

黄土不同粒级稀土元素分布特征及其制约因素*

李洋 李徐生[†] 韩志勇 陈英勇 苑晓康

(南京大学地理与海洋科学学院, 南京 210023)

摘要 对宁镇地区下蜀黄土和北方黄土高原黄土进行系统的分粒级稀土元素(REE)地球化学特征对比研究, 结果表明: (1) 无论是北方黄土还是下蜀黄土, REE分布均存在明显的粒级效应: 北方黄土的REE主要在细粒端($<4\ \mu\text{m}$)富集, 粗粒端($>64\ \mu\text{m}$)富集不明显; 下蜀黄土在细粒端($<4\ \mu\text{m}$)和粗粒端($>64\ \mu\text{m}$)均呈明显的REE富集特征, 且粗粒端的富集更加显著; (2) 北方黄土和下蜀黄土在细粒端($<4\ \mu\text{m}$)的REE富集主要由风化成壤作用所控制, 细粒组分中富集重稀土(HREE)的特征可能与Fe-Mn氧化物对HREE的专性吸附作用有关; (3) 下蜀黄土在粗粒端($>64\ \mu\text{m}$)则主要以富集轻稀土(LREE)为主, 这可能与下蜀黄土母质来源中多近源的区域性特征矿物(榴石等副矿物)有关, 揭示下蜀黄土中的粗颗粒物质可能主要来源于近距离搬运。 $>64\ \mu\text{m}$ 可能是凸显下蜀黄土和北方黄土REE差异的敏感粒级, 该粒级中LREE富集与否是区别两者的有效标志, 这为REE应用于黄土的物源示踪研究提供了新途径。

关键词 稀土元素; 粒级; 北方黄土; 下蜀黄土

中图分类号 P595 **文献标识码** A

一般认为物源是控制沉积物中稀土元素(Rare earth element, REE)组成最主要的因素, 因为REE主要以颗粒态搬运沉积, 在风化、搬运、沉积及成岩过程中REE组成变化较小, 其携带的物源区源岩信息一般不会丢失, 因而可用REE作为一种重要的物源示踪物^[1]。进一步的研究发现, 在沉积物不同粒级组分中往往具有不同的REE分布与组成特征, 即沉积物的REE地球化学存在“粒级效应”问题^[2-5]。REE分布在不同粒级组分中的差异性增加了REE示踪的复杂性, 影响了利用全岩样品REE特征作为物源示踪指标的可靠性。

下蜀黄土在长江中下游地区广泛发育, 其中以宁镇地区最为著名。下蜀黄土的母质来源问题受到越来越多的关注^[6-8], 关注的焦点就在于下蜀黄土

与北方黄土之间是否存在相同的物源。稀土元素作为重要的示踪剂在下蜀黄土物源研究中也具有重要的借鉴和指示意义。已有一些关于下蜀黄土和北方黄土REE地球化学方面的研究报道, 但基本上均限于全岩样品REE的研究。之前曾有初步的下蜀黄土分粒级REE研究的简报^[9], 但仅划分了3个粒组, 同时也缺乏与北方同期黄土分粒级REE的比较研究。总体而言, 目前对于黄土中不同粒级REE的地球化学特征了解还非常有限, 粒级效应的制约因素以及对黄土母质物源示踪的影响和意义也尚不清晰。据此, 本文拟对下蜀黄土和北方黄土高原黄土进行系统的分粒级处理和REE测试, 了解黄土不同粒级REE分布特征及其制约因素, 探讨分粒级REE对下蜀黄土可能具有的示踪意义。

* 国家自然科学基金项目(41571188, 40971004, 40771023)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41571188, 40971004, 40771023)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: lixusheng@nju.edu.cn

作者简介: 李洋(1990—), 女, 河南西平人, 硕士研究生, 主要从事地表过程与环境演变研究。E-mail: leeyoungnj@163.com

收稿日期: 2015-12-08; 收到修改稿日期: 2016-03-24; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2016-04-01

1 材料与方法

1.1 供试样品

下蜀黄土样品分别采自镇江的大港剖面 (DG) 和南京的兰花塘剖面 (LHT), 北方黄土样品采自甘肃灵台剖面 (LT)。分别对3个剖面中的L1黄土层和S1古土层进行采样, 共获得6份初始样品。其中, 灵台剖面样品编号分别为LT-L1和LT-S1, 镇江大港剖面样品编号分别为DG-L1和DG-S1, 南京兰花塘剖面样品编号分别为LHT-L1和LHT-S1。

1.2 样品处理与分析

每份样品各取原始散样约1kg, 充分搅拌均匀后取其中各约200g样品供本次研究。首先将6份样品自然风干, 各保留5~10g原样后, 加入蒸馏水浸泡2d, 并用超声波振荡使样品充分分散。然后采取沉降法按Stoke's静水沉降原理^[10]分别提取<4 μm 、4~8 μm 、8~16 μm 、16~32 μm 、32~64 μm 和>64 μm 共6个粒级组份的沉积物, 共得到36个分粒级沉积样品。对提取的分粒级样品分别采用激光粒度分析仪进行检测, 实测粒级结果与所提取粒级吻合良好, 粒径提取效果符合实验要求。随后在40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中将提取的样品低温烘干备用。

将包括6个全岩样在内的42个待测样品置于玛瑙研钵中磨至200目, 样品制备采用酸溶法, 具体分析方法参见文献[11]。制备好的样品在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室采用等离子质谱法(ICP-MS)测量稀土元素, 仪器为Finnigan MAT Element 2型高分辨电感耦合等离子质谱仪, 所测结果经标样(GSR-1和GSR-3)控

制, 相对标准偏差的绝对值均小于10%, 且绝大多数在5%以内。

2 结 果

2.1 REE含量

测试结果见表1。无论是下蜀黄土还是北方黄土, ΣREE 和单个稀土元素的含量在不同粒级之间均存在明显的差异, 说明粒级效应确实存在, 且呈现出一定的规律性。具体而言, 北方灵台剖面两组样品的 ΣREE 值随粒级变化在106.4~162.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ 之间, 变幅为56.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ 。 ΣREE 在细粒组(<4 μm 和4~8 μm)含量较高, 尤以<4 μm 粒级含量最高, 表明 ΣREE 在细粒端富集。随着粒级的增粗, 8~16 μm 、16~32 μm 和32~64 μm 粒级的 ΣREE 变化不大, 含量较稳定(图1), 在粗粒端(>64 μm 粒级)有微微上升趋势, 但变化不显著, 表明粗粒端的REE富集不明显。下蜀黄土4组样品不同粒级的 ΣREE 值变化于116.9~222.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ 之间, 变幅达105.2 $\mu\text{g g}^{-1}$, 明显较北方黄土变幅增大。下蜀黄土 ΣREE 随粒级变化的分布规律与北方黄土既有相似也存在差异: 下蜀黄土 ΣREE 分别在细粒端(<4 μm)和粗粒端(>64 μm)出现高值, 富集明显, 而且在粗粒端的富集较细粒端更加显著(图1)。

2.2 REE配分模式

黄土粉尘来源于上陆壳风化产物, 首先以上陆壳(upper continental crust, UCC)平均组成为标准值, 将REE测试结果进行UCC标准化处理, 得到各粒级黄土样品的稀土元素配分曲线(图2)。4~8 μm 、8~16 μm 、16~32 μm 以及32~64 μm 这

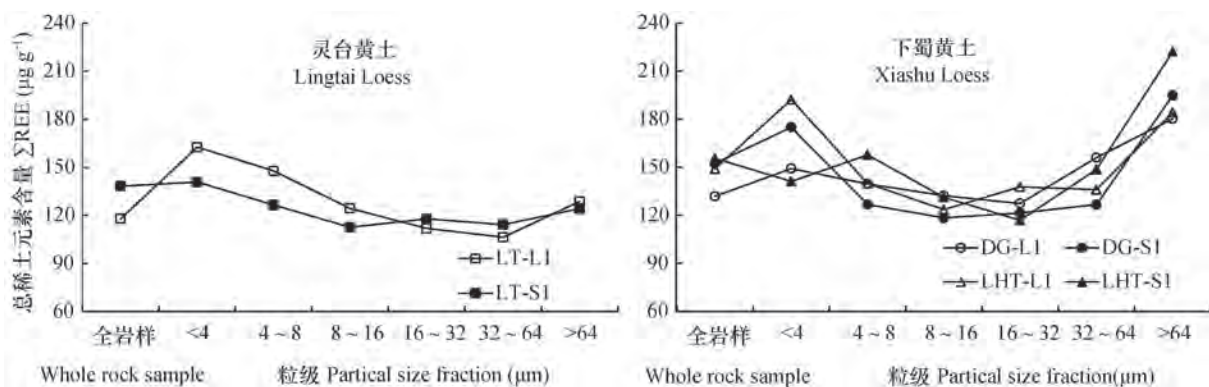


图1 总REE含量(ΣREE)在不同粒级中的分布

Fig. 1 ΣREE content in different particle size fraction of loess

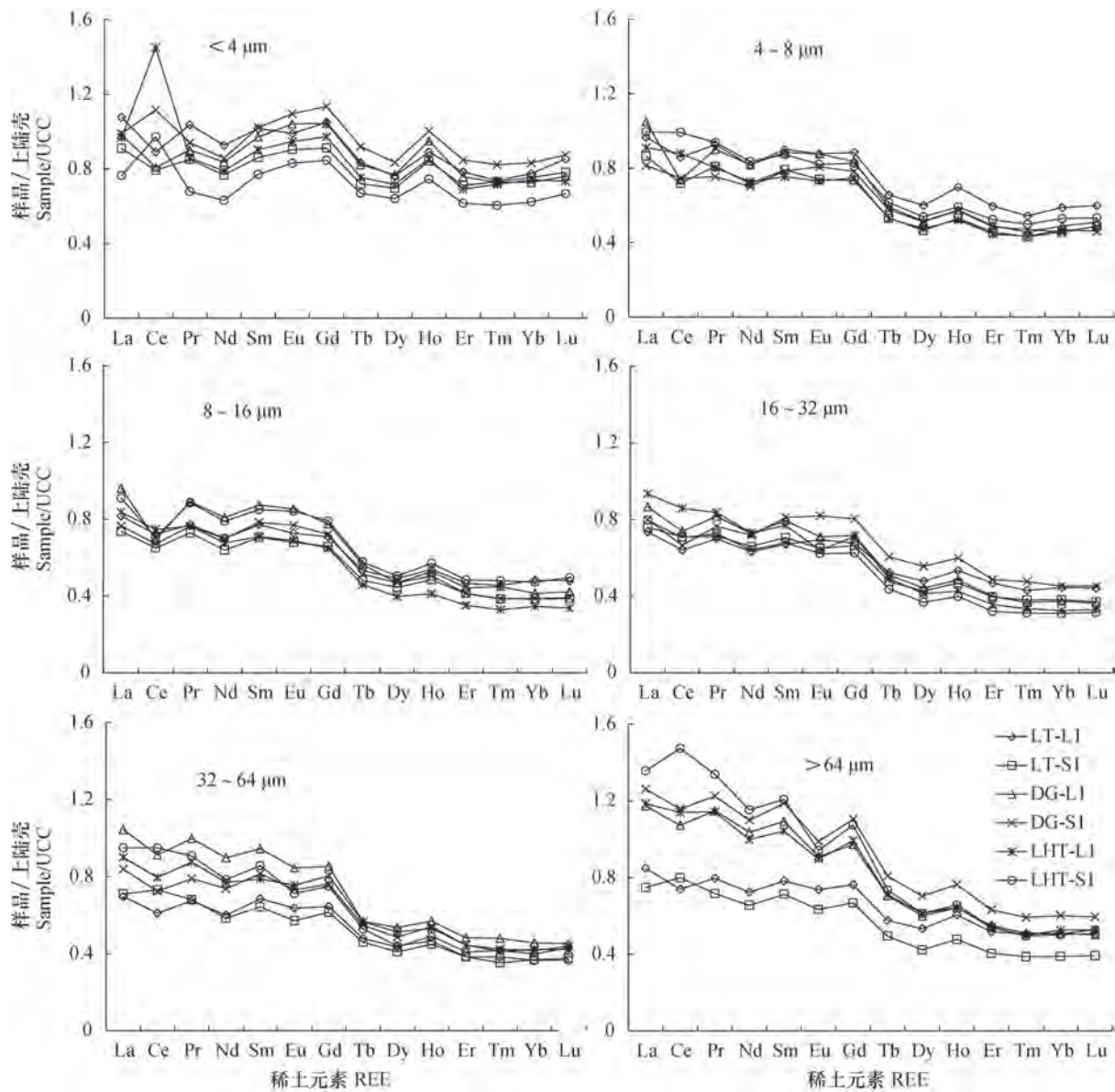


图2 上陆壳 (UCC) 标准化后不同粒级黄土的稀土元素配分模式

Fig. 2 REE content distribution patterns in normalized UCC relative to particle size fraction of loess

4个粒级的REE配分模式基本一致, 均呈轻稀土 (LREE) 相对富集的负斜率右倾模式, 且北方黄土和下蜀黄土之间、不同的剖面之间均未出现明显的分异现象。而 $< 4\mu\text{m}$ 和 $> 64\mu\text{m}$ 这两个粒级有所不同, $< 4\mu\text{m}$ 粒级的配分曲线最为平坦, 显示其重稀土 (HREE) 部分较其他粒级更为富集, 轻、重稀土之间的分馏程度最低; 而 $> 64\mu\text{m}$ 粒级的配分曲线则显示, 下蜀黄土与北方黄土之间出现明显的分异, 北方黄土的配分曲线与前述的4个粒级基本相似, 但下蜀黄土在轻稀土元素部分的斜率绝对值明显增大, 显示轻稀土元素明显富集。

考虑到各样品的全岩样稀土元素背景值存在差异, 对各样品的稀土元素含量进行全岩样标准化处理, 并按不同的剖面绘制稀土元素配分曲线, 结果见图3。相对于全岩样测试结果, 北方黄土除 $< 4\mu\text{m}$ 这个粒级外, 其余各粒级的变化曲线呈大体平行的分布趋势, 而 $< 4\mu\text{m}$ 的曲线在轻稀土段 (La-Eu) 近于平直, 而在重稀土段 (Gd-Lu) 斜向上扬, 明显高于其他粒级和全岩样含量 (图3), 表明北方黄土REE在细粒端 ($< 4\mu\text{m}$) 的富集主要体现在重稀土 (HREE) 的富集上。下蜀黄土 $< 4\mu\text{m}$ 曲线与 $> 64 \mu\text{m}$ 曲线呈X形反相交叉, 表

表1 分粒级REE含量值

剖面 Sections	样品 Samples	粒级 Particle size fraction (μm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
北方 黄土 Loess in Loess Plateau	LT-L1	<4	34.45	64.98	8.19	30.60	5.79	1.23	5.47	0.71	4.42	0.93	2.66	0.37	2.40	0.41
		4~8	30.90	62.62	7.32	26.94	5.13	1.09	4.61	0.56	3.48	0.73	2.02	0.27	1.82	0.29
		8~16	26.12	52.61	6.09	23.13	4.39	0.90	3.69	0.45	2.85	0.56	1.59	0.23	1.49	0.23
		16~32	23.49	46.69	5.52	20.83	3.82	0.86	3.51	0.44	2.77	0.55	1.59	0.21	1.38	0.21
		32~64	22.27	44.52	5.33	19.77	3.90	0.79	3.36	0.41	2.52	0.51	1.39	0.21	1.24	0.21
		>64	27.17	54.01	6.29	23.90	4.46	0.91	3.97	0.49	3.09	0.63	1.76	0.25	1.57	0.25
		全岩样Whole rock sample	24.97	48.12	5.82	22.03	4.30	0.88	3.90	0.49	2.96	0.62	1.72	0.24	1.61	0.25
LT-S1		<4	29.11	57.84	6.72	25.32	4.91	1.12	4.75	0.61	4.04	0.88	2.42	0.37	2.34	0.38
		4~8	27.65	52.44	6.39	23.64	4.51	0.92	3.82	0.45	2.70	0.55	1.55	0.22	1.41	0.23
		8~16	23.57	47.41	5.76	21.11	4.02	0.84	3.43	0.41	2.58	0.50	1.40	0.19	1.19	0.19
		16~32	24.26	51.67	5.63	21.74	4.02	0.81	3.45	0.40	2.47	0.49	1.34	0.19	1.18	0.18
		32~64	22.69	53.37	5.37	19.28	3.66	0.71	3.20	0.39	2.37	0.47	1.30	0.18	1.14	0.18
		>64	23.95	58.37	5.67	21.61	4.06	0.79	3.48	0.42	2.45	0.50	1.38	0.19	1.20	0.19
		全岩样Whole rock sample	28.60	57.54	6.77	25.81	4.99	1.06	4.40	0.55	3.46	0.72	2.04	0.29	1.79	0.29
DG-L1		<4	31.47	59.00	7.12	27.60	5.53	1.29	5.44	0.70	4.46	0.99	2.58	0.36	2.25	0.37
		4~8	33.58	53.72	7.12	27.01	5.04	1.09	4.35	0.50	2.99	0.60	1.67	0.23	1.52	0.24
		8~16	30.77	50.70	7.04	26.67	4.98	1.06	4.04	0.48	2.71	0.55	1.51	0.22	1.28	0.20
		16~32	27.69	53.82	6.44	23.94	4.52	0.88	3.73	0.43	2.56	0.50	1.36	0.18	1.16	0.17
		32~64	33.39	66.55	7.88	29.61	5.38	1.05	4.44	0.48	3.11	0.59	1.64	0.24	1.41	0.22
		>64	37.57	78.33	9.08	34.20	6.23	1.13	5.06	0.60	3.48	0.67	1.87	0.25	1.58	0.24
		全岩样Whole rock sample	28.28	54.70	6.45	24.43	4.64	1.02	4.32	0.52	3.12	0.63	1.70	0.24	1.53	0.24

<http://pedologica.issas.ac.cn>

续表

剖面 Sections	样品 Samples	粒度 Particle size fraction (μm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
下蜀 黄土 Xiashu Loess		<4	31.68	81.50	7.42	28.29	5.82	1.36	5.91	0.78	4.84	1.04	2.88	0.41	2.58	0.42
		4~8	26.06	54.39	5.96	23.15	4.47	1.00	4.07	0.49	2.97	0.59	1.64	0.24	1.42	0.23
		8~16	24.49	48.97	6.03	23.08	4.46	0.95	3.75	0.44	2.72	0.52	1.40	0.19	1.20	0.19
		16~32	25.53	48.52	6.03	23.67	4.61	1.01	4.18	0.51	3.22	0.62	1.65	0.24	1.40	0.22
DG-S1		32~64	26.85	52.78	6.23	24.31	4.64	0.91	3.96	0.47	2.82	0.56	1.51	0.21	1.29	0.21
		>64	40.37	84.57	9.68	36.29	6.77	1.23	5.76	0.69	4.08	0.79	2.15	0.30	1.87	0.29
	全岩样 Whole rock sample		31.62	65.59	7.26	27.68	5.36	1.12	4.74	0.57	3.58	0.68	1.93	0.26	1.66	0.27
LHT-L1		<4	31.00	105.93	6.77	26.08	5.15	1.17	5.07	0.64	4.16	0.89	2.35	0.36	2.30	0.35
		4~8	29.11	64.11	6.33	24.00	4.30	0.91	3.89	0.45	2.75	0.54	1.51	0.22	1.45	0.22
		8~16	26.77	54.46	6.03	22.31	4.04	0.85	3.38	0.39	2.30	0.43	1.19	0.16	1.07	0.16
		16~32	29.85	62.56	6.59	24.05	4.38	0.79	3.70	0.42	2.39	0.44	1.21	0.17	1.00	0.16
		32~64	28.79	58.01	6.91	25.41	4.49	0.94	4.19	0.48	2.97	0.55	1.51	0.21	1.31	0.20
		>64	37.92	83.23	9.03	32.93	5.94	1.11	5.17	0.60	3.56	0.67	1.83	0.25	1.63	0.25
	全岩样 Whole rock sample		31.22	63.04	7.20	27.46	5.22	1.09	4.72	0.57	3.55	0.70	1.89	0.28	1.78	0.28
LHT--S1		<4	24.47	70.96	5.36	20.84	4.40	1.03	4.41	0.57	3.72	0.78	2.10	0.30	1.93	0.32
		4~8	31.83	72.40	7.40	27.59	4.97	1.02	4.30	0.52	3.12	0.61	1.78	0.25	1.64	0.26
		8~16	29.11	51.46	7.00	26.06	4.84	1.04	4.12	0.49	2.92	0.59	1.64	0.24	1.46	0.24
		16~32	25.45	51.46	5.73	21.13	3.87	0.77	3.25	0.37	2.13	0.41	1.09	0.16	0.96	0.15
		32~64	30.37	69.22	7.16	25.88	4.88	0.88	3.91	0.45	2.55	0.48	1.30	0.19	1.13	0.18
		>64	43.41	107.65	10.5	38.07	6.88	1.17	5.60	0.62	3.56	0.68	1.84	0.25	1.56	0.24
	全岩样 Whole rock sample		32.19	66.15	7.62	28.80	5.60	1.15	4.87	0.59	3.63	0.73	1.92	0.27	1.71	0.27

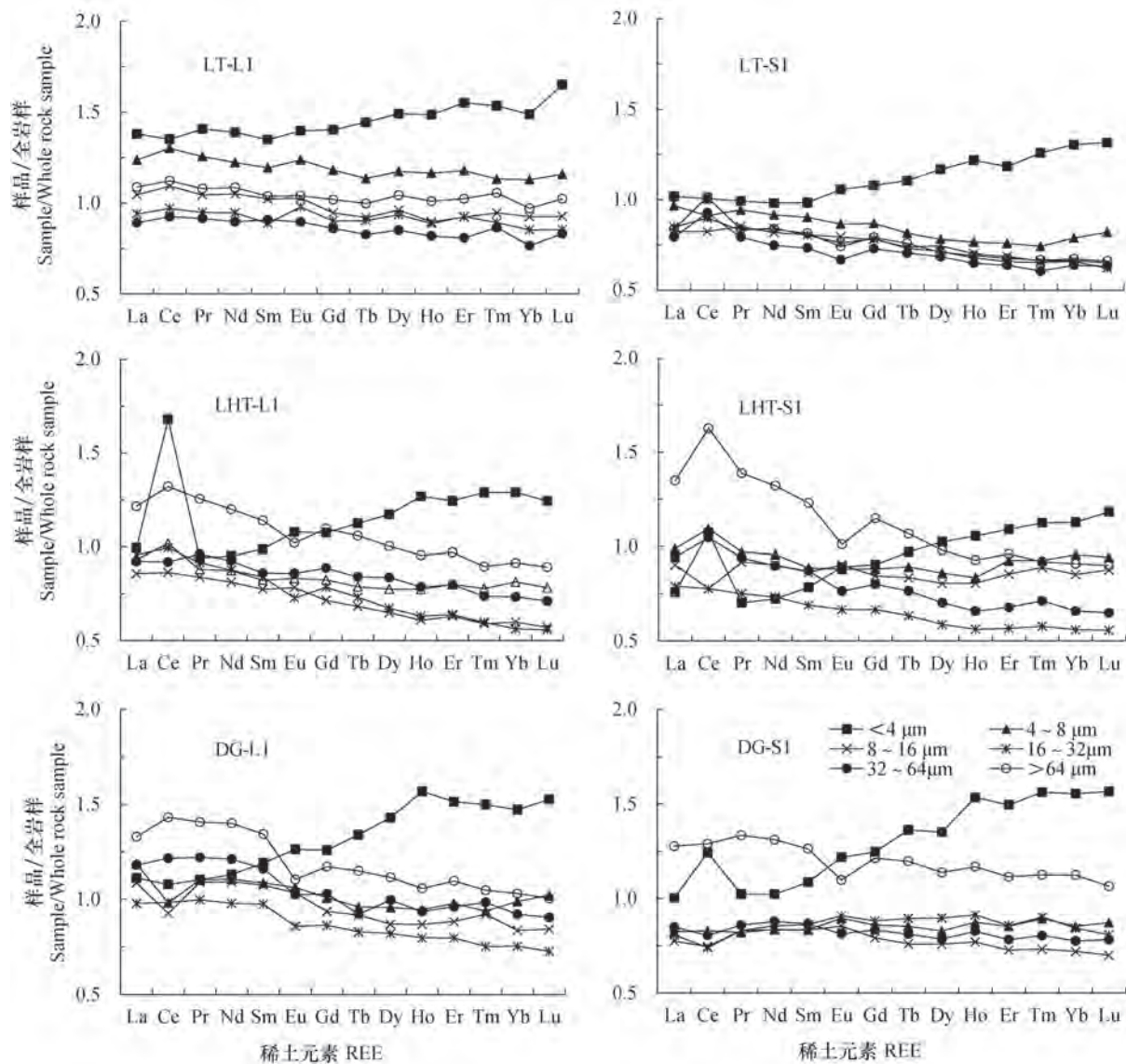


图3 全岩样标准化后不同剖面黄土稀土元素含量随粒级变化曲线

Fig. 3 REE content distribution pattern of a standardized whole rock loess sample relative to particle size fraction

明下蜀黄土在细粒端 ($<4\ \mu\text{m}$) 同样体现为重稀土 (HREE) 富集, 而在粗粒端 ($>64\ \mu\text{m}$) 则主要表现为轻稀土 (LREE) 富集。值得注意的是, 无论是北方黄土还是下蜀黄土, 黄土层与古土壤层之间在不同粒径中的分布特征整体上是一致的。

2.3 REE特征参数

各样品REE特征参数随粒级的变化见图4。 δEu 和 δCe 分别表征Eu异常和Ce异常。全部样品的 δEu 值变化于0.57~0.72之间, 与以往黄土研究结果大致相当^[12], 不同粒级间 δEu 值变化不大, 北方黄土和下蜀黄土的 δEu 差别也不大, 均呈Eu中等负异常。 δCe 值在大多数粒级中差异不

大, 比较稳定, 而在 $<4\ \mu\text{m}$ 的粒级中差异较明显 (0.87~1.76)。其中, 北方黄土 δCe 为弱的Ce负异常, 而下蜀黄土则显示出明显的Ce正异常特征。

LREE/HREE和 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 这两个参数均是用来表示轻、重稀土之间的分馏, 而 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 值则分别表示沉积物中轻稀土内部和重稀土内部的分馏程度。图4显示, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值无论是下蜀黄土与北方黄土之间, 还是不同粒级之间差异均不明显, 表明轻稀土内部未发生明显的分馏, 粒级差异对于轻稀土内部的分馏影响也不大。其余3个指标——LREE/HREE、 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 的变化则指示, 北方黄土与下蜀黄土由

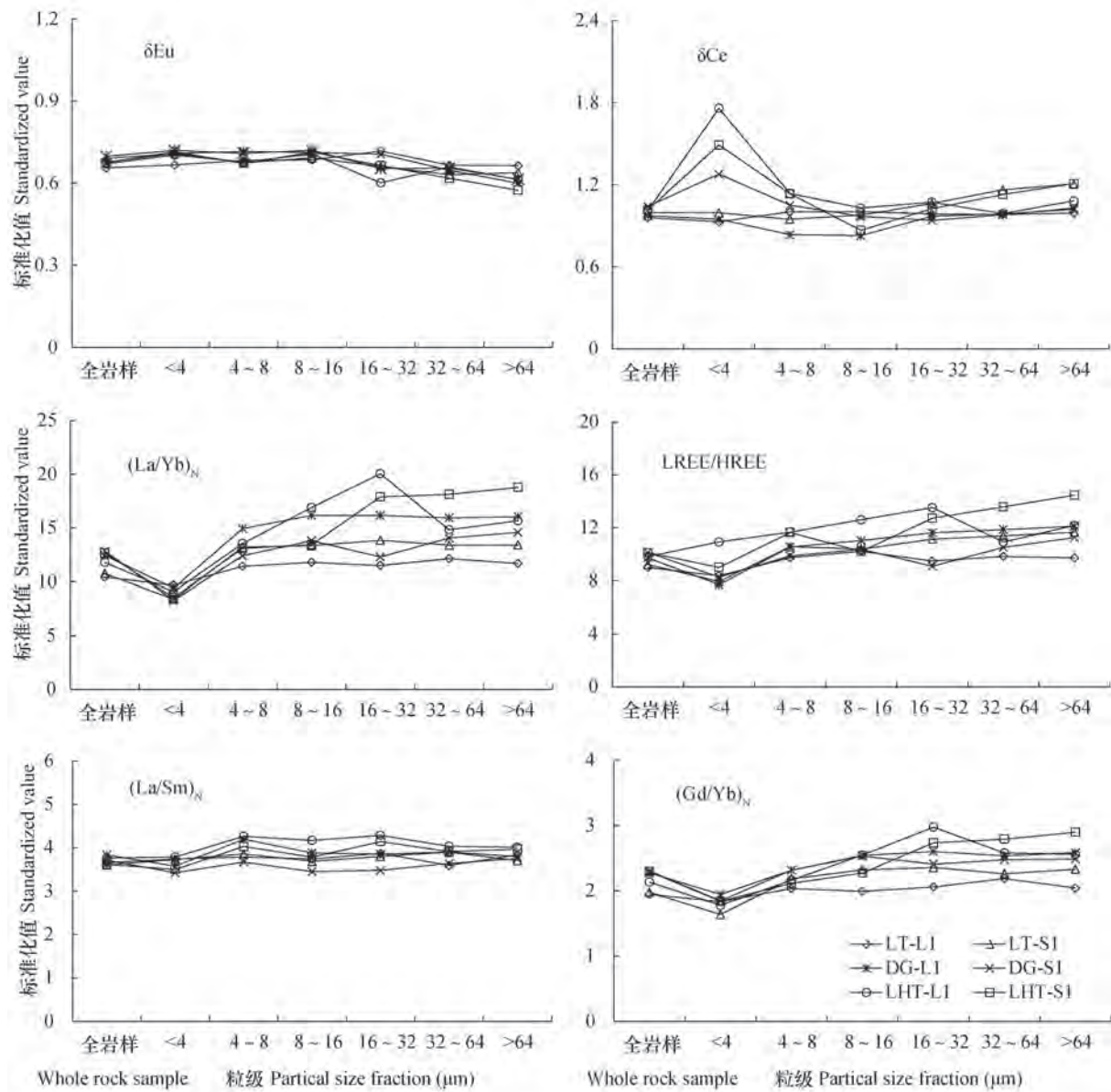


图4 REE特征参数随粒级变化分布图

Fig. 4 Distribution pattern of REE characteristic parameters relative to particle-size fraction of loess

细到粗, 无论是轻重稀土之间, 还是重稀土内部分馏程度均呈逐渐增高的趋势; 同时, 随着粒级的增粗, 下蜀黄土与北方黄土之间的分馏差异也逐渐增大。

3 讨论

3.1 风化成壤作用对细粒端REE粒级效应的控制

无论是REE总量 (Σ REE), 还是各REE元素的UCC标准化或全岩样标准化配分曲线均清楚

地显示, <4 μm组分的REE配分模式与其他各粒级存在显著差异。一般而言, 在风成黄土沉积物中, 10~50 μm的碎屑组分是风尘的“基本粒组”^[13], 而<4 μm (尤其是<2 μm)的细颗粒组分被看作是成土组分^[14], 与沉积物沉积后的次生风化成壤作用密切相关。原始粉尘沉降之后形成黄土或古土壤时, 均经历了风化成壤所导致的黏化作用, 生成细颗粒的黏粒组分。REE含量在细粒组分的富集应当与风化成壤作用密切相关。

已有的研究表明, 风化成壤作用产生的细粒

组分中黏土矿物含量高，黏土矿物的吸附作用可造成REE在细粒组分中富集^[5, 12]。以往的研究一般认为，在风化过程中重稀土（HREE）较轻稀土（LREE）更易在溶液中形成重碳酸盐和有机络合物，特别是在富CO₂的溶液中HREE更容易被淋滤迁移，而LREE则被黏土矿物以阳离子吸附态的形式优先吸附，使LREE在黏土粒级中富集^[12, 15]。而前文的测试结果却表明，无论是北方黄土还是下蜀黄土，虽然 Σ REE在 $<4\mu\text{m}$ 的细粒端呈现高值，但均以重稀土（HREE）富集为主要特征，这似乎与之前一般认为的黏土粒级更易于吸附LREE存在差异。事实上，Feng等^[5]在研究成都黏土物源时曾对比测试了不同粒级的黄土高原黄土REE含量，显示随着粒级降低HREE值有增高的趋势；李福春等^[9]对南京下蜀黄土分三个粒级的初步研究亦显示：随着粒级的变小，LREE/HREE的比值有逐渐变小的趋势。这些前期研究说明本次研究所揭示的黄土—古土壤在 $<4\mu\text{m}$ 细粒端出现HREE富集的现象并非偶然，而可能是一个普遍存在但又被忽视的客观事实。

稀土元素的赋存状态是风化成壤过程中轻重稀土分馏的一个重要控制因素^[16]。REE在土壤的风化基底中主要有四种赋存状态^[16-17]：矿物相、

类质同象分散相、铁锰（氢）氧化物胶体附着相（铁锰氧化物结合态）和黏土矿物吸附相。其中的铁锰（氢）氧化物结合态实际上是稀土离子在土壤胶体中被吸附的一种形式，它不属于交换吸附态，而属于特性吸附态^[18]。本次研究的样品还进行了不同粒级的Fe-Mn氧化物测试，发现TFe₂O₃和MnO在 $<4\mu\text{m}$ 的细粒端也出现明显的富集特征。将不同粒级Fe-Mn氧化物含量与对应粒级的HREE和LREE进行相关性分析，结果显示：TFe₂O₃与HREE呈显著正相关（ $p < 0.001$ ，图5a），但与LREE之间却不存在相关关系（ $p > 0.05$ ，图5c）；MnO也相似，与HREE呈显著正相关（ $p < 0.001$ ，图5b），而与LREE没有相关关系（ $p > 0.05$ ，图5d），这表明Fe-Mn氧化物结合态REE可能是导致HREE在细粒端富集的决定性因素。有研究表明，Fe-Mn（氢）氧化物是（REE等）微量元素的良好吸附剂^[18-19]。Fe-Mn合成氧化物吸附稀土的试验证实，Fe-Mn氧化物表面上羟基的质子易解离，与稀土离子生成表面桥氧配合物，从而发生专性吸附^[16]；而且，随着土壤pH升高，稀土的专性吸附作用增强。王敏杰和郑乐平^[20]研究了中国北方红黏土中铁锰胶膜对化学元素的影响，实验结果显示，去除样品中的铁锰胶膜后LREE/HREE和（La/Yb）_N参数

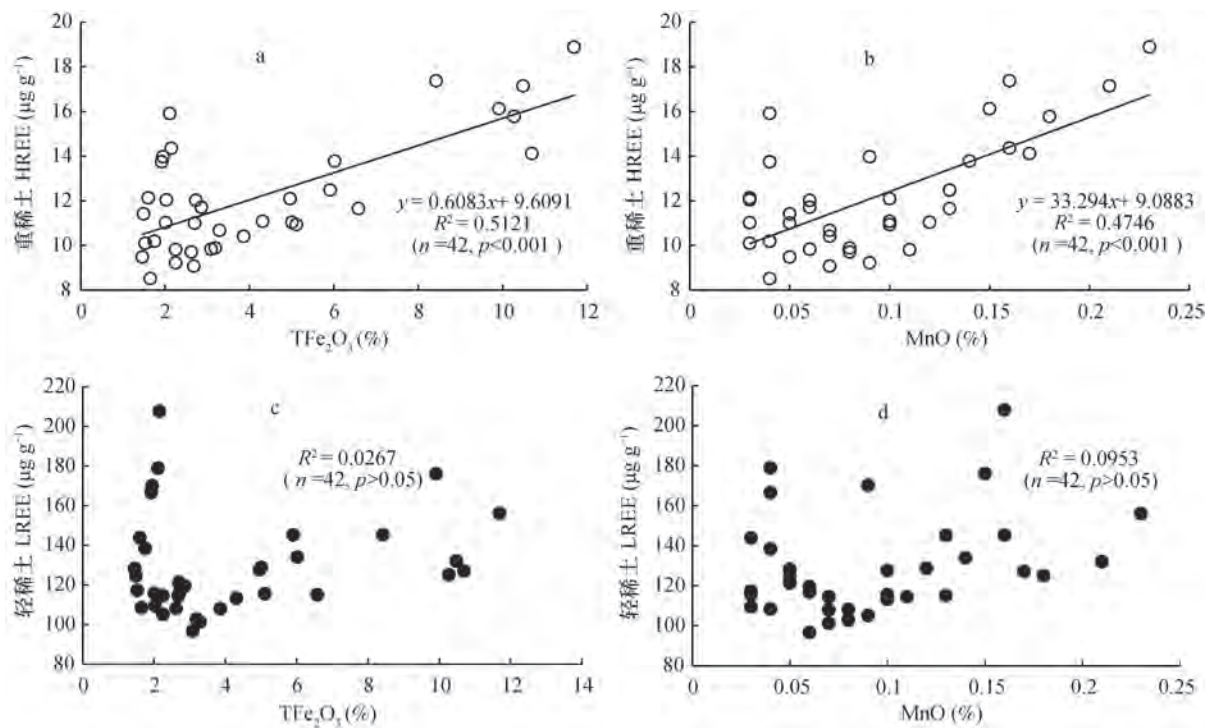


图5 稀土元素与TFe₂O₃、MnO含量的相关关系

Fig. 5 The relationship between REE with TFe₂O₃ and MnO

均明显变大,表明铁锰胶膜的去除了引起了HREE的显著减少,这意味着REE的铁锰氧化物结合态主要缘于Fe-Mn氧化物对HREE具有较强的选择性吸附作用。

综上所述,本研究认为,北方黄土和下蜀黄土在细粒端富集重稀土(HREE)的特征主要与风化成壤作用导致的细颗粒组分中Fe-Mn氧化物对HREE的专性吸附作用密切相关。黄土粉尘沉积后长期遭受风化成壤作用过程,化学风化使矿物质发生分解,首先是活动性强的Na、K、Ca、Mg等化学元素从矿物中释放出来,并经淋溶迁移,造成碱性物质的大量流失,活动性弱的Fe、Mn等元素也常呈水化、氧化状态而有所移动,这类水化氧化物在移动时,遇干旱就要脱水,变成带红色的 Fe_2O_3 和褐色的MnO而固定下来。中国东部属季风性气候,干湿季节变化明显,黄土粉尘沉积后在干湿交替的风化成壤过程中,Fe、Mn氧化物在风化层内(尤其在细粒组分中)相对富集,为细粒组分对HREE的选择性吸附奠定了基础。

关于Eu和Ce的异常问题, $<4\mu\text{m}$ 的粒级组分中 δEu 与其他组分并无明显差异,显示后期的风化成壤作用未造成Eu的再分馏。Eu亏损主要是内生条件下 Eu^{2+} 与矿物中 Ca^{2+} 发生置换的结果,而在表生条件下Eu为 Eu^{3+} ,与其他稀土元素价态相同不会产生异常,故 δEu 值往往由原岩类型决定^[21],受后期风化作用影响不大。而 $<4\mu\text{m}$ 的粒级组分中Ce含量却呈现出不同的表现,不同样品中Ce含量在细粒端出现巨大差异,反映粉尘物质沉积后风化成壤过程中Ce元素发生了明显的分异。首先北方黄土(弱的Ce负异常)和下蜀黄土之间(明显的Ce正异常)存在差异,可能与下蜀黄土整体上经历了更强的化学风化和成壤作用有关,普遍认为风化成土过程有向Ce正异常方向演化的趋势^[22-23]。但同时,不同的下蜀黄土样品之间,Ce含量和 δCe 值变化也很大,且没有明显的规律性,表明Ce的再分馏与风化成壤强度之间并不是简单的线性关系。Ce因表生条件下气候与环境介质发生变化而异常,主要受成壤过程中氧化环境的变化影响^[24-25],Ce在氧化条件下由 Ce^{3+} 氧化成稳定的四价态(Ce^{4+}),常在风化表层与其他轻稀土发生分离,引起Ce的富集。我国南方网纹红土的REE研究也发现风化过程中Ce的再分馏显示出复杂性,脱水氧化与渍水还原等作用过程的变化会造成样品间Ce元素富集

状况的差异^[26]。

3.2 母质来源对粗粒端REE粒级效应的影响

通常,在砂质等粗颗粒沉积物样品中REE含量较低,这被认为与石英和长石等矿物在粗颗粒样品中富集造成的稀释作用有关,石英中的REE含量很低甚至没有,长石中的REE含量也很低^[15]。而前文的测试结果表明,宁镇下蜀黄土样品的砂粒级($>64\mu\text{m}$)却出现REE的强烈富集,富集程度甚至超过了 $<4\mu\text{m}$ 的黏粒组分,且以轻稀土(LREE)富集为主要特征。这种反常的现象应该与下蜀黄土粗粒组分中存在的副矿物的影响有关。因为REE在造岩矿物中高度分散,而在副矿物中相对富集^[1,9]。榍石、锆石、石榴石、褐帘石、磷灰石和独居石等副矿物可以强烈地影响岩石的REE分布模式,尽管它们绝对含量很低(通常小于1%),但极高的分配系数使得它们对于REE分布产生重要的影响。

与下蜀黄土不同,北方黄土样品中 ΣREE 在粗粒端并未出现明显富集,这表明两者在粗粒组分中的副矿物组成可能存在明显的差异。黄土中副矿物的组成主要受粗颗粒物质的来源所控制。宁镇下蜀黄土所在的长江流域主要位于扬子地台上,构造复杂,流域内中酸性火成岩分布较广而变质岩则较少出露,加上化学与物理风化作用均很强,导致流域内副矿物类型多样且含量较高^[27]。长英质火成岩风化产物中,稀土元素主要聚集在榍石、磷灰石和独居石等副矿物中,而这些副矿物往往以富集轻稀土(LREE)为主要特征^[27]。孙白云^[28]曾对比研究了长江、黄河和珠江沉积物碎屑矿物组成,发现长江沉积物中榍石等副矿物出现频率高,不但分布普遍(出现频率几乎达100%)而且含量也高,在重矿物中占1%~2%,部分高达3%以上,是长江沉积物的特征矿物。综上,本文认为,宁镇下蜀黄土在粗粒端显著富集轻稀土表明风尘物质中有近源的区域性特征矿物(榍石等副矿物)加入,即下蜀黄土中的粗颗粒物质主要来源于近距离搬运。

下蜀黄土的母质来源问题近来受到越来越多的关注,远源论和近源论均提供了一定的证据^[6-8]。以往笔者利用全岩样REE进行下蜀黄土物源示踪研究时,发现镇江下蜀黄土和黄土高原黄土的REE特征参数及配分模式具有很好的相似性,暗示其物源存在很大的相似^[12]。但本次分粒级的研究则显示,下蜀黄土与北方黄土在粗粒端存在明显差异,



主要反映了两者在母质来源方面存在着一定的差异，从而为下蜀黄土粗颗粒物主要源于近距离供应的观点提供了新的REE地化证据。

目前在进行风成黄土REE示踪方面，大多数学者采用的还是全岩样的分析方法。而笔者的先后研究则证实，全岩样REE研究可能会掩盖掉重要的示踪信息，而分粒级REE分析在黄土物源示踪方面有着更大的潜力，可以更深入地揭示不同粒级之间、轻重稀土之间的内部差异，从而提供更为准确的物源示踪证据。

4 结 论

无论是北方黄土高原黄土还是宁镇地区下蜀黄土，REE分布均存在明显的粒级效应，北方黄土的REE主要在细粒端 ($< 4\mu\text{m}$) 富集，粗粒端 ($> 64\mu\text{m}$) 富集不明显；下蜀黄土REE在细粒端 ($< 4\mu\text{m}$) 和粗粒端 ($> 64\mu\text{m}$) 均呈明显的REE富集特征，且粗粒端的富集更加显著。北方黄土和下蜀黄土REE在 $< 4\mu\text{m}$ 粒级的富集主要由风化成壤作用所控制，细粒端以富集重稀土 (HREE) 为主，可能与细颗粒组分中Fe-Mn氧化物对HREE的专性吸附作用有关。下蜀黄土在粗粒端 ($> 64\mu\text{m}$) 主要以富集轻稀土 (LREE) 为主，这可能与下蜀黄土母质来源中多近源的区域性特征矿物 (榍石等副矿物) 有关，揭示下蜀黄土中的粗颗粒物可能主要源于近距离搬运。本研究表明， $> 64\mu\text{m}$ 可能是凸显北方黄土和下蜀黄土稀土元素差异的敏感粒级，该粒组中LREE富集与否是区别两者的有效标志，这为REE应用于黄土的物源示踪研究提供了新途径。

参 考 文 献

- [1] 杨守业, 李从先. REE示踪沉积物物源研究进展. 地球科学进展, 1999, 14 (2) : 63—66
Yang S Y, Li C X. Research progress in REE tracer for sediment source (In Chinese) . Advances in Earth Science, 1999, 14 (2) : 63—66
- [2] 谢远云, 孟杰, 郭令芬, 等. 哈尔滨城市道路表土记录的痕量元素在不同粒级中的分布特征. 中国地质, 2013, 40 (2) : 629—635
Xie Y Y, Meng J, Guo L F, et al. The distribution of trace elements in different grain-size fractions inferred from road surface soils in Harbin City, Heilongjiang Province (In Chinese) . Geology in China, 2013, 40 (2) : 629—635
- [3] 戴慧敏, 鲍庆中, 杨作升, 等. 黄河沉积物中稀土元素 (REE) 组成的粒级效应. 第四纪研究, 2007, 27 (5) : 718—723
Dai H M, Bao Q Z, Yang Z S, et al. Granularity effects of rare earth elements (REE) of the Huanghe River sediments (In Chinese) . Quaternary Sciences, 2007, 27 (5) : 718—723
- [4] 乔淑卿, 杨作升. 长江和黄河入海沉积物不同粒级组中稀土元素的比较. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27 (6) : 9—16
Qiao S Q, Yang Z S. Comparison of rare earth element compositions in different grain-size fractions of sediment from the Yangtze River and the Yellow River (In Chinese) . Marine Geology & Quaternary Geology, 2007, 27 (6) : 9—16
- [5] Feng J L, Hu Z G, Ju J T, et al. Variations in trace element (including rare earth element) concentrations with grain sizes in loess and their implications for tracing the provenance of eolian deposits. Quaternary International, 2011, 236: 116—126
- [6] 王爱萍, 杨守业, 李从先. 南京地区下蜀黄土元素地球化学特征及其物源判别. 同济大学学报, 2001, 29 (6) : 657—661
Wang A P, Yang S Y, Li C X. Elemental geochemistry of the Nanjing Xiashu Loess and the provenance study (In Chinese) . Journal of Tongji University, 2001, 29 (6) : 657—661
- [7] Hao Q Z, Guo Z T, Qiao Y S, et al. Geochemical evidence for the provenance of middle Pleistocene loess deposits in Southern China. Quaternary Science Review, 2010, 29: 3317—3326
- [8] Liu F, Li G J, Chen J. U—Pb ages of zircon grains reveal a proximal dust source of the Xiashu loess, Lower Yangtze River region, China. Chinese Science Bulletin, 2014, 20: 2391—2395
- [9] 李福春, 潘根兴, 谢昌仁, 等. 南京下蜀黄土—古土壤剖面的不同粒组稀土元素地球化学分布. 第四纪研究, 2004, 24 (4) : 477—478
Li F C, Pan G X, Xie C R, et al. REE variations with grain sizes in sediments of loess and paleosol in Nanjing (In Chinese) . Quaternary Sciences, 2004, 24 (4) : 477—478
- [10] 徐馨, 何才华, 沈志达, 等. 第四纪环境研究方法. 贵阳: 贵州科技出版社, 1992
Xu X, He C H, Shen Z D, et al. Quaternary environmental research methods (In Chinese) . Guiyang: Science and Technology Press of Guizhou

- Province, 1992
- [11] 高剑峰, 陆建军, 赖鸣远, 等. 岩石样品中微量元素的高分辨率等离子质谱分析. 南京大学学报(自然科学版), 2003, 39(6): 844—850
Gao J F, Lu J J, Lai M Y, et al. Analysis of trace elements in rock samples using HR-ICPMS (In Chinese). Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 2003, 39(6): 844—850
- [12] 李徐生, 韩志勇, 杨达源, 等. 镇江下蜀黄土的稀土元素地球化学特征研究. 土壤学报, 2006, 43(1): 1—7
Li X S, Han Z Y, Yang D Y, et al. REE Geochemistry of Xiashu loess in Zhenjiang, Jiangsu Province (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(1): 1—7
- [13] 刘东生, 等. 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1985: 191—208
Liu D S, et al. Loess and environment (In Chinese). Beijing: Science Press, 1985: 191—208
- [14] Hao Q Z, Frank O, Jan B, et al. Hysteresis and thermomagnetic properties of particle-sized fractions from loess and palaeosol samples spanning 22 Myr of accumulation. Geophysical Journal International, 2012, 191: 64—77
- [15] 吴明清, 文启忠, 潘景瑜, 等. 黄河中游地区马兰黄土的稀土元素. 科学通报, 1991, 36(5): 366—369
Wu M Q, Wen Q Z, Pan J Y, et al. REE geochemistry of Malan Loess in middle reaches of Yellow River (In Chinese). Science Bulletin, 1991, 36(5): 366—369
- [16] 陈莹, 王晓蓉, 彭安. 稀土元素分馏作用研究进展. 环境科学进展, 1999, 7(1): 10—17
Chen Y, Wang X R, Peng A. The research progress of fractionation among the rare earth elements (In Chinese). Advances in Environmental Science, 1999, 7(1): 10—17
- [17] 马英军, 霍润科, 徐志方, 等. 化学风化作用中的稀土元素行为及其影响因素. 地球科学进展, 2004, 19(1): 87—94
Ma Y J, Huo R K, Xu Z F, et al. REE behavior and influence factors during chemical weathering (In Chinese). Advances in Earth Sciences, 2004, 19(1): 87—94
- [18] 蒋馥华, 张萍桂, 江虹, 等. 氧化铁凝胶对稀土离子的吸附研究. 武汉冶金科技大学学报, 1996, 19(1): 48—53
Jiang F H, Zhang P G, Jiang H, et al. Study of absorption of rare earth ions with iron oxide gel (In Chinese). Journal of Wuhan Yejin University of Science and Technology, 1996, 19(1): 48—53
- [19] 冉勇, 刘铮. 我国主要类型土壤对稀土元素的吸附和解吸特征. 中国稀土学报, 1992, 10(4): 377—380
Ran Y, Liu Z. The adsorption and desorption characteristics of REE by the main types of soil in China (In Chinese). Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1992, 10(4): 377—380
- [20] 王敏杰, 郑乐平. 中国北方红黏土中铁锰胶膜对化学元素的影响. 海洋地质与第四纪地质, 2009, 29(6): 111—117
Wang M J, Zheng L P. The impact of Fe-Mn coatings on chemical elements of the red clay in North China (In Chinese). Marine Geology & Quaternary Geology, 2009, 29(6): 111—117
- [21] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution. London: Blackwell, 1985: 1—312
- [22] Braun J J, Pagel M, Herbilon A, et al. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic-lateritic profile: A mass balance study. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 4419—4434
- [23] 宋云华, 沈丽璞. 酸性火山岩类风化壳中稀土元素的地球化学实验研究. 地球化学, 1986, 15(3): 225—234
Song Y H, Shen L P. REE geochemistry of the weathered crust of acid volcanic rocks—An experimental study (In Chinese). Geochemistry, 1986, 15(3): 225—234
- [24] 冉勇, 刘铮. 我国主要土壤中稀土元素的含量分布. 中国稀土学报, 1994, 12(3): 248—252
Ran Y, Liu Z. The main distributions of REE in soil of China (In Chinese). Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1994, 12(3): 248—252
- [25] 杨元根, 刘丛强, 袁可能, 等. 中国南方红壤中稀土元素分布的研究. 地球化学, 1999, 28(1): 70—79
Yang Y G, Liu C Q, Yuan K N, et al. Distribution of rare earth elements in red soils in Southern China (In Chinese). Geochimica, 1999, 28(1): 70—79
- [26] 朱丽东, 周尚哲, 叶玮, 等. 网纹红土稀土元素地球化学特征的初步研究. 中国沙漠, 2007, 27(2): 194—200
Zhu L D, Zhou S Z, Ye W, et al. Preliminary study on geochemical behavior of rare earth element of plinthitic red earth in South China (In Chinese). Journal of Desert Research, 2007, 27(2): 194—200
- [27] 范代读, 王扬扬, 吴伊婧. 长江沉积物源示踪研究进展. 地球科学进展, 2012, 27(5): 515—528
Fan D D, Wang Y Y, Wu Y J. Advances in provenance studies of Changjiang Riverine Sediments (In Chinese). Advances in Earth Science, 2012, 27



- (5): 515—528
- [28] 孙白云. 黄河、长江和珠江三角洲沉积物中碎屑矿物的组合特征. 海洋地质与第四纪地质, 1990, 10(3): 23—34

Sun B Y. Detrital mineral assemblages in the Huanghe, Changjiang and Zhujiang River delta sediments (In Chinese). Marine Geology & Quaternary Geology, 1990, 10(3): 23—34

The Distribution of REE in Different Particle Size Fractions of Loess and Restraining Factors

LI Yang LI Xusheng[†] HAN Zhiyong CHEN Yingyong YUAN Xiaokang

(School of Geographic and Oceanographic sciences, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract 【Objective】 Differences in Rare earth element (REE) content between different particle-size fractions of sediments make it more complex for geochemical tracing, thus affecting the reliability of using REE characteristics of a whole-rock sample as an indicator in provenance study. Moreover, by far the knowledge about geochemical characteristics of REE in loess relative to particle size fraction is very limited, and so is that about restraining factors of the particle-size effects, and influences and significance of the effects on and in tracing of the parent materials of loess in provenance. In this paper, systematic fractionation of the northern loess and the Xiashu loess samples collected separately in particle size was performed and REE contents of the samples were measured, so as to better understand REE distribution among different particle-size fractions of the loess and its affecting factors. 【Method】 Samples of Xiashu Loess (XL) collected from Nanjing and Zhenjiang and loess from the Loess Plateau (LP) in Lingtai of Gansu Province were pretreated with the quiescent sedimentation method for fractionation in particle size, separately, into six fractions, i.e. $< 4 \mu\text{m}$, $4 \sim 8 \mu\text{m}$, $8 \sim 16 \mu\text{m}$, $16 \sim 32 \mu\text{m}$, $32 \sim 64 \mu\text{m}$ and $> 64 \mu\text{m}$, and then REE contents in the six fractions of loess soil and the whole-rock samples were measured. 【Result】 Results show: 1) significant differences in $\sum \text{REE}$ existed between the two types of loess soils and in REE content between fractions of the soils, which indicates that obvious particle-size effect does exist on REE distribution. In practical terms, the effect is the most obvious in the fractions $< 4 \mu\text{m}$ and $> 64 \mu\text{m}$. In LP, REE accumulates in fraction $< 4 \mu\text{m}$, but not in fraction $> 64 \mu\text{m}$, while in XL, it does in both fractions and particularly in Fraction $> 64 \mu\text{m}$; REE content does not vary much between the fractions in the middle, i.e. $4 \sim 8 \mu\text{m}$, $8 \sim 16 \mu\text{m}$, $16 \sim 32 \mu\text{m}$ and $32 \sim 64 \mu\text{m}$ and so the particle-size effect therein is not obvious; 2) the accumulation of REE in the fractions of $< 4 \mu\text{m}$ of both of the soils is characterized mainly by that of heavy REE (HREE), which is possibly governed by weathering-based soil formation and attributed to specific adsorption of HREE by Fe-Mn oxides in fine particles; and 3) in Fraction $> 64 \mu\text{m}$ of Xiashu Loess accumulates mainly LREE (light REE), which may be possibly related to the high content of titanite and some other minerals typical of nearby regions in the parent material of XL and suggests that the materials coarse in particle size in XL may come mainly from nearby regions through short distance transportation. 【Conclusion】 All the findings in this study suggest that fraction $> 64 \mu\text{m}$ may be the most sensitive one that can be used to distinguishes XL from LP in REE content. Whether or not fraction $> 64 \mu\text{m}$ has an apparent accumulation of LREE is an effective indicator of the distinction. This study also demonstrates that the researches in the past used to analyze whole rock samples for REE, thus possibly glossing over the important tracing information, whereas REE analysis



by fraction has a greater potential as indicator in provenance study of loess and therefore can be used to exhibit in depth internal differences between particle size fractions and between heavy and light REE and to provide more accurate evidence for provenance study.

Key words Rare earth element (REE) ; Particle size fractions; Chinese Loess Plateau Loess; Xiashu Loess

(责任编辑: 檀满枝)