow River), China—weathering processes and chemical fluxes. *Journal of Hydrology*, 168, 173—203.
- Zhang, J., Zhang, F. Y., Zhang, W. Y., et al., 2006. The characteristics of surface sediment types and distributions in the sea area between Shandong and Jiangsu provinces. *Journal of Marine Science*, 24(3), 41—51 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, W. B., Wei, J. W., Shi, X. F., 2006. Application of thermoluminescence to the study on surface sediments from the southern Yellow Sea and the East China Sea. *Advances in Marine Science*, 24(2), 181—187 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, C., Pan, J. M., Lu, B., et al., 2005. Compositional feature of n-alkanes in modern sediment from the Changjiang estuary and adjacent area and its implication to transport and distribution of organic carbon. *Acta Oceanologica Sinica*, 27(4), 59—67 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, G. H., Brooks, J. M., 1989. Studying on source of organic sediment in the Changjiang estuary and adjacent continental shelf by three dimensional total scanning fluorescence. *Acta Sedimentologica Sinica*, 7(1), 117—125 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 陈志华,石学法,王相芹,2000.南黄海表层沉积物碳酸盐及Ca、Sr、Ba分布特征.海洋地质与第四纪地质,20(4):9—16.
- 成杭新,赵传冬,庄广民,等,2003.贵州西部龙场地区水系沉积物Pt、Pd异常源地球化学示踪的初步研究.地球化学,32(2):193—200.
- 迟清华,鄢明才,2006.铂族元素在地壳、岩石和沉积物中的分布.地球化学,35(5):461—471.
- 何高文,孙晓明,杨胜雄,等,2006.东太平洋CC区多金属核铂族元素(PGE)地球化学及其意义.矿床地质,25(4):164—174.
- 胡明月,何红蓼,2005.同位素稀释—ICPMS法测定地质标准物质中铂族元素.质谱学报,26(增刊):9—10.
- 蓝先洪,张训华,张志珣,2005.南黄海沉积物的物质来源及运移研究.海洋湖沼通报,4:53—60.
- 蓝先洪,王红霞,张志珣,等,2006.南黄海表层沉积物稀土元素分布与物源关系.中国稀土学报,24(6):745—749.
- 刘英俊,曹励明,李兆麟,等,1984.元素地球化学.北京:科学出版社,343—359.
- 浦泳修,黄伟良,许建平,2002.长江冲淡水扩展方向的周、旬时段变化.东海海洋,20(2):1—5.
- 申顺喜,陈丽蓉,高良,等,1993.南黄海冷涡沉积和通道沉积的发现.海洋与湖沼,24(6):563—570.
- 王昆山,石学法,王国庆,2006.南黄海陆架沉积物颜色反射率的初步研究.海洋科学进展,24(1):30—38.
- 夏庆霖,赵鹏大,陈永清,等,2008.云南德泽下寒武统黑色岩系中Ni-Mo-V-PGE多金属矿化.地球科学——中国地质大学学报,33(1):67—73.
- 杨守业,李从先,1999.长江与黄河沉积物REE地球化学及示踪作用.地球化学,28(4):374—380.
- 杨永亮,刘振夏,沈承德,等,2007.南黄海、东海陆架及冲绳海槽北部沉积物的<sup>10</sup>Be和<sup>9</sup>Be记录.第四纪研究,27(4):529—538.
- 鄢明才,迟清华,1997.中国东部地壳与岩石的化学组成.北京:科学出版社,257—260.
- 易发成,杨剑,侯兰杰,等,2004.黔北黑色岩系的铂族元素地球化学特征及成因探讨.地质科学,39(3):367—374.
- 尹秀珍,刘万洙,蓝先洪,等,2007.南黄海表层沉积物的碎屑矿物地球化学特征及物源分析.吉林大学学报(地球科学版),37(3):491—499.
- 张杰,张富元,章伟艳,等,2006.苏鲁交界海域表层沉积物类型和分布特征.海洋学研究,24(3):41—51.
- 张伟滨,魏建伟,石学法,2006.热释光在南黄海、东海表层沉积物研究中的应用.海洋科学进展,24(2):181—187.
- 朱纯,潘建明,卢冰,等,2005.长江口及邻近海域现代沉积物中正构烷烃分子组合特征及其对有机碳运移分布的指示.海洋学报,27(4):59—67.
- 朱桂海,Brooks,J.M.,1989.三维全扫描荧光法探讨长江口邻近陆架有机沉积物来源.沉积学报,7(1):117—125.