

# 稀土元素在湖相沉积中的地球化学分异 ——以柴达木盆地贝壳堤剖面为例

张虎才<sup>①②</sup>, 张文翔<sup>①②\*</sup>, 常凤琴<sup>①</sup>, 杨伦庆<sup>①</sup>, 雷国良<sup>①</sup>, 杨明生<sup>③</sup>, 蒲阳<sup>①</sup>, 类延斌<sup>①</sup>

① 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008;

② 兰州大学资源环境学院西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000;

③ 南昌大学环境与化学工程学院鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌 330031

\* 联系人, E-mail: [zhangwx2004@st.lzu.edu.cn](mailto:zhangwx2004@st.lzu.edu.cn)

收稿日期: 2008-10-23; 接受日期: 2009-04-03

中国科学院“百人计划”和国家自然科学基金(批准号: 40871096)资助

**摘要** 通过对柴达木盆地察尔汗古湖贝壳堤剖面沉积物中酸溶与残留(或酸不溶)组分稀土元素及其相关指标、分布模式和  $(La/Yb)_n$ -REE 物源差异的分析, 讨论了古湖相沉积中稀土元素的分异及其与沉积环境之间的关系. 分析结果表明剖面典型湖相沉积物中稀土元素在酸溶与残留组分中总丰度平均分别为 20.9 和 95.4  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (不包括 Y), 即酸溶组分中稀土总量仅为残留组分中稀土总量的 21.9%, 存在明显分异; 两种组分的稀土分布模式均为轻稀土适度富集缓右倾斜型、Eu 呈负异常模式, 但不同之处在于残留组分表现为更加富集轻稀土成分; 两种组分中不同稀土元素及其相关参数之间不存在明显相关性, 这些均反映了湖相沉积不同的物质来源和地球化学行为; 此外, 稀土元素与沉积物细粒组分、Rb/Sr 及 Mn 元素含量之间存在较好的相关性. 酸溶组分与残留组分中稀土元素对环境响应存在一定差异, 其中, 酸溶组分中稀土元素对湖区古气候变化具有良好的指示作用;  $\delta\text{Ce}$  和  $(La/Yb)_n$  可以很好的指示湖泊及流域的风化强度、氧化-还原状态和气候变化情况, 据此重建了距今 43.5 ~ 22.4 ka 高湖面期间古气候与环境演变历史.

**关键词**

贝壳堤剖面  
稀土元素  
组分差异  
古气候

稀土元素(REE)在地质过程中具有相近的地球化学行为, 往往以一个“整体”运移, 但不同的稀土元素之间地球化学性质仍存在一定差异, 因而在一些特定的环境变化中发生分异并记录在地质体中, 是良好的地球化学指示剂<sup>[1,2]</sup>. 稀土元素总量和分布模式的差异可以用来确定地质体类型, 它们之间的分异特征记录了地质体形成过程中元素的迁移、富集和环境变化的信息. 在湖泊沉积物的研究中, 稀土元素不

仅可以反映不同类型沉积物之间的差异, 也可以揭示湖泊水体的地球化学特征和演化过程、沉积物的来源等. 利用湖泊岩芯中REE地球化学特征来示踪物源的文章已有报道<sup>[3-5]</sup>, 但是对湖泊沉积物中稀土元素的分异及其与气候环境的关系研究并不多见, 尤其是在高分辨率恢复古气候序列方面报道甚少. 本文从稀土元素地球化学的角度出发, 通过对柴达木贝壳堤剖面沉积物酸溶组分和残留组分中稀土元素的

系统分析, 探讨湖相沉积中稀土元素的分异特征, 进而深入研究稀土元素在湖泊沉积中的地球化学行为、分异机理及其与沉积环境间的关系, 探讨不同组分稀土元素对环境变化的响应进而提高通过稀土元素分析所获取的气候环境变化信号的可靠性和精确性。

## 1 研究区自然地理概况

察尔汗盐湖位于柴达木盆地中东部。这里地势平缓, 年降水稀少且分布不均, 温度变化大, 蒸发强烈, 气候干旱, 盐滩与卤水湖泊广布; 植被稀疏且以荒漠植被为主, 是罕见的极端干旱地区之一<sup>[6-9]</sup>。位于察尔汗盐湖东南缘的贝壳堤是目前为止在柴达木盆地发现的唯一大型贝壳堤, 贝壳堤裸露地表且高出地面约 2~3 m, 顶面海拔高度为 2698~2702 m, 平均约 2700 m, 最宽达 140 m 左右, 东西延伸约 2130 m, 地层由湖相灰绿色富含  $\text{CaCO}_3$  粉砂及粉砂质黏土组成。它不但有空间分布清晰、厚度大的特点, 而且贝壳丰富, 壳体完整且未经再搬运和后期明显再改造, 相关生物化石丰富。根据剖面空间展布(宽展、延续长)和沉积特征(连续无明显间断)、微体生物化石组合(介形虫连续分布、无突变)、瓣鳃化石和盘星藻(水下生存)的分布和组合, 证明此剖面为一水下连续沉积剖面<sup>[7,8]</sup>, 记录了察尔汗晚更新世中晚期高湖面时期气候演化的历史。

## 2 样品采集、年代序列的建立与实验分析

### 2.1 样品采集及地层年代序列

研究剖面位于  $36^{\circ}30'50''\text{N}$ ,  $96^{\circ}12'10''\text{E}$ , 为一人工开挖剖面, 总厚度为 260 cm (不包括顶部为 10 cm 的盐壳)。通过野外剖面沉积特征分析分为 2 段 9 层, 其详细的岩性特征描述已有资料发表<sup>[2]</sup>, 此处不再赘述。

在野外根据地层变化情况以 2~5 cm 为间距连续采样, 共取样 90 个。对这些样品, 我们进行了系统而详细的分析研究, 这些研究包括粒度、色度和磁化率、总无机碳(TIC)和总有机碳(TOC)含量及碳氧稳定同位素、矿物成分 X-衍射分析、常量元素和微量元素、稀土元素、锶同位素、贝壳化石微量元素和锶同位素、分子化石分析、微体化石(介形虫)和孢粉鉴定等。这些分析研究分别在中国科学院南京地理与湖泊研究所、德国柏林自由大学地理研究所、南京大学

内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。通过这样的研究, 我们希望获得该剖面完整而可靠的湖泊高湖面演化和环境变化信息, 检验各种代用指标的意义并对它们的变化过程和机理进行有效的研究, 进而揭示出这些指标的代表性或规律性。

年代测定在德国基尔大学、德国汉诺威应用地球科学研究所和兰州大学西部环境教育部重点实验室利用 AMS 和常规  $^{14}\text{C}$  方法对原生贝壳、有机质(包括碱性残留物和胡敏酸)及无机碳酸盐进行综合分析、对比, 在区分了“样品年龄”和“真实年龄”后确定了测点年龄, 在此基础上重建了贝壳堤剖面的年代序列<sup>[7,10]</sup>, 获得其剖面顶部年代(剖面深度 0 cm 处)为  $17.5^{14}\text{C ka BP}$ , 典型湖相沉积底部(剖面深度 254 cm 处)年龄为  $39.6^{14}\text{C ka BP}$ , 根据 <http://www.calpal.de> 在线校正年代分别为  $22.4 \text{ cal. ka BP}$  和  $43.5 \text{ cal. ka BP}$ 。通过综合分析认为, 虽然剖面沉积在上下两段存在差异, 但整个剖面具有稳定的沉积速率, 因而通过线性关系计算出每个样品的对应年龄。

### 2.2 稀土元素的测定

实验中对酸溶组分(AS)和残留或酸不溶组分(AR)进行分别测量。具体实验过程为: 称取研磨至 200 目以上样品 500 mg, 用 1 mol/L HAc 5 mL 溶解样品, 经超声振荡并静止 12 h 后离心抽取出酸溶组分。用 2.5 mL HAc 淋洗 2 遍, 将提取出的清液合并蒸干, 最后用 10 mL 2%的  $\text{HNO}_3$  溶解, 取出 5 mL 溶液用加入含 500 ppb ( $1 \text{ ppb} = \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 下同) Rh 的 2%  $\text{HNO}_3$  溶液定容至 50 mL, 进行酸溶组分中 REE 元素含量的测量。从蒸干的残留物中取出 50 mg, 加入 0.5 mL HF 和 1 mL  $\text{HNO}_3$  的混合溶液并放入烘箱(在  $190^{\circ}\text{C}$  条件下)溶样 96 h。取出其中 2.5 mL 溶液用含 10 ppb Rh 的 3%  $\text{HNO}_3$  溶液定容至 25 mL 酸, 进行残留组分中 REE 元素含量的测量<sup>[11]</sup>。在测量中每 10 个样品做一平行样以验证数据的准确性。

样品测试在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室利用 ELEMENT II 等离子质谱仪(ICP-MS)完成, 仪器测量精度为  $1 \times 10^{-9}$ ,  $\text{RSD} \leq 3\%$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 稀土元素含量和分布

分析结果显示(图 1), 贝壳堤剖面湖相沉积物酸

溶组分和残留组分中稀土元素存在明显分异, 其中酸溶组分的稀土元素总量( $\Sigma\text{REE}$ )相对较低(图 1(b)), 均值为  $20.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 变化范围为  $12.9\sim 37.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 不含元素 Y), 比较而言轻稀土元素(LREE)富集(均值为  $18.3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 占稀土元素总量的 87.6%; 而重稀土元素(HREE)丰度较低(均值为  $2.6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 仅占 12.4%, 因此, 酸溶组分中轻稀土元素含量的变化决定了沉积物稀土总量的变化特征. 残留组分中稀土总量较酸溶组分含量则有大幅增加(为  $70.9\sim 156.7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 但仍以轻稀土元素组分为主且变化趋势与酸溶组分基本相似.

酸溶组分中  $\text{LREE}/\text{HREE}$ ,  $(\text{La}/\text{Sm})_n$ ,  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  和  $(\text{Gd}/\text{Yb})_n$  四者呈同步变化(图 1(a)). 从研究剖面底部至 55 cm 处, 处于相对高值段, 仅在 112 cm 左右有一显著波动; 从 55 cm 处向上比值均出现降低. 残留组分中  $\text{LREE}/\text{HREE}$ ,  $(\text{La}/\text{Sm})_n$ ,  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  和  $(\text{Gd}/\text{Yb})_n$  变化趋势相同且在均值附近波动(图 1(b)), 并以 112 cm 为

界分为两段. 其中从底部至 112 cm 相对较为稳定、变化幅度不大; 自 112 cm 至剖面顶部振幅增大、均值较剖面下部有所减少.

$\text{LREE}/\text{HREE}$ ,  $(\text{La}/\text{Sm})_n$ ,  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  和  $(\text{Gd}/\text{Yb})_n$  值的变化反映了 REE, LREE 和 HREE 之间的分馏程度<sup>[12,13]</sup>. 贝壳堤剖面在 254~55 cm 段 REE 和 LREE 富集程度较高, HREE 亏损则相对较大; 而在剖面 55~0 cm 段, REE 和 LREE 富集程度减小, HREE 亏损度降低.

残留组分也表现出 REE 和 LREE 的富集、HREE 亏损(图 1(b)), 且仅在剖面上部(112~0 cm)出现窄幅波动, 残留组分中  $\text{LREE}/\text{HREE}$  和  $(\text{La}/\text{Sm})_n$  值分别比相应酸溶组分中的值高, 但  $(\text{Gd}/\text{Yb})_n$  值则相对较低, 这表明残留组分的轻重稀土分馏比在酸溶物中更为显著, 即尽管均为 LREE 相对 HREE 富集, 但富集程度有所不同. 酸溶组分与残留组分之间  $\Sigma\text{REE}$ ,  $\text{LREE}/\text{HREE}$ ,  $\delta\text{Ce}$  和  $\delta\text{Eu}$  参数的相关性分析结果显示(图 2): 酸溶组分与残留组分  $\Sigma\text{REE}$  之间存在一定的相

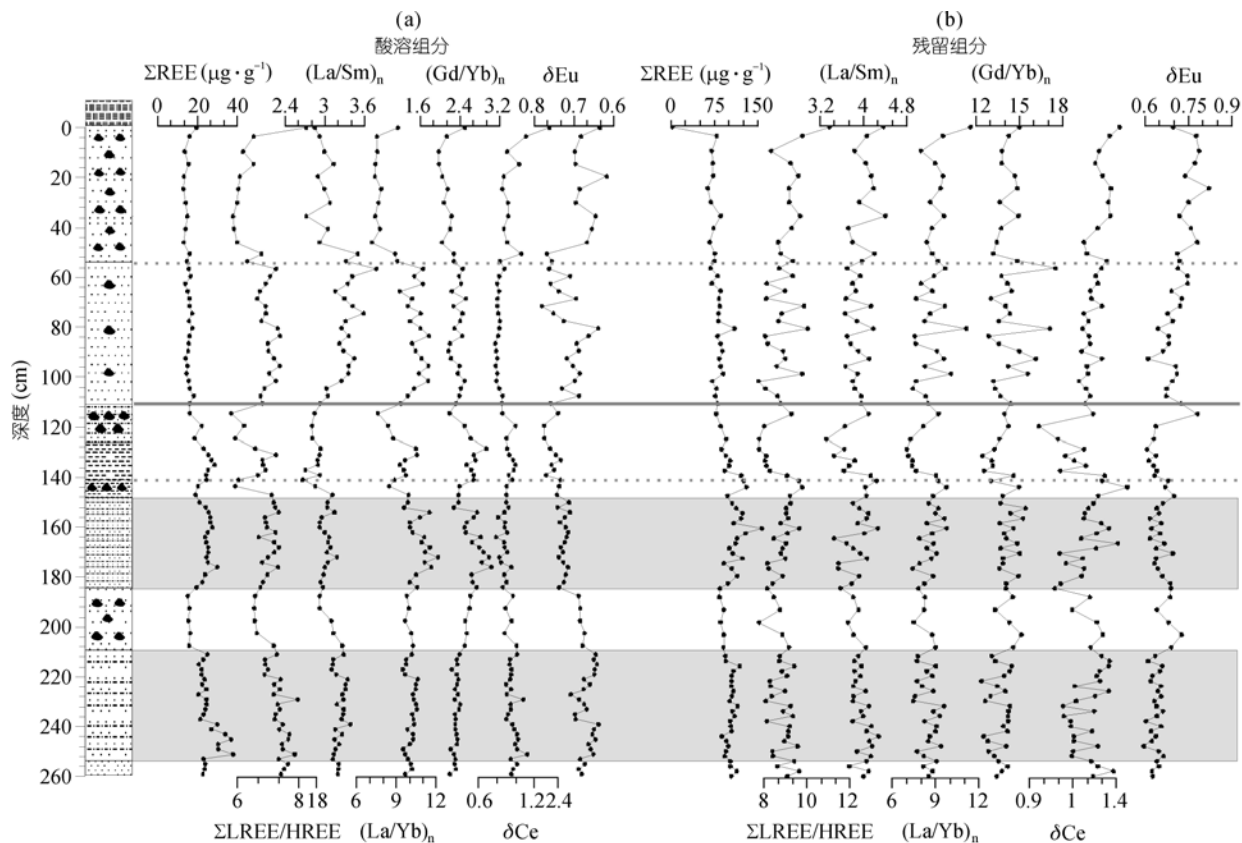


图 1 贝壳堤剖面酸溶和残留组分稀土、 $\delta\text{Ce}$  和  $\delta\text{Eu}$  变化

文章讨论中不包括剖面底部 3 个和顶部 1 个数据, 它们分别为非典型湖相沉积和盐类沉积

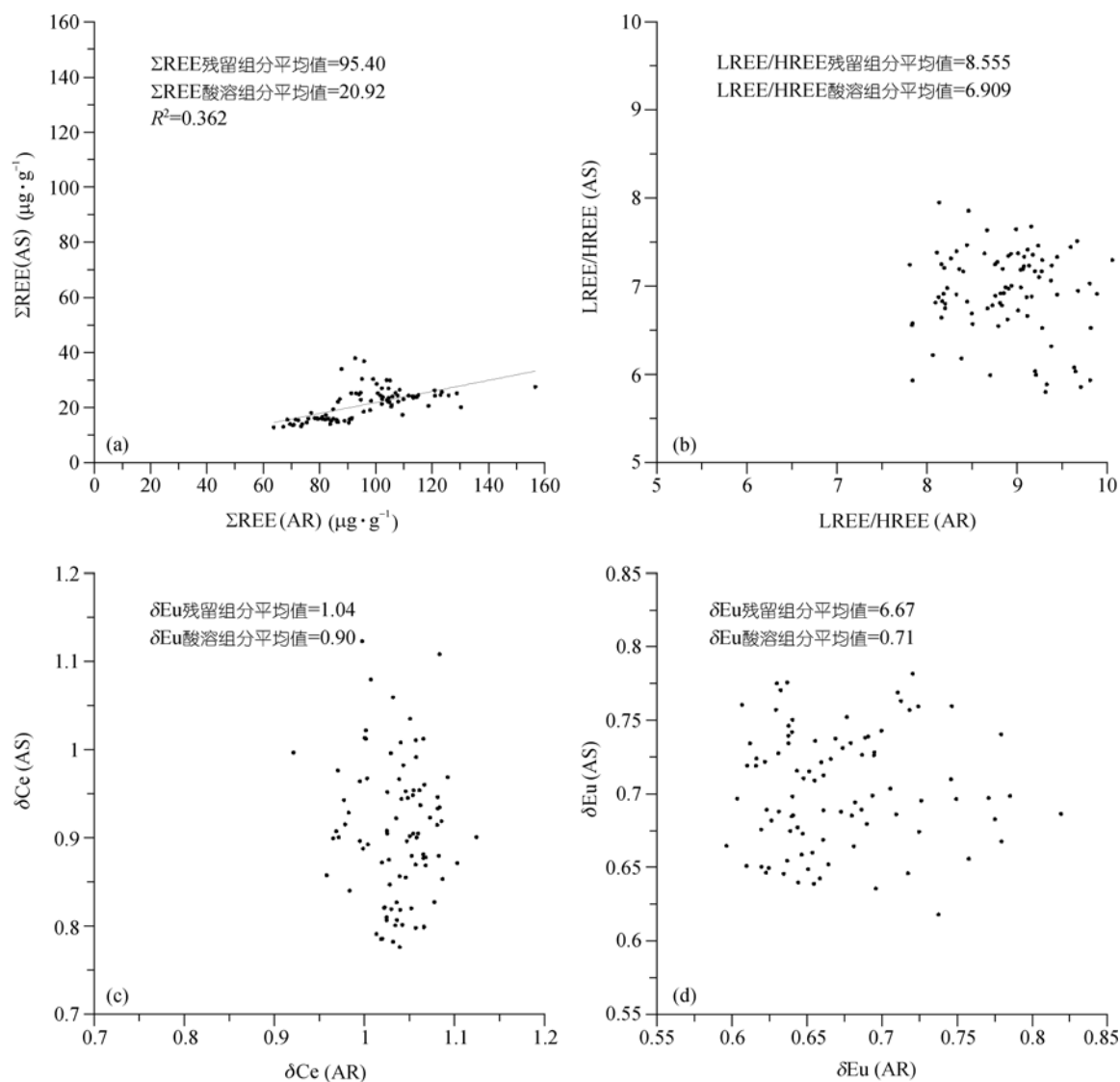


图 2 贝壳堤剖面酸溶组分及残留组分中稀土及特征参数之间的相关性

相关性( $R^2=0.362$ ; 图 2(a)). 由于酸溶组分中REE仅为残留组分中的 21.9%(图 2(a)), LREE/HREE值在残留组分中更大(图 2(b)), 其他参数, 如 $\delta\text{Ce}$ (图 2(c))和 $\delta\text{Eu}$ (图 2(d))比值虽然接近, 但它们之间并不存在明显相关性. 因为  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc 几乎不会与沉积物中的硅酸盐组分发生反应, 故而酸溶组分中不含残留组分成分<sup>[14,15]</sup>. 因此, 酸溶与残留组分中REE的高相关性决定于沉积物中细颗粒物对于稀土元素分选作用(图 3). 由于表生条件下风化作用过程中稀土元素性质上的差异会导致分馏, 而这种分馏特征主要受环境条件控制<sup>[16]</sup>, 所以两者记录的环境变

化信息并不完全相同, 酸溶组分中REE主要记录了当时湖泊及其流域气候环境变化过程, 而残留组分则主要反映物源区的环境变化——化学风化和物质迁移的信息.

### 3.2 不同组分稀土元素分布模式与物源

通过对贝壳堤剖面酸溶组分与残留组分中轻稀土、中稀土和重稀土配分特征分析发现, 稀土参数之间存在显著差别(图 4). 从图 4 可以直观看到, 酸溶组分中轻稀土、中稀土所占比重较残留组分大, 轻稀土、中稀土、重稀土配分极为相似, 均聚集在三角图



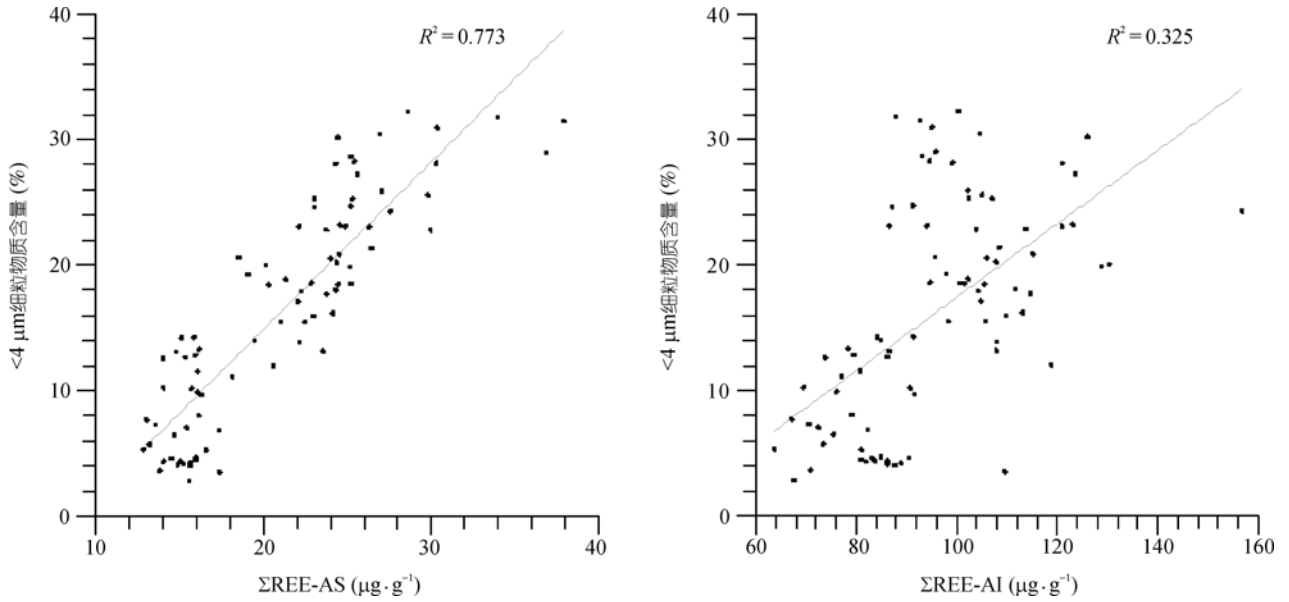


图3 沉积物细颗粒与各组分稀土元素总量相关性

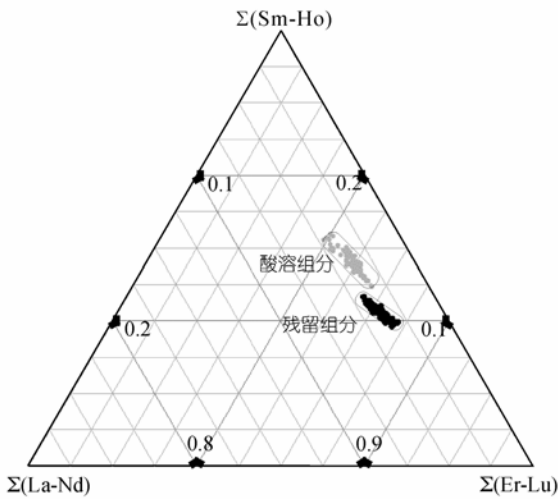


图4 贝壳堤剖面 REE 含量配分三角图解

解中一个很小的区域内。而残留组分中则是重稀土元素含量相对于酸溶组分富集，分布范围也较酸溶组分更为集中，表现出很高的一致性，且与酸溶组分分布有明显区别，这意味着酸溶组分中的重稀土元素组分更多的受到了湖泊环境和沉积过程的影响。

进一步对贝壳堤剖面稀土分布模式分析可以发现(图5)，酸溶组分与残留组分REE的含量差异明显，其中酸溶组分可与石灰岩稀土分布模式比较(图5(a))，残留组分则与黄土稀土分布模式相似(图5(b))，反映

了相异的地球化学过程和元素分异及沉积环境，具有的共性是均为轻稀土适度富集缓右倾斜型、Eu呈负异常分布模式。

贝壳堤剖面不同段中酸溶组分的稀土元素分布模式存在分异，尤其明显的是在剖面210~185和112~0 cm段LREE贫缺，而Eu相对富集，相对于中国石灰岩稀土含量，贝壳堤剖面酸溶组分中的轻稀土元素LREE总体表现亏损。这可能与稀土元素通过离子或胶体状态随地表和地下水迁移入湖泊，并与细颗粒物发生吸附作用一同沉积的缘故，也可能是由于湖泊演化过程中环境变化引起湖泊介质(pH)条件改变而导致元素发生分异。

理论上讲，湖泊沉积物中残留组分代表了外来碎屑沉积物中的难溶部分，这个组分的物质构成一般不随搬运和沉积过程发生明显变化，因而与沉积物源区特征相关联。就贝壳堤剖面所分析得到的数据看，剖面各段中残留组分稀土含量经标准化后所构成的稀土分布模式极为类似，LREE部分变化不大，HREE仅局部出现差异外无显著异常，如在254~55 cm段变化微弱，55~0 cm段HREE相对其他段有所亏损，表现为整个剖面稀土分布在一个很狭小的范围，反映了相对较强而稳定的轻重稀土分馏程度，指示物质来源基本相同。贝壳堤剖面除Lu较为富集外，稀土分布模式及黄土及腾格里白碱湖钻孔样品 [19,20] 的稀土

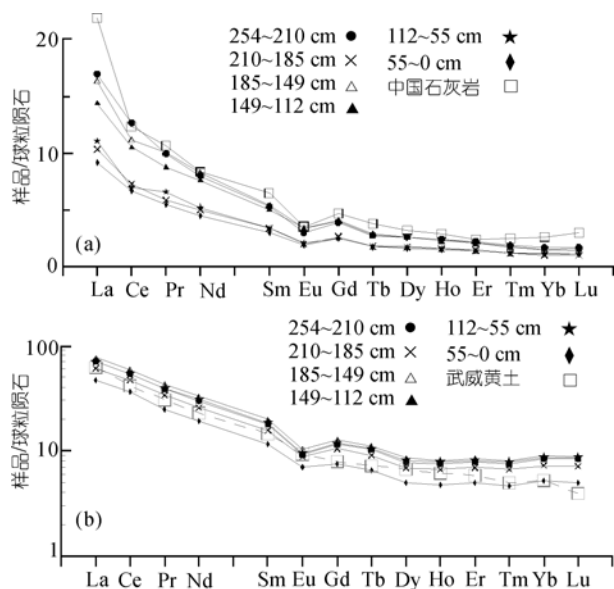


图 5

(a) 酸溶组分稀土元素分布模式及与石灰岩对比(石灰岩根据王中刚等<sup>[17]</sup>); (b) 残留组分中稀土元素分布模式及与黄土对比(黄土根据张虎才<sup>[18]</sup>)

模式可以比较, 证明剖面沉积物的稀土元素分布模式主要继承了物源区母岩(沉积岩)的特征, 即贝壳堤剖面沉积物源岩来自于陆源沉积物. 结合贝壳堤剖面与其他岩石 (La/Yb)<sub>n</sub>-ΣREE 分布可以发现贝壳堤剖面样品投点比较集中(图 6), 剖面样品的酸溶组分(La/Yb)<sub>n</sub>和ΣREE 值分布均落在沉积岩和钙质泥岩区块中, 物源为沉积岩; 残留组分的物源与酸溶组分有一定的区别, 主要来自沉积岩物质及少量玄武岩物质.

综上所述, 物质沉积区和流域物源区在剖面沉积物形成或高湖面演化过程中没有发生明显的突变, 区域地质构造及物质迁移途径在整个过程中比较稳定. 同时, 湖泊沉积物中酸溶组分与残留组分的稀土元素在风化、搬运和沉积作用过程中发生了显著地分异作用. 由于残留组分主要由硅酸盐矿物和副矿物所组成, 从陆相沉积物物源区以机械搬运形式进入湖泊体系, 故此包含了源区沉积地球化学特征和演化作用信息. 因此, 在利用 REE 研究古气候与环境演变时, 应该将酸溶组分与残留组分分离, 避免不同环境信号间的干扰, 进而可靠而有效的探讨研究区域物质来源、湖泊及流域气候变化, 得出更加准确、可靠的信息.

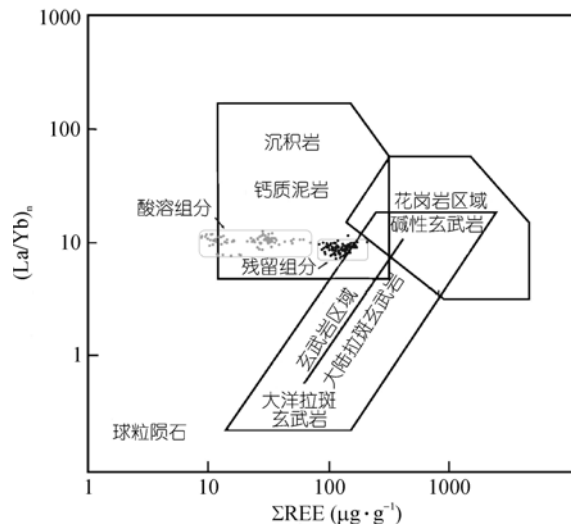
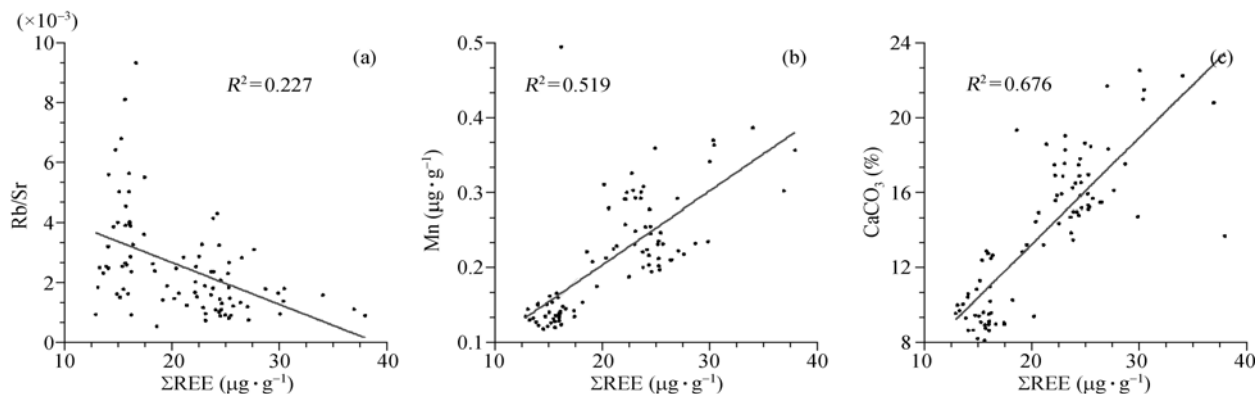


图 6 贝壳堤剖面样品(La/Yb)<sub>n</sub>-ΣREE 分布图与其他岩石对比

根据Allegre等<sup>[21]</sup>

### 3.3 ΣREE, (La/Yb)<sub>n</sub>及δCe 的古气候意义

气候环境、生物过程等自然因素直接控制着岩石的化学风化程度, 决定了风化介质的性质和风化壳中酸性淋滤作用的强度, 从而也影响着其中稀土元素的分布、迁移和分异. 一般认为, Fe-Mn氧化物, 例如深海铁锰结核可以使REE富集<sup>[22,23]</sup>. 通过酸溶组分中ΣREE与Rb/Sr及元素Mn含量对比发现(图 7), 它们之间存在着一定的联系(图 7(a), (b)), 与CaCO<sub>3</sub>含量之间也存在显著相关性(图 7(c)), 这说明贝壳堤剖面中CaCO<sub>3</sub>的形成不仅与气候环境有关, 同时受到湖泊水化学性质和湖泊水体积及微生物等多种因素的综合影响<sup>[24]</sup>, 也进一步说明这部分CaCO<sub>3</sub>主要是湖泊演化过程中形成的. 在酸溶组分中, REE与元素Mn含量之间存在较高的相关性(R<sup>2</sup>=0.519), 说明Fe-Mn氧化物对于REE有一定的影响, 而Fe-Mn氧化物的形成与介质pH-Eh紧密相关, 相对于元素Fe而言, 元素Mn比较稳定因而在水深较大的还原环境中沉积, 这里也是细粒物质沉积的环境. 另外, 由于贝壳堤沉积中的总有机碳(TOC)含量仅为 0.05%~0.22%<sup>[25]</sup>, 可以推测TOC对REE值的变化影响甚微. 从以上讨论可以得出, 流域内的风化作用、介质pH-Eh是影响酸溶组分中REE的主要因素, 而流域风化作用和介质性质受气候环境的制约, 故酸溶组

图7 酸溶组分 $\Sigma$ REE 与其他指标的相关性

分中 REE 记录了湖泊与流域的环境变化信息, REE 可被视为湖泊系统区域气候环境变化的代用指标。

风化过程中氧化-还原条件的变化直接影响着变价元素 Ce 的活动性<sup>[1,26,27]</sup>。元素 Ce 一般在两种情况下出现异常, 一种是在弱酸性条件下的岩石风化过程中, 由于  $\text{Ce}^{4+}$  极易水解而形成沉淀, 使淋出液贫 Ce, 产生 Ce 异常<sup>[1,26]</sup>; 另一种出现在海洋沉积过程中<sup>[28,29]</sup>。因此,  $\delta\text{Ce}$  被认为是研究沉积区氧化-还原环境较为有效的示踪剂<sup>[30,31]</sup>。经球粒陨石标准化计算的贝壳堤剖面酸溶组分  $\delta\text{Ce}$  值在 0.78~1.12 之间(图 8), 显示此组分中 Ce 中度异常。由图 8 可以看出, 贝壳堤剖面在 1~4 层  $\delta\text{Ce}$  出现相对高值, 指示当时处于相对还原的沉积环境, 湖水较深; 剖面 5~6 层  $\delta\text{Ce}$  处在相对低值段, 反映了当时可能处于相对氧化的沉积环境, 水位较低。在剖面第 5~6 层瓣鳃类化石的大量出现, 而这种瓣鳃类主要生存于水深 0.5~5 m 的淡水-微咸水环境, 对于当时的环境状况也是一个很好的佐证。因此, 贝壳堤剖面酸溶组分  $\delta\text{Ce}$  值可以作为古湖泊水深的一种代用指标,  $\delta\text{Ce}$  值愈高, 水深越大。相比而言, 残留组分  $\delta\text{Ce}$  值在 0.92~1.12 之间, 变化幅度比酸溶组分要小, 说明在源区岩石风化作用相对稳定而持续, 物源区氧化-还原条件和酸碱性变化不大, 没有形成 Ce 异常的条件, 这与前述其他分析结果一致。

在温暖湿润气候条件下, 长期风化淋溶和生物地球化学作用使稀土元素发生活化、迁移的能力增强, 造成在风化物内重新分布, 甚至随地表水而流失, 稀土元素发生分异; 与此相反, 寒冷干燥气候条件下风化产物中稀土含量和配分模式与母岩则更为

接近<sup>[32]</sup>。在湿热气候条件下、强风化作用过程中, 重稀土元素往往较轻稀土元素更易在溶液中形成重碳酸盐和有机络合物而优先被溶解迁移, 后者则趋向于在风化残余物中富集<sup>[19,33]</sup>。因此, 酸溶组分中高  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  值指示了相对温暖的气候环境<sup>[34]</sup>, 可以视为温度的指标。

综合贝壳堤剖面  $\Sigma\text{REE}$ ,  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  和  $\delta\text{Ce}$  等, 特别是  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  和  $\delta\text{Ce}$  环境指标的变化特征, 重建了贝壳堤剖面记录的气候环境变化历史(图 8), 其中在 254~210 cm (43.5~39.8 cal. ka BP) 段,  $\Sigma\text{REE}$ ,  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  和  $\delta\text{Ce}$  均处于相对高值段, 说明当时处于相对还原的沉积环境, 湖泊水深较大, 反映了古湖高湖面形成中水位波动上升过程。在 210~185 cm (39.8~37.8 cal. ka BP) 段,  $\Sigma\text{REE}$  及  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  较为稳定, 指示了一个以温湿为主、相对稳定的气候时期。而在 185~112 cm (37.8~31.7 cal. ka BP) 段,  $\Sigma\text{REE}$ ,  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  和  $\delta\text{Ce}$  值都在高值段波动, 说明当时以还原环境为主, 湖泊水位较深且不断上升至其最高, 揭示了一个相对暖湿的气候环境。从 112~55 cm (31.7~27.0 cal. ka BP) 为一环境转型时期, 虽然  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  仍处于高值, 但  $\Sigma\text{REE}$  与  $\delta\text{Ce}$  出现了明显的下降, 说明此时期进入了一个相对以氧化为主的沉积环境, 气候开始由暖湿向温干逐渐转变, 湖泊水位开始下降、水体体积逐渐退缩。在 55~0 cm (27.0~22.4 cal. ka BP) 段,  $\Sigma\text{REE}$  和  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  均处于低值段,  $\delta\text{Ce}$  值出现波动且整体较低, 这些均表明湖泊水体在波动变化的过程中收缩、气候由温干向冷干变化; 晚期由于环境快速恶化, 剖面顶部形成盐壳, 至此, 高湖面演化历史结束。

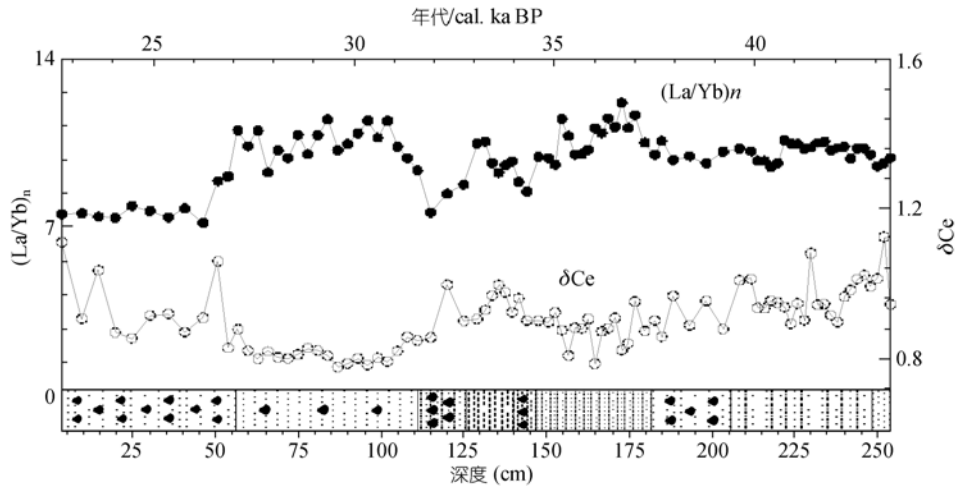


图 8 贝壳堤剖面酸溶组分 $(La/Yb)_n$ 和 $\delta Ce$ 的变化

#### 4 主要结论

(1) 位于柴达木盆地的贝壳堤剖面形成于距今约 43.5~22.4 cal. ka BP (39.6~17.5  $^{14}C$  ka BP), 代表了青藏高原东北部柴达木盆地最晚一期高湖面和大型高原湖泊的形成和演化过程. 其沉积物组成酸溶组分与残留组分稀土元素之间的差异, 反映了稀土元素在沉积体系中的分异, 指示了不同的地球化学过程和行为及对气候环境的响应. 因此, 在利用稀土元素讨论流域系统与环境演变时, 应将酸溶与残留组分分开研究以尽量避免信号的失真.

(2) 贝壳堤剖面酸溶组分中 $\Sigma REE$ 与细粒组分含量、Rb/Sr 和元素 Mn 之间存在较高的相关性, 指示酸溶组分稀土元素在经历物源区风化作用进入湖泊沉积体系后受环境变化的影响发生分异, 并随湖泊中的物质沉积保留在沉积物中, 特别是在沉积物细粒组分中. 由于 REE 分布模式和特征参数与湖泊流域环境和风化作用密切相关, 因此湖泊沉积物中 $\Sigma REE$ 可以作为反映风化强度的指标, 结合 $\delta Ce$ 值可以进一步探讨湖泊当时的氧化-还原状态和水位变化过程.  $(La/Yb)_n$ 的变化与气候环境、尤其是温度的高低控制的风化作用强度密切相关, 因而可以作为温

度指标. 稀土元素不仅可以追溯物质来源, 还可以通过不同元素地球化学行为、分异特点和特征参数等的分析来探讨沉积物中记录的气候环境信息.

(3) 根据贝壳堤剖面稀土元素相关参数 $\Sigma REE$ ,  $\delta Ce$  和 $(La/Yb)_n$ , 特别是 $\delta Ce$  和 $(La/Yb)_n$  值的变化特征, 重建了 43.5~22.4 cal. ka BP 察尔汗古湖高湖面演化过程: 在 43.5 cal. ka BP 左右察尔汗古湖扩张形成高湖面, 在约 39.9 cal. ka BP 形成稳定的高湖面, 在 37.8~31.9 cal. ka BP 湖水较深, 沉积环境处于还原状态, 流域气候温暖, 降雨充沛, 风化较强, 此时也为生物发展的最适宜期. 大约在 31.9 cal. ka BP 左右湖泊演化进入退缩阶段, 约在 22.4 cal. ka BP 左右气候发生突变, 降水急剧减少, 蒸发作用十分强烈, 湖泊水位快速下降, 形成盐壳, 湖泊退出剖面所在的位置.

(4) 研究表明, 对于同一类沉积物, 如湖泊沉积物而言, 其 REE 含量、组分变化及特征参数的差异, 反映了沉积环境的差异; 在同一参考标准下, 利用同一分析方法, 对不同地区同一类型沉积物做进一步深入、系统的分析, 对于探讨不同地区气候环境差异及区域分异、进而探讨气候变化特点以及全球响应模式具有十分重要的意义.

**致谢** 南京大学杨兢红博士及两位审稿人对本文提出了十分有益的建议和修改意见; 在分析研究过程中, 得到了濮巍、裘丽雯高级工程师及杨涛博士的指导与支持, 在此一并表示谢意.



## 参考文献

- 1 Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 1979, 279: 206—210[[doi](#)]
- 2 Daux V, Crovisier J L, Hemmond C, et al. Geochemical evolution of basalt rocks subjected to weathering: fate of the major elements, rare earth elements and thorium. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 4941—4954[[doi](#)]
- 3 余素华, 郑洪汉, 陈肖柏, 等. 南极长城站区燕窝湖岩芯中稀土元素特征. *南极研究*, 1993, 5(3): 49—54
- 4 Johansson K H, Berry W L, David A B, et al. Rare earth element concentrations and speciation in alkaline lakes from the western U.S.A. *Geophys Res Lett*, 1994, 21(9): 773—776[[doi](#)]
- 5 史基安, 郭雪莲, 王琪, 等. 青海QH1孔晚全新世沉积物稀土元素地球化学与气候环境关系探讨. *湖泊科学*, 2003, 15(1): 28—34
- 6 陈辉, 吕新苗, 李双成. 柴达木盆地东部表土花粉分析. *地理研究*, 2004, 23(2): 201—210
- 7 张虎才, 雷国良, 常凤琴, 等. 柴达木盆地察尔汗古湖贝壳堤剖面年代学研究. *第四纪研究*, 2007, 27(4): 511—521
- 8 张虎才, 王强, 彭金兰, 等. 柴达木察尔汗盐湖贝壳堤剖面介形类组合及其环境意义. *第四纪研究*, 2008, 28(1): 103—111
- 9 万和文, 唐颌余, 张虎才, 等. 柴达木盆地东部 36—18 ka B.P.期间的孢粉记录及其气候环境. *第四纪研究*, 2008, 28(1): 112—121
- 10 Zhang H C, Fan H F, Chang F Q, et al. AMS dating on the Shell Bar section from the Qaidam Basin, NE Tibetan Plateau. *Radiocarbon*, 2008, 50(2): 255—265[[doi](#)]
- 11 Jiang S Y, Zhao H X, Chen Y Q, et al. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu Province, China. *Chem Geol*, 2007, 244: 584—604[[doi](#)]
- 12 Ross G R, Guevara S R, Arribère M A. Rare earth geochemistry in sediments of the Upper Manso River Basin, Rio Negro, Argentina. *Earth Planet Sci Lett*, 1995, 133: 47—57[[doi](#)]
- 13 Roy P D, Kloss W S. REE geochemistry of the recent playa sediments from the Thar Desert, India: an implication to playa sediment provenance. *Chem Erde-Geochem*, 2007, 67: 55—68[[doi](#)]
- 14 张志军, 尹观, 周蓉生. HAc 溶解碳酸盐岩测定  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值试验方法研究. *分析测试学报*, 2004, 23(2): 98—100
- 15 金章东, 邹成娟, 李福春, 等. 湖泊沉积物中元素相态的连续提取分析——以岱海为例. *湖泊科学*, 2005, 17(1): 47—53
- 16 刁桂仪, 文启忠. 渭南黄土剖面中的稀土元素. *海洋地质与第四纪地质*, 2000, 20(4): 57—61
- 17 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1989. 88—93
- 18 张虎才. 腾格里沙漠南缘武威黄土稀土元素及黄土沉积模式. *兰州大学学报(自然科学版)*, 1998, 34(4): 157—164
- 19 张虎才, 李吉均, 马玉贞, 等. 腾格里沙漠南缘武威黄土沉积元素地球化学特征. *沉积学报*, 1997, 15(4): 152—158
- 20 张虎才. 武都黄土剖面稀土元素研究. *地球化学*, 1996, 25(6): 545—551
- 21 Allegre C J, Minster J F. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes. *Earth Planet Sci Lett*, 1978, 38(1): 1—25[[doi](#)]
- 22 Elderfield H, Greaves M I. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 1982, 296(5854): 214—219[[doi](#)]
- 23 Ohta A, Ishii S, Sakakibara M, et al. Systematic correlation of the Ce anomaly with the Co/(Ni+Cu) ratio and Y fractionation from Ho in distinct types of Pacific deep-sea nodules. *Geochem J*, 1999, 33: 399—417
- 24 雷国良, 张虎才, 张文翔, 等. 柴达木盆地察尔汗湖贝壳堤剖面粒度特征及其沉积环境. *沉积学报*, 2007, 25(2): 274—282
- 25 Chang F Q, Zhang H C, Chen Y, et al. Sedimentary geochemistry and environmental changes of paleolake qarhan during the late Pleistocene in Qaidam Basin, China. *J Chin Univ Geosci*, 2008, 18(2): 135—141
- 26 Braun J J, Pagel M, Muller J P, et al. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 781—795[[doi](#)]
- 27 张虎才. 元素表生地球化学特征及其理论基础. 兰州: 兰州大学出版社, 1997. 136—142
- 28 Martin J M, Philipott S C. Rare earth elements supply to the ocean. *J Geophys Res*, 1976, 81: 3119—3124[[doi](#)]
- 29 Fleet A J. A queous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: Henderson P, ed. *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1984. 343—373
- 30 Wright J, Seymour R S, Shaw H F. REE and Nd isotopes in conodont apatite: variations with geological age and depositional environment. *Geol Soc Am Bull, Spec Pap*, 1984, 196: 325—340
- 31 Murry R W. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology*, 1990, 18(3): 268—271[[doi](#)]
- 32 Ma Y J, Huo R K, Liu C Q. Speciation and fractionation of rare earth elements in a lateritic profile from southern China: identification of the carriers of Ce anomalies. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(15A): 471
- 33 陈骏, 王洪涛, 鹿化煜. 陕西洛川黄土沉积物中稀土元素及其他微量元素的化学淋滤研究. *地质学报*, 1996, 70(1): 61—72
- 34 Tanaka K, Akagawab F, Yamamoto K, et al. Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the Last Glacial/Interglacial transition. *Quat Sci Rev*, 2007, 26: 1362—1368[[doi](#)]