



黄河和长江沉积角闪石亲石元素地球化学特征对比与物源辨识

金秉福, 党丽丽, 孔庆祥, 王孟瑶, 岳伟, 樊水淼

引用本文:

金秉福, 党丽丽, 孔庆祥, 王孟瑶, 岳伟, 樊水淼. 黄河和长江沉积角闪石亲石元素地球化学特征对比与物源辨识[J]. 沉积学报, 2022, 40(1): 149–165.

JIN BingFu, DANG LiLi, KONG QingXiang, WANG MengYao, YUE Wei, FAN ShuiMiao. Comparison of Geochemical Characteristics of Lithophile Elements of Amphibole: Identification of estuarine sediment provenance, Huanghe River and Changjiang River[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2022, 40(1): 149–165.

相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

青藏高原东部黄土沉积元素地球化学示踪

Geochemical Evidence for the Provenance of Loess Deposits in the Eastern Tibetan Plateau

沉积学报. 2018, 36(5): 927–936 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.065>

末次冰期以来鄱阳湖北缘下蜀黄土常量元素地球化学特征及其物源指示

Geochemical Characteristics of Loess from Northeast of Poyang Lake since Last Glacial and Its Provenance Implications

沉积学报. 2015, 33(5): 932–940 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2015.05.009>

焦作煤田石炭—二叠纪泥质岩地球化学特征及古环境意义

Geochemical Characteristics of Mudstones in the Permo–Carboniferous Strata of the Jiaozuo Coalfield and Their Paleoenvironmental Significance

沉积学报. 2018, 36(2): 415–426 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.034>

下扬子地区下寒武统幕府山组黑色岩系地球化学特征及其地质意义

Geochemical Characteristics and Geological Significance of the Black Rock Series at the Bottom of the Mufushan Formation in the Lower Cambrian, Lower Yangtze Area

沉积学报. 2020, 38(4): 886–897 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.076>

渤海东部晚更新世以来的沉积物地球化学特征

Geochemical Characteristics of Sediments in the Eastern Bohai Sea since Late Pleistocene

沉积学报. 2016, 34(5): 892–901 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.05.008>

文章编号:1000-0550(2022)01-0149-17

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2020.098

黄河和长江沉积角闪石亲石元素地球化学特征对比与物源辨识

金秉福¹, 党丽丽¹, 孔庆祥², 王孟瑶³, 岳伟⁴, 樊水淼¹

1. 鲁东大学资源与环境工程学院, 山东烟台 264025

2. 胶州市瑞华实验初级中学, 山东青岛 266300

3. 华东师范大学河口海岸科学研究所/河口海岸学国家重点实验室, 上海 200062

4. 江苏师范大学地理测绘与城乡规划学院, 江苏徐州 221116

摘要 为辨识黄河和长江入海沉积物中角闪石的物源差异,对采自黄河口段、长江口段以及废黄河口和苏北沿岸,共26个样点、38组粒度粗细不同的碎屑角闪石进行了矿物元素地球化学测试,获得了这些角闪石群体的50种常量和微量元素含量值。结果表明:不同粒级测量的同源角闪石元素含量除少数大离子活泼元素相对偏差较大之外,大部分元素含量差异性较小,说明来自黄河与长江角闪石的物源属性具有各自较一致共性,粒度效应不明显。两个河口的群体角闪石地球化学具有高Ca、Mg和低Na、K特征,大离子亲石微量元素Sr、Ba、Rb、Pb、Th、U元素与占据角闪石结构的A和B位的K、Na、Ca等常量元素类质同象广泛,这些大离子微量元素在同源样品内波动变异较大,在异源样品间具有中等至较大的均值差异。高场强亲石元素如Zr、Hf、Sc、Y、REE、Nb、Ta等,在角闪石结构中占据C位的Fe、Mg、Al、Ti、Mn等常量元素之间进行复杂的类质同象替代,它们的含量相对稳定,同源样品内部变异较小,异源样品之间多种元素含量及其元素间的比值显示出较大的差异性,尤其是Be、Y、Zr、Hf和Sm含量以及Zr/Sc、Zr/Rb、Zr/Nb、Zr/Y、Y/Hf、K/Nb、Sc/Hf、Y/Nb、Rb/Hf等比值在黄河和长江角闪石中呈现集团式显著差异,可作为物源识别指标。多组元素比值散点图有明显定性识别河源矿物的功能,采用化学质量平衡法源解析,利用多种高场强微量元素含量值和最小二乘法计算,可实现物源的定量评估。

关键词 角闪石;亲石元素;物源识别;黄河口;长江口

第一作者简介 金秉福,男,1963年出生,博士,教授,海洋地质学,E-mail: bjin@126.com

中图分类号 P575.3 P736.21 **文献标志码** A

0 引言

中国东部陆架边缘海沉积物,主要来自于黄河和长江泥沙输送,这两条大江的物源识别,成为研究陆源碎屑沉积过程、沉积通量和沉积环境变化的关键问题^[1-4]。在多种物源识别方法中碎屑重矿物具有直接、明显的示踪作用^[5-11]。角闪石族矿物是长江和黄河沉积物中最常见的硅酸盐重矿物,虽然该族矿物抗风化能力不强,但主要来源于中国温带流域的母岩风化物^[12-16],绝大部分角闪石化学风化轻微,矿物的化学特征变化较小。由于晶体内存在多种元素广泛的类质同象,角闪石中不同元素含量或元素组合状况在不同范围内变化,受角闪石元素地球化学与母岩岩性和成因等因素制约^[17-21],角闪石化学特征

在总体相似的背景下会呈现一定地域属性,其中部分元素地域属性相对明显,差异显著,具有判别物源良好的定量数据特征^[22]。笔者曾对黄河、辽河和鸭绿江沉积角闪石晶体化学特征进行了初步对比分析,认为角闪石中多种元素含量或元素对比值,可作为物源识别的标志^[23-24]。本文在长江和黄河河口段河岸及近岸淤地系统取样分析基础上,就这两条河的角闪石亲石元素地球化学差异进行更为深入的对比研究,提出黄河和长江角闪石进行物源分析的主要指标以及物源解析方法。

1 黄河和长江水文与沉积物概况

黄河是世界上泥沙含量和输沙量最高的河流之

收稿日期:2020-07-14; 收修改稿日期:2020-10-03

基金项目:国家自然科学基金(41576057)[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41576057]

一,多年平均输沙量达约 $1.0 \times 10^9 \text{ t}^{[25]}$ 。黄河发源于青海省巴颜喀拉山的北麓,流经青藏高原、黄土高原和华北平原,注入渤海,全长 5 464 km,流域区面积约 $7.52 \times 10^5 \text{ km}^2$ 。黄河泥沙 90% 以上来源于中游黄土高原流域区的黄土堆积物^[26]。1128 年黄河下游在滑县决口夺泗河,经淮河入南黄海,在苏北形成废黄河三角洲^[27-29];1855 年黄河北归重入渤海后,灌河口至射阳河口之间的废黄河三角洲一直处于被侵蚀状态,侵蚀下来的沉积物向南搬运形成宽阔的潮坪,并快速地向海延伸。淮河、泗河等来源沉积物对废黄河沉积物的贡献在一定程度上改变了废黄河沉积物的成分构成,使其不同于现代黄河沉积物,但新老黄河沉积物物源特征非常相近^[30-32]。许多学者^[33-35]对河口及邻近海区碎屑矿物研究后普遍认为,黄河沉积物优势重矿物组合为普通角闪石—褐铁矿—绿帘石,云母、石榴子石是特征矿物。重矿物含量不高(2%~5%),其中以不稳定矿物为主,稳定重矿物少,黄河在不同河段的矿物组合变化较大,显著地受河流水动力环境影响,呈现出不同的矿物分异结果^[36]。对沉积物进行 2~6 ϕ 宽粒径多粒级分析,角闪石也是最多的重矿物^[37],含量在河口区重矿物中可达约 37.7%。

长江是世界第三、亚洲第一大河,发源于青藏高原的唐古拉山脉西南侧,干流自西而东横贯中国中部,数百条支流辐辏南北,于崇明岛以东注入东海,全长 6 397 km,流域面积广大,为 $1.80 \times 10^6 \text{ km}^2$ 。长江年输沙总量 $4.86 \times 10^8 \text{ t}$,是东海陆架沉积的最主要物质来源^[25,38]。长江流域地质背景复杂,有大面积分布的陆源碎屑岩、碳酸盐岩和较多分布的中酸性火成岩及局地分布的片岩、片麻岩等变质岩类,致使沉积物的物质来源相对复杂,矿物组分空间变异性大^[13,39]。对长江口、水下三角洲以及东海陆架沉积物的碎屑矿物研究认为,长江重矿物基本组合是普通角闪石+绿帘石+钛铁矿(或褐铁矿)^[40-42];重矿物含量变化大,3.64%~18.43%^[43],楣石、白云石是其特征矿物^[33],长江重矿物中角闪石的含量比黄河的更高^[4,44],平均达 54.9%,是最重要的重矿物,其地球化学特征对全岩沉积物地球化学具有控制作用。

2 样品与方法

2.1 样品采集

研究样品有 4 组,第一组采自黄河河口段的滨州、利津和垦利黄河口段的黄河河道的边滩、河床、

河漫滩、河道外的沼泽淤地以及垦利黄河故道,均为现代黄河物质,有 10 个样品点,采样时间有多个年份(2005,2014,2015)的春、秋枯水期;第二组样品采自废黄河口河床和河道外泛滥淤地,有 2 个样点,采样时间:2016 年 3 月;第三组采自苏北沿岸陆上农田,本文利用 1 个样点(SBY7,现代陆相洪积物,推断为长江物质),采样时间:2016 年 3 月;第四组采自长江口河段,自南京、扬州、镇江、南通、江阴到长江入海口的上海市崇明岛河道的边滩、江心洲、河漫滩以及河道外的沼泽淤地,有 13 个样品点,采样时间:2013 年 12 月和 2016 年 3 月。采样窗口是表面 20 cm×20 cm,深 5~10 cm,样品粒度目测有粗、中、细之分,有机质和生物碎屑含量很少,取样重量 5 kg 以上,研究区与采样点位置见图 1。

2.2 实验方法

2.2.1 重矿物分离

每件沉积物取原样干重 800~1 000 g,加入清水和 8~10 g 六偏磷酸钠搅拌、浸泡 24~36 h,对泥质含量高的试样采用超声波分散,使碎屑矿物与黏土完全分离。然后用自来水通过 31 μm 、63 μm 、125 μm 和 250 μm 的分析套筛反复冲洗,每个样根据粒级含量多寡分成 2~3 组不同粒级样品分样。每个分样经烘干、称重、检验后,取 200 g 左右试样,在三溴甲烷重液(CHBr_3 ,室温 20 $^\circ\text{C}$ 时密度为 2.89 g/cm^3)中进行轻、重矿物分离。重液漏斗每 15 分钟搅拌一次,每次 3 分钟;如此搅拌,重复三遍;静置 8 小时后,将轻、重矿物分别取出,经酒精冲洗,然后烘干和称重,计算得出重矿物的含量($\text{wt.}\%$)。

2.2.2 角闪石分选

首先,称取 2 g 左右经 CHBr_3 分离后得到的碎屑物重矿物样品,放入二碘甲烷(CH_2I_2 ,室温 20 $^\circ\text{C}$ 时密度为 3.32 g/cm^3)进行角闪石浮选(实验步骤同 CHBr_3 分离轻重矿物),将获取的悬浮在二碘甲烷之上的样品冲洗、烘干。第二步,将烘干的样品在强磁铁下进行磁性分选,分选出角闪石细矿。第三步,将磁选出来的角闪石细矿加入 10% 的稀盐酸和少许 SnCl_2 ,经热水浴浸泡 3 个小时,溶解去除碳酸盐和褐铁矿。第四步,调配密度为 3.10 g/cm^3 重液,将分选样品进行黑云母和角闪石分离,下沉矿物是角闪石精矿。第五步是在双目体视显微镜下进行角闪石观察、鉴定,最后进行手工挑选,挑选样品中所有角闪石(主要是普通角闪石),同时剔除杂质,也剔除风化强烈、蚀变严

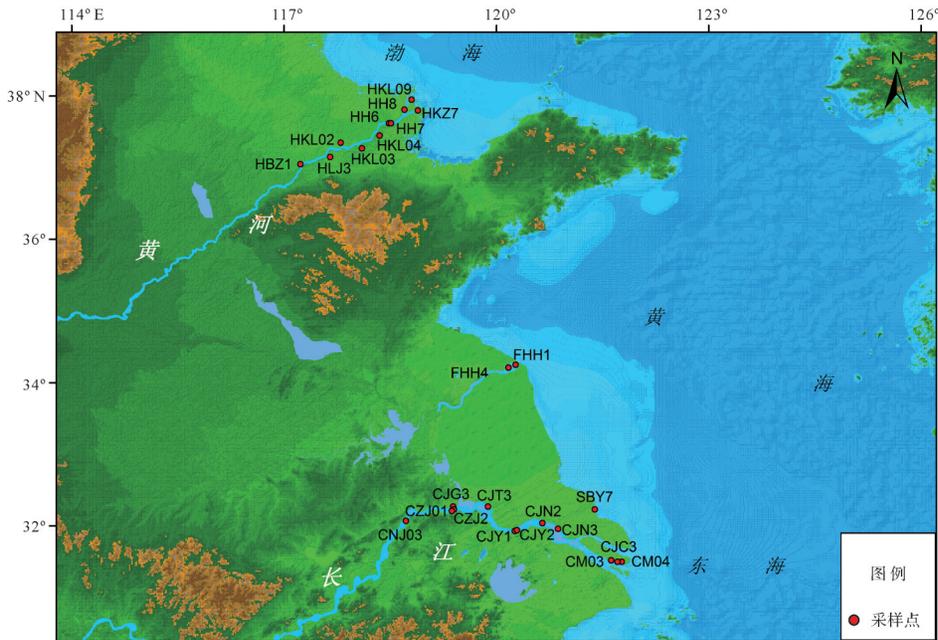


图1 研究区与采样点位置图

Fig.1 Schematic sketch of sampling locations

重和有包裹体等不洁净的角闪石^[45]。本研究获取三种粒级角闪石样品共38个,纯度达97%以上,群体矿物化学分析需要挑选的角闪石总量多于50 mg(含角闪石少的样品至少挑出25 mg,根据角闪石晶形和密度测算,需要挑选约数千颗至数万颗角闪石碎屑),其测试值可代表该样品中不同种角闪石含量的加权平均值。

2.2.3 角闪石群体矿物化学分析

准确称取50 mg样品于聚四氟乙烯溶样内胆中,加几滴高纯水润湿后,加入1.50 mL高纯HNO₃、1.50 mL高纯HF,摇匀,加盖及钢套密闭,放入烘箱中于190 °C分解48 h以上。冷却后取出溶样内胆,置于电热板上蒸干后,加入1.5 mL HNO₃蒸至湿盐状,加入3 mL体积分数为50%的HNO₃和0.5 mL Rh (1.0×10⁻⁶)内标溶液,加盖及钢套密闭,放入烘箱中于150 °C分解8 h以上,以保证对样品的完全提取。冷却后用去离子水定容至50.00 g,上ICP-OES(全谱直读电感耦合等离子体光谱仪,型号ICAP 6300)测定常量元素。从待测溶液中取出10.00 g,用去离子水稀释至20.00 g,用IPC-MS(电感耦合等离子体质谱仪,型号:Thermo XSeries 2)测微量元素^[46]。此实验由自然资源部第一海洋研究所“海洋地质与成矿作用重点实验室”完成。

3 结果与讨论

3.1 角闪石元素地球化学基本特征

黄河和长江不同样品的角闪石显微鉴定特征非常相似,难以有效物源区分。把产在河口区的每个沉积物样品中的数千个角闪石颗粒作为一个测试样品来进行地球化学分析,其数据既是这条河流所含各种角闪石物质成分和比例的最终结果,也是河流入海物质中角闪石原始组分的反映,是示踪沉积物入海扩散的基础^[24]。本研究通过ICP-OES和IPC-MS方法测试了38组群体角闪石样品的50种元素含量,除常量元素Si受样品用量制约没有测试外,其它常量元素、大部分微量元素包括稀土元素测试结果均准确可靠。

3.1.1 元素含量基本状况

角闪石主要元素中测出Al₂O₃、CaO、TFe₂O₃、TiO₂、MgO和Na₂O,其中TFe₂O₃含量最高,黄河和长江平均含量分别为17.0%和16.7%,含量次高的为CaO、Al₂O₃和MgO,大都为11%~9%;Na₂O和TiO₂含量略高于1%;次要元素为K₂O和MnO,含量较低,分别只有约0.6%和0.3%。从平均值比较来看,黄河和长江角闪石常量(主要+次要)元素含量十分接近,差异性小(表1),黄河角闪石Na₂O、K₂O、MnO和TFe₂O₃略高,长江角闪石中MgO、Al₂O₃、CaO、TiO₂稍高。

差异性较大的是 K_2O , 二者相对偏差达到 14.1%, 接近中等差异(15%~20%)水平。建造角闪石晶体除必须的常量元素外, 充填在晶格间的微量元素, 含量在 10^{-4} 级的元素有 P、V、Cr、Zn 和 Sr 五种; 含量在 10^{-5} 级别的元素有 Ba、Zr、Sc、Co、Ni、Ga、Nb、Pb、Y、La、Ce、Nd、Sm、Gd, 共 14 种; 含量在 10^{-6} 级别的元素, 有 Li、Be、Cu、Ge、Rb、Mo、Hf、Th、Pr、Eu、Tb、Dy、Ho、Er 和 Yb, 共 15 种, 其余元素含量在 10^{-7} 级及其以下有 Cd、Cs、Ta、W、Tm、Lu、Tl 和 U, 共 8 种。黄河口和长江口沉积角闪石中亲石元素种类丰富(表 2), 本研究测出微量元素 36 种, 具有复杂性和差异性, 为区分物源奠定了良好的地球化学基础。

3.1.2 不同粒度角闪石元素含量状况

本研究含有三个粒度角闪石测试数据, 黄河系列 17 个样品中, 没有分选出 125~250 μm 粒级的样品, 分选出 63~125 μm 粒级 11 个, 31~63 μm 粒级 6 个; 长江系列 21 个样品中, 125~250 μm 粒级 2 个(CJT3/125-250 和 CJN3/125-250), 63~125 μm 粒级 12 个, 31~63 μm 粒级 7 个。

采用不同粒度单矿物是为了分析不同粒度间, 同种矿物地球化学特征是否存在明显的差异性, 是否也受粒度控制影响。从沉积学原理上推断^[47-49], 砂粒级角闪石碎屑在搬运过程中是以底移和跃移运动着, 而粉砂级角闪石多以跃移和悬浮搬运为主。因

表 1 黄河口和长江口系列样品角闪石主要亲石元素含量的均值与偏差

Table 1 Mean value and deviation of main lithophile elements of amphiboles in estuaries of the Huanghe River and Changjiang River

亲石元素	黄河 HR(n=17)			长江 CR(n=21)			CR-HR RD
	平均值	SD	CV	平均值	SD	CV	
Al ₂ O ₃	9.56	0.53	5.56	9.73	0.44	4.53	1.79
TFe ₂ O ₃	17.04	1.12	6.56	16.70	0.89	5.34	-2.02
MgO	10.20	0.57	5.61	10.40	0.50	4.77	1.95
CaO	11.06	0.38	3.41	11.63	0.39	3.36	5.03
Na ₂ O	1.13	0.09	8.01	1.09	0.06	5.89	-3.50
TiO ₂	1.10	0.14	12.98	1.17	0.12	10.16	5.74
K ₂ O	0.67	0.07	9.73	0.59	0.06	10.14	-14.11
MnO	0.35	0.02	6.02	0.33	0.02	4.82	-5.54
Li	7.97	2.15	27.01	10.42	2.08	20.00	26.63
Be	1.62	0.16	9.71	2.05	0.22	10.88	23.47
Sc	75.31	6.56	8.71	72.62	5.21	7.17	-3.64
V	360.83	28.31	7.85	382.26	17.02	4.45	5.77
Cr	251.94	34.78	13.81	280.33	41.68	14.87	10.67
Rb	6.62	0.56	8.46	6.50	1.07	16.40	-1.80
Sr	105.16	41.28	39.25	154.51	74.34	48.11	38.01
Y	56.41	4.74	8.41	48.52	5.42	11.17	-15.04
Zr	64.77	7.37	11.37	102.64	10.47	10.20	45.24
Nb	15.78	1.20	7.61	17.54	1.80	10.25	10.58
Ba	62.61	13.05	20.85	52.65	10.94	20.79	-17.28
La	20.25	4.12	20.35	25.72	5.45	21.18	23.81
Ce	59.78	8.69	14.53	63.89	10.74	16.85	6.64
Pr	9.32	1.04	11.16	8.96	1.16	12.93	-3.94
Nd	43.46	3.86	8.88	39.12	4.19	10.70	-10.51
Sm	11.13	0.67	6.0	9.31	0.75	8.1	-17.81
Hf	2.65	0.15	5.63	3.47	0.33	9.44	26.58
Ta	0.92	0.44	47.62	1.14	0.66	57.86	21.27
Pb	10.29	3.96	38.54	11.14	3.89	34.95	7.97
Th	1.30	0.54	41.29	3.32	1.10	33.16	87.51
U	0.49	0.12	24.39	0.72	0.18	25.32	38.71

注: 含量单位, 氧化物%, 微量元素 10^{-6} ; 平均值为系列数值中去掉一个最大值和一个最小值的 trimmean 值; SD 为标准偏差; CV 为变异系数(%) = $SD/trimmen * 100$; RD 为相对偏差(%) = $(E_{CR} - E_{HR}) / (E_{CR} + E_{HR}) * 200$; 废黄河样列入黄河样品系列中, 苏北沿岸样列入长江样品系列中。

表2 黄河口和长江口系列样品角闪石主要微量亲石元素丰度($\times 10^{-6}$)
Table.2 Abundance of major trace lithophile elements of amphiboles in estuaries
of the Huanghe River and Changjiang River ($\times 10^{-6}$)

编号粒级/ μm	Li	Be	Sc	V	Cr	Rb	Y	Sr	Zr	Nb	Ba	Ce	Hf		
黄	HKL02/63-125	9.94	1.75	72.68	397.98	210.28	7.08	55.42	55.20	57.63	14.18	85.26	57.98	2.57	
	HKL03/63-125	11.84	1.86	65.40	393.67	240.68	6.65	58.16	65.42	63.09	17.44	83.42	62.27	2.84	
	HKL04/63-125	13.61	1.64	65.88	388.47	229.37	7.37	57.71	72.24	56.77	16.08	85.43	77.06	2.68	
	HKL09/63-125	10.86	1.76	67.48	401.02	235.94	6.49	57.20	63.53	56.49	15.16	85.82	66.29	2.77	
	HH8/63-125	6.69	1.45	74.45	341.69	336.33	6.14	48.49	67.94	59.82	14.43	63.40	49.08	2.61	
	HBZ1/63-125	6.63	1.59	72.27	333.13	278.22	6.43	53.09	165.32	60.03	14.92	56.09	67.03	2.66	
	HLJ3/63-125	5.87	1.24	63.95	284.75	240.78	5.78	45.50	118.06	52.44	12.93	55.31	57.44	2.26	
	HH6/63-125	7.28	1.58	75.00	340.44	292.11	6.81	50.50	82.58	61.80	15.07	60.97	52.22	2.58	
	HKZ7/63-125	6.69	1.63	76.59	343.52	252.44	6.54	59.66	113.70	67.52	17.20	65.35	69.23	2.78	
	FHH1/63-125	6.33	1.49	76.95	354.58	268.11	7.97	53.50	105.83	75.63	15.58	56.05	56.71	2.43	
河	FHH4/63-125	6.36	1.64	76.01	348.43	283.00	6.75	53.11	141.27	62.53	15.60	62.20	72.75	2.58	
	HH8/31-63	7.44	1.57	83.07	360.25	265.26	5.94	59.26	113.00	66.64	15.90	52.58	54.84	2.59	
	HBZ1/31-63	7.74	1.57	82.50	357.29	281.14	6.01	61.66	184.50	71.45	15.72	53.01	65.37	2.58	
	HLJ3/31-63	7.55	1.56	81.95	358.56	254.92	7.09	57.29	139.30	76.27	17.35	55.78	56.82	2.74	
	HH7/31-63	8.08	1.93	84.82	375.40	234.77	6.97	60.53	65.43	65.86	16.35	51.71	46.49	2.63	
	FHH1/31-63	8.25	1.57	78.16	360.04	196.49	6.21	61.53	94.28	69.99	16.72	51.77	48.83	2.77	
	FHH4/31-63	7.88	1.62	81.24	358.98	212.06	6.78	60.70	169.56	76.37	16.40	52.47	59.87	2.84	
	长	CJT3/125-250	12.36	1.94	72.95	372.90	354.12	8.40	39.66	109.32	100.43	16.00	59.18	41.60	3.50
		CJN3/125-250	9.41	2.04	74.76	375.25	315.95	6.75	45.98	85.97	106.57	18.10	51.57	57.31	3.74
		CJG3/63-125	9.45	2.32	72.31	365.51	301.02	5.74	45.14	230.31	98.86	16.16	41.69	62.80	3.41
CZJ2/63-125		9.59	2.08	72.63	363.83	331.33	7.63	41.53	165.84	119.48	17.12	58.85	76.78	3.67	
CJT3/63-125		8.82	1.85	71.81	373.08	342.67	7.17	41.39	190.09	118.71	18.96	59.69	70.11	3.64	
CJY2/63-125		9.53	2.09	73.41	365.18	299.97	7.27	51.03	200.77	106.59	15.93	48.43	51.62	3.27	
CJN2/63-125		8.99	1.90	74.48	375.15	323.73	7.72	48.34	175.69	108.71	19.46	52.89	71.83	3.47	
CJN3/63-125		9.77	1.95	74.08	368.93	327.52	7.25	45.45	157.24	91.30	21.87	40.53	73.04	3.73	
SBY7/63-125		10.52	1.82	71.52	362.92	312.22	7.65	55.09	289.18	108.82	17.61	57.56	82.62	3.35	
CM03/63-125		13.55	2.14	64.35	408.86	241.69	6.78	53.08	94.83	96.43	15.01	64.63	65.60	3.64	
江	CM04/63-125	16.25	2.47	64.46	400.72	273.41	7.35	50.31	87.86	128.36	18.04	76.54	73.28	4.53	
	CZJ01/63-125	15.02	2.29	67.08	421.11	235.53	6.15	63.07	76.95	101.79	18.42	71.71	62.16	3.86	
	CJY01/63-125	12.10	2.65	67.68	409.84	236.44	5.13	49.50	75.39	85.43	17.46	63.90	60.54	3.39	
	CNJ03/63-125	11.03	1.97	57.51	396.80	216.75	5.13	47.06	67.77	88.31	13.43	64.79	61.19	2.96	
	SBY7/31-63	8.76	1.75	76.13	372.96	252.57	5.77	50.95	206.10	103.45	16.86	46.75	54.43	3.30	
	CJG3/31-63	10.18	2.04	77.35	394.08	274.89	7.72	52.30	206.06	110.00	18.87	45.84	66.46	3.45	
	CZJ2/31-63	9.66	1.92	76.84	393.68	227.21	5.70	47.98	177.55	98.43	17.94	40.17	58.10	3.52	
	CJY2/31-63	9.15	1.87	76.78	381.52	265.11	5.53	48.56	233.52	95.16	16.36	41.48	65.27	3.10	
	CJN2/31-63	9.98	2.01	76.27	390.54	266.00	5.03	44.24	72.03	101.87	18.03	43.07	44.26	3.38	
	CJN3/31-63	9.40	2.22	74.83	371.37	241.22	5.06	47.95	100.97	94.60	19.65	43.20	59.07	3.18	
CJC3/31-63	9.46	2.01	77.91	382.78	257.78	5.97	56.03	317.69	100.59	17.26	44.51	79.97	3.25		

此,粗粒角闪石应该有较多近源成分,而中细粒矿物来源区可能比粗粒的更加广大,多源性更强。

从同河流不同粒度角闪石同种元素相对偏差来看(图2),黄河角闪石中粒与细粒之间,大部分元素(31种)相对偏差 $<15\%$,即无显著性差异。仅有P、Li、Sr、Ba、La、Cs、Ta、Pb、Th、U这几种元素同系列数据间变异系数均 $>20\%$,即有显著性差异。说明黄河角闪石中粒级和细粒级之间大部分元素、特别是常

量元素没有显著性差异,即整体地球化学特征相近,可以认为来源区一致。长江口角闪石有粗中细三种粒度,相对偏差计算表明,三种粒度之间有一定差异,但差异较小,中粒与细粒之间相近,相对偏差较小,而粗粒与细粒之间相对偏差较大,长江变异系数 $>20\%$ 的元素与黄河变异大的元素种类相近(表1),也就是说,长江口角闪石碎屑的粒度效应较小,大部分元素呈现非显著性含量波动,可认定为同一来源

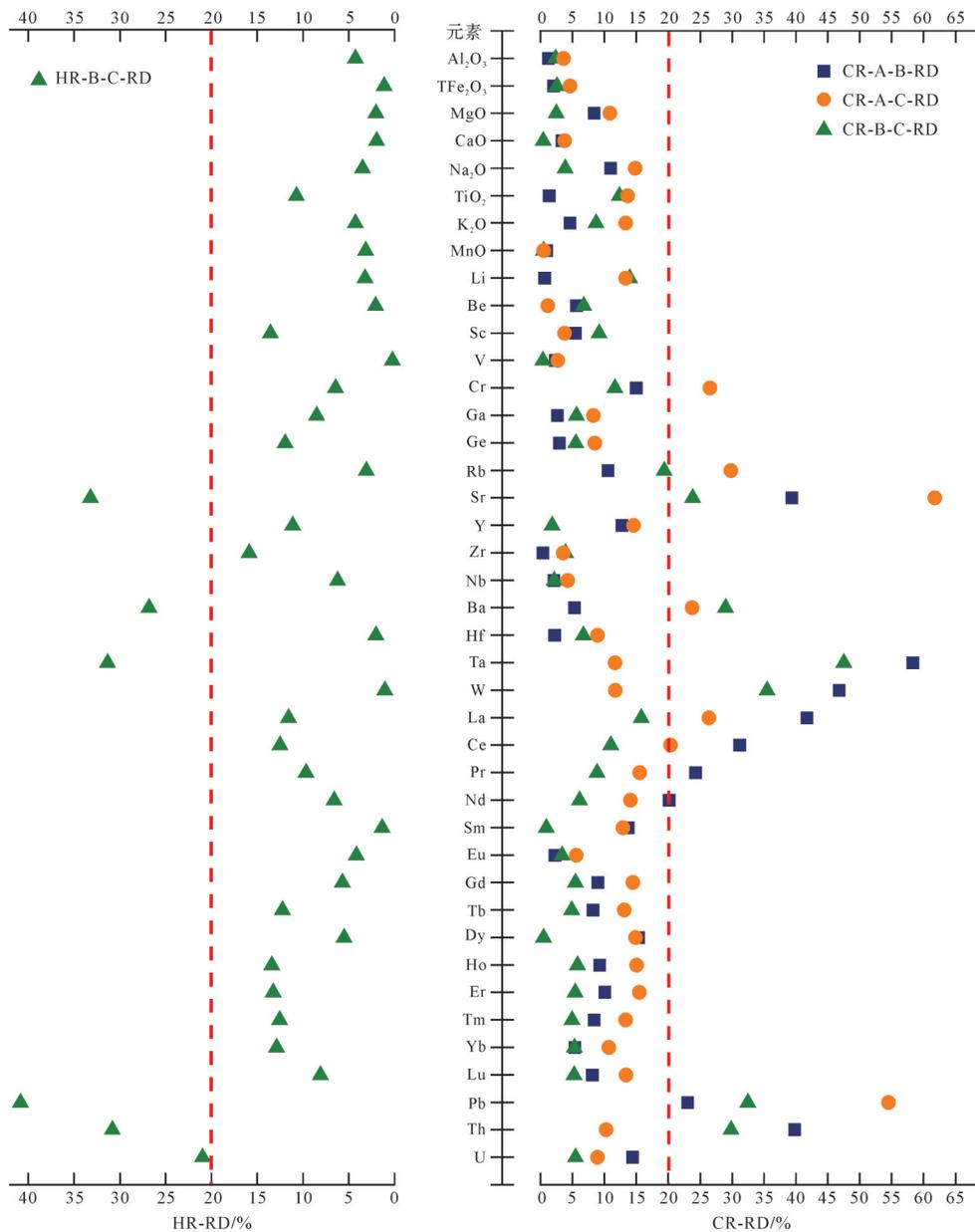


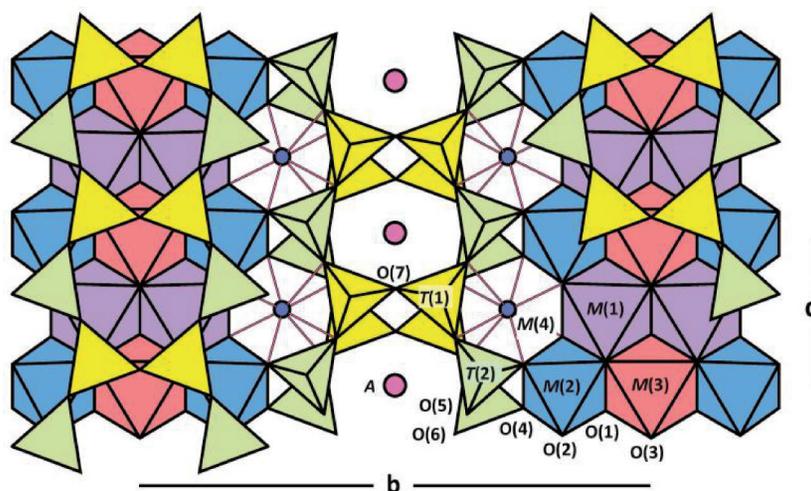
图2 黄河口和长江口不同粒级沉积角闪石元素含量相对偏差
(A、B、C分别代表125~250 μm、63~125 μm、31~63 μm的角闪石)

Fig.2 Relative deviation of elements in amphibolite with different grain grades in estuaries of the Huanghe River and Changjiang River

下的沉积产物。在两组样品中,变异性大的元素,有的是因为含量很低如Ta、W、Cs、Th、U(10⁻⁶~10⁻⁷量级),微小的测试误差可能带来数据的强烈波动;有些元素如P、Sr、Ba、Li等是相对活泼的元素,而且与生物活动关系密切,不排除在地表运动过程中的风化影响。比较之下,极细砂—粗粉砂粒级(125~31 μm)是群体角闪石测试的适当粒级,代表角闪石在注入海区前的平均化学组成。

3.2 亲石元素地球化学特征

角闪石族矿物晶体结构为硅氧四面体[Si₄O₁₁]或[(Si,Al)₄O₁₁]基团以顶角相连接成的平行C轴的双链结构,链与链之间借助A、M₁、M₂、M₃、M₄位置上的阳离子连接起来^[50-51](图3)。标准的角闪石晶体化学通式为:A₀₋₁B₂C₅^MT₈^NO₂₂W₂,式中上角注的罗马数字为配位数,下角注的阿拉伯数码为原子数,其中A代表A位(6~12次配位)的□、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、H₃O⁺;B代表M₄位(6~8次配位)的Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Li⁺;

图3 单斜角闪石 C2/m 投影在(100)晶面上的晶体结构^[50]Fig.3 Crystal structure of monoclinic C2/m amphiboles projected onto (100)^[50]

C代表六次配位的M₁、M₂和M₃位的Mg²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺、Cr³⁺、Zr⁴⁺、Zn²⁺、Li⁺,这类阳离子位于双链中活性氧及(OH, F, Cl⁻)离子组成的八面体空隙中;T代表四次配位的T₁(空隙较大)和T₂(空隙较小)的Si⁴⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺、Be²⁺等;W位阴离子占位O₃是OH⁻、F⁻、Cl⁻和O²⁻[50,52]。一般说来M₁、M₂、M₃、T₁和T₂位中阳离子置换不伴随结构的明显改变,而M₄配位多面体相对较大,易畸变,阳离子种类和数量变化则可引起晶系、对称型、空间群和矿物种的变化[53]。

角闪石的化学成分特别复杂,类质同象替换极为发育而多样。主要有Mg \rightleftharpoons Fe²⁺, Mg \rightleftharpoons 2Li(Fe³⁺, Al), Si \rightleftharpoons ^{IV}Al, Ti \rightleftharpoons Al, 2Na¹⁺ \rightleftharpoons Ca²⁺, ^{VI}Al \rightleftharpoons Fe³⁺, Fe²⁺ \rightleftharpoons Fe³⁺, Mn²⁺ \rightleftharpoons Mg²⁺(Fe²⁺, Ca²⁺), OH \rightleftharpoons F等价或不等价置换,这主要与其复杂的结构特征和形成的条件(母岩成分,温度,压力,介质性质和地质作用等)及离子的电价、半径大小、电负性、晶体场稳定能和择位能有关[54]。角闪石是一个成分非常复杂的矿物族,矿物种类甚多,具有显著的化学成分标型[55]。

角闪石中含有众多亲石元素,包括Fe(具有多重性),角闪石中常量元素均为亲石元素,而微量元素在角闪石中以类质同象形式广泛存在,既有活动性较强(如Rb、Sr、Ba、Cs、Pb等)的大离子亲石元素,也有化学活动性较稳定的高场强元素(如Ti、Nb、Ta、Zr、Hf、Th、U和REE等)。

3.2.1 大离子亲石元素

大离子亲石元素是指离子半径大,电荷低(+1, +2),离子电位 $\pi < 3$,易溶于水的元素,这些元素地球化学活动性强,特别是有流体参与的系统非常容

易迁移。由表3可见,Na、K、Ca作为角闪石的常量元素,充填在A和B位,主要作用是平衡由于T和C位高电价元素的类质同象带来电价差异,与络阴离子的联系力较弱,是角闪石不同族种中成分变化最大的主要组分,所以角闪石分类首先根据B位置中的Ca、Na原子数分为5个组(亚族)[52],本研究发现黄河口和长江口样品角闪石均属于钙角闪石(组),可推断Ca含量变化主导了研究区角闪石化学成分的变化。地壳中元素丰度较小的大离子亲石元素Sr、Ba、Rb、U、Th、Pb等与K、Na、Ca有广泛的类质同象(一般具有微量元素置换常量元素的方向性,这有利于晶体晶格能的增加)[56]。这些微量元素在不同矿物中的含量差异取决于它们与常量元素发生类质同象置换的程度,在同种矿物中则取决于常量元素在这种矿物中的含量变化。Ba、Rb主要呈类质同象置换K,而Sr、Ba、Pb主要与Ca正相关。由表1角闪石主要亲石元素含量平均值可以见,由于K₂O_{黄河} > K₂O_{长江},相对偏差达到了14%,所以,黄河角闪石中Ba和Rb含量高于长江;由于CaO_{黄河} < CaO_{长江},导致黄河角闪石中Sr、Pb、U含量皆小于长江。由于角闪石在高温高压下Ca含量高[55],由此可推测长江角闪石比黄河的来源深度大,岩浆来源略偏向中酸性。

Ca离子半径(0.99Å)与镧系元素中前部离子半径(Nd³⁺半径为0.995Å)相近,REE³⁺常交代Ca²⁺,即REE³⁺+Na⁺ \rightarrow 2Ca²⁺,及REE³⁺+F⁻ \rightarrow Ca²⁺,故钙角闪石中可以测试到所有稀土元素,而且含量较高(Σ REE达 1.80×10^{-4}),特别与 Σ Ce族关系明显。除类质同象置换外,“内潜同晶”作用(一个元素进入某一晶格后,

表3 角闪石晶体结构中常量和微量亲石元素阳离子占位

Table 3 Cationic site occupancy of normal and trace lithophile elements in amphibole crystal structure

阳离子占位及配位数	常量元素 ^[51-52]	微量元素
T位, 4	Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , Ti ⁴⁺	Be ²⁺ , Cr ³⁺ , Ge ⁴⁺ , P ⁵⁺
C位(M ₁ , M ₂ 和M ₃), 6	Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Mn ³⁺ , Ti ⁴⁺	Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , REE ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , V ³⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , Nb ³⁺ , Ta ³⁺ , Sc ³⁺ , Y ³⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺
B位(M ₄), 6~8	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺	Si ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Li ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , REE ³⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺
A位(无序), 6~12	Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺	

它又可促使另外一个地化性质与其相似的元素进入该晶格中)也可能在角闪石这样高REE硅酸盐矿物中比较发育^[57]。刘英俊等^[56]认为含Ca的造岩矿物在岩浆作用及热液作用中分散了地壳中稀土的很大部分,在稀土元素地球化学行为方面起了很大的作用。

Li⁺半径虽然较小(0.68Å)、电价低,但其化学活性与大离子亲石元素类似,在岩浆中晚期进入铁镁质矿物,它在角闪石中含量中等,在黑云母中含量相对较高^[56]。Li⁺半径与Mg²⁺(0.65Å)相近,一般认为, Li置换Mg在角闪石B位中形成配位数为6的八面体,平衡大离子Na⁺和Ca²⁺占据B位所带来的配位多面体的畸变, Li作为角闪石中的微量成分,却是参加角闪石矿物种命名的少数微量元素之一。Oberti *et al.*^[58]认为, Li的晶体化学行为与Mg、Fe²⁺、Mn²⁺和Ca有很大不同,与Na的晶体化学行为更为相似,在B位上的Li显示与Na形成完全固溶体。

3.2.2 高场强元素

角闪石高场强元素主要来自于T位和C位多种阳离子的类质同象替代(表3),高场强元素离子电价较高(+3, +4),半径较小,具有较高的离子场强。硅氧四面体中的Si⁴⁺可被Al³⁺替代,由于Al³⁺的离子半径(0.50Å)较Si⁴⁺(0.42Å)大,所以替代Si⁴⁺的数量不超过1:3,否则将引起晶体结构的破坏^[53], Si⁴⁺也可少量被Ti⁴⁺、Fe³⁺、P³⁺、Ge⁴⁺替代; C位是角闪石发生常微量元素类质同象的主要场所,其常量元素离子是Mg²⁺和Fe²⁺,二者电负性较低,在角闪石结晶时优先进入晶格组成镁铁硅酸盐^[55],并可以有限制地相互替代,也均可被Mn²⁺部分置换,同时Mg²⁺可部分被Al³⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺、REE³⁺等替换, Fe在角闪石中的作用取决于其价态和占位。其它的一些过渡金属离子(如Ni²⁺、Cr³⁺、Co³⁺、V³⁺等)由于八面体择位能高^[59],在角闪石中强烈选择八面体配位位置, C位是大部分过渡元素优选进入的晶格位置。与附加阴离子(OH, F)⁻有关的M₁和M₃通常由二价阳离子Mg²⁺、Fe²⁺占据, M₂常由离子半径较小的三价、四价阳离子占据,如Fe³⁺、Al³⁺、

Ti⁴⁺、Mn⁴⁺等;因此,与主要元素Fe、Mg、Ti、Mn性质相近的V和Cr在微量元素中含量很高,高出其它微量元素1~2个数量级。常量元素的变化量在角闪石矿物结构的制约下通常变化较小,但与它们类质同象的微量元素则有可能放大了这种基础变化。在硅酸盐熔体中,与Be²⁺最接近是Si⁴⁺, Be²⁺是以[BeO₄]⁶⁻的形式对[SiO₄]⁴⁻进行代换,需要高价阳离子如Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、REE³⁺等,以补偿[BeO₄]⁶⁻的类质同象代换[SiO₄]⁴⁻时电价和能量的差异^[60],在富Na、K,介质是碱性条件下, [SiO₄]⁴⁻+Mg²⁺→[BeO₄]⁶⁻+Ti⁴⁺。因而Be多分散在硅酸盐造岩矿物中。在长江角闪石中,因为V、Cr、Zr、La、Ce值高于黄河,对应着Be值也高。这些高含量的高价阳离子往往与角闪石中常量元素Ti成正相关关系, TiO₂含量长江高于黄河,所以与Ti密切正相关的Zr、Hf、Nb、Ta,长江则高于黄河。有学者研究P在硅酸盐矿物与熔体之间分配系数,认为P是可以替代Si进入硅氧四面体中^[61]。

3.2.3 稀土元素

对黄河口和长江口角闪石稀土矿物测试结果显示,稀土总含量(不包括Y),黄河为1.87×10⁻⁴,长江为1.83×10⁻⁴,黄河略高于长江(表4), ΣLREE/ΣHREE黄河和长江的值分别为3.68、4.38,长江的轻稀土与重稀土分异程度大于黄河,轻稀土更富集。稀土元素其它分类法ΣCe/ΣY也代表轻稀土/(重稀土+Y)比值中黄河和长江分别为1.53、1.80,黄河比值略小,加入Y元素后黄河和长江轻重稀土比值差异缩小。ΣY值长江和黄河的差为1.31×10⁻⁵, Y元素长江和黄河差异比较大。黄河和长江角闪石的δCe值分别为1.04和1.01,都显示出Ce轻微正异常。Ce是REE中唯一能从3价氧化成4价的元素,其地球化学性质取决于氧化还原原态^[57],岩浆体系中有大量Fe²⁺,由于有Ce⁴⁺+Fe²⁺=Ce³⁺+Fe³⁺这一反应,岩浆过程中不可能有4价Ce出现。在地表风化过程中, Ce³⁺可氧化成Ce⁴⁺(呈CeO₂态), Ce⁴⁺在弱酸性条件下,易发在水解而滞留原地,使淋滤出来的溶液中贫Ce,造成Ce的负异

常,而原矿物(或残坡积层)则有可能为Ce正异常。笔者前期研究 δCe 为0.92~0.96^[24],与本次研究接近, δCe 的轻微正异常较大可能是风化影响,在河口沉积物中角闪石表面上看比较新鲜,实际上也遭受一定轻微化学风化,由于风化溶蚀作用,使离子半径较大的La,相对流失大、含量变低,而导致的 δCe 计算上的升高(因为 $\delta Ce = Ce_N / (La_N \cdot Pr_N)^{1/2}$),而非原生氧化环境下的成因显示。黄河和长江稀土元素的 δEu 值分别为0.60、0.69,表现出中等亏损,黄河亏损比长江严重。黄河和长江的Eu异常主要是受源岩生成条件的影响,对于区分二者源岩有一定的指示意义。

黄河和长江角闪石稀土元素的球粒陨石标准化分配模式相似,都是向右倾斜曲线近乎平行的状态(图4),二者主要差异出现在轻稀土前面元素上,即La、Ce长江多于黄河,而Pr、Sm、Nd则相反。

3.3 角闪石显著性物源识别指标的选取

由上述分析结果和讨论可知,大离子亲石元素充填在角闪石晶体结构的A位和B位,配位数6~12,配位多面体易发生畸变,与硅氧四面体的络阴离子团联结力不强,常量元素(K、Na、Ca、Mg)受晶体结构的制约虽然有一定变化,但变异性不显著,符合化学计量原则,但与K、Na、Ca、Mg性质相近的微量大离子

表4 黄河口与长江口沉积角闪石稀土元素含量($\times 10^{-6}$)与特征值
Table 4 Contents ($\times 10^{-6}$) and characteristic values of rare earth elements of amphibole in estuaries of the Huanghe River and Changjiang River

REE	平均值 _{HR}	平均值 _{CR}	特征值	平均值 _{HR}	平均值 _{CR}
La	20.37	25.69	ΣREE	186.51	182.79
Ce	60.02	63.72	$\Sigma LREE$	146.68	148.78
Pr	9.38	8.92	$\Sigma HREE$	39.83	34.00
Nd	43.66	39.03	$\Sigma LREE / \Sigma HREE$	3.68	4.38
Sm	11.11	9.30	ΣCe	146.68	148.78
Eu	2.15	2.12	ΣY	95.90	82.80
Gd	10.72	9.35	$\Sigma Ce / \Sigma Y$	1.53	1.80
Tb	1.94	1.64	Sm/Nd	0.25	0.24
Dy	10.78	9.27	La/Y	0.36	0.53
Ho	2.32	1.97	(La/Lu) _N	2.39	3.63
Er	6.23	5.28	(La/Yb) _N	2.30	3.49
Tm	0.94	0.78	(La/Sm) _N	1.15	1.74
Yb	5.98	4.96	(Gd/Yb) _N	1.45	1.52
Lu	0.91	0.76	δCe	1.04	1.01
Y	56.08	48.79	δEu	0.60	0.69

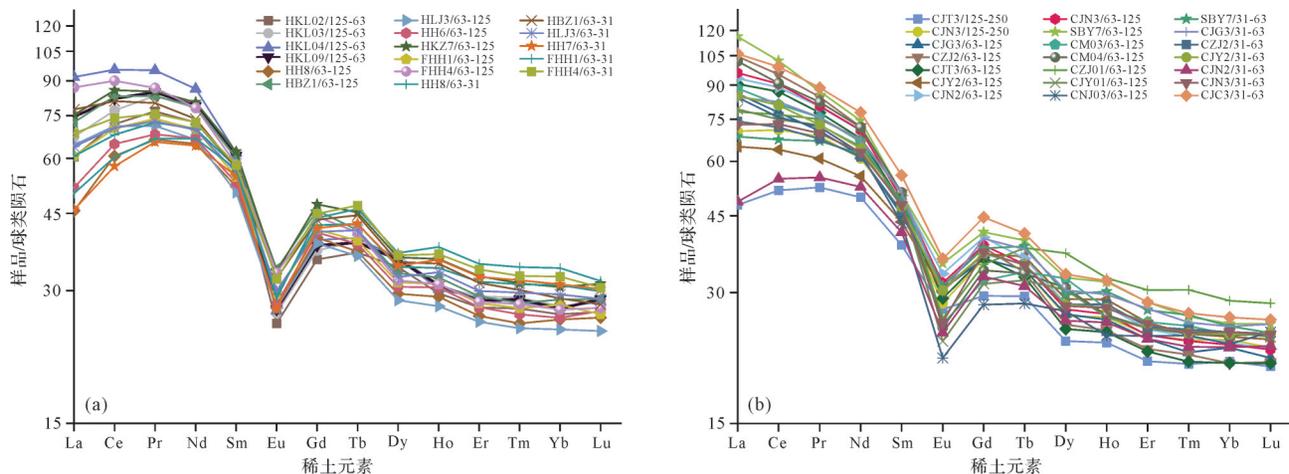


图4 黄河口和长江口沉积角闪石稀土元素球类陨石标准化分配模式
(a)黄河口;(b)长江口

Fig.4 Chondrite-normalized REE distribution patterns of amphibole from sediments in estuaries of the Huanghe River and Changjiang River

亲石元素,则表现为活泼,变异性大,如 Sr、Ba、La、Ce、Pb、Cs、Th、U 及 Li 等,它们的变异性在黄河和长江样品组内和组间均呈现显著性,说明它们对原始生成环境及后期变化比较敏感,含量变化范围大,这对物源区分不利。但有的元素如 Sr,黄河和长江平均值相对偏差大($RD \approx 38\%$),也可作为一个识别指标来利用。

高场强元素基本是角闪石晶体结构内的中心阳离子,处在硅氧四面体(T位)和双链活性氧构成的八面体(C位)空隙中,分别与阴离子氧形成键性强的共价键和离子键,常量元素(Mg、Fe、Mn、Ti、Al)变化轻微,组内变异系数 $<10\%$,相当稳定。同样,赋存T、C位的高场强微量元素(Be、Sc、V、Cr、Y、Zr、Nb、REE、Hf、Ta、Th、U等)多数变化也相对较小,稳定性强。即便如此,黄河和长江角闪石样品中这些元素含量还是有一定差异,与其原始生成地域元素丰度和温压环境有密切联系,对物源示踪而言,组间含量差异大的元素是物源分析的选取目标。黄河和长江角闪石中相对偏差大($RD > 15\%$)、而且在各自系列内变异系数小($CV < 15\%$)的元素,只有 Be、Y、Zr、Hf 和 Sm 五种(表1),也就是说这5种元素的含量差异可直接用于区分两河物源。

K、Sc、V、Cr、Rb、Nb、Rb、REE(La除外)这些亲石元素在黄河和长江角闪石中变异系数和相对偏差均 $<15\%$,虽然它们不能直接用于物源的区分上,但是它们在两河样品中相对高低不同,它们之间、再加上 Be、Y、Zr、Hf 和 Sm 的比值,如 Zr/Sc、Zr/Rb、Zr/Y、Y/Hf、K/Nb、Sc/Hf、Y/Nb、Y/Hf、Ce/Sm 等,表现为组内变异系数小、组间相对偏差大,都应是物源区分的合适指标;有些元素(如 Sr、Ba、Li、La、Ce、Pb、Th、U 等)虽然自身在组内标准偏差较大,但在黄河与长江两端元间相对偏差也较大(如 Li/Rb、Ba/Be、Cr/Ba、Zr/Ba、Cr/Y、Y/La、Th/U),应可作为物源辨识的辅助指标(表5)。

3.4 河流沉积物物源解析方法

碎屑角闪石群体的元素地球化学测试数据主要受两种因素影响,一是测样方法的随机误差,一般符合正态分布规律;二是不同源区角闪石的原生状况,即物源属性,但同一源区不同样品间元素含量会有数据波动(变幅),而不同源区间元素数据基础或变化趋势则不同。所以物源辨识只看某些指标是否存在差异以及差异大小还不够,还要看演化趋势和系

统状态特征。角闪石中多种元素含量和元素间比值,能够满足定量分析的变量条件要求,兼有定性识别物源属性和定量判别物源端元的两种功能。海洋地质研究表明,黄东海沉积物主要来源于黄河和长江,少量来源于周边其他中小型河流、以及海岸海底风化侵蚀产物^[62-63]。碎屑角闪石是沉积物中主要的重矿物,同源区其化学成分,在沉积物的搬运和沉积过程中,不会因任何原因而发生系统性变化,即使有一定化学风化,也仅仅是引起某几种元素的点状波动;多组化学指标出现集团式差异,则可判断为物源属性的不同。

3.4.1 定性识别

根据前面讨论的表5中元素对间的比值,选择适当的元素组合做散点图,就可以直观的判断物源属性的集合分离状况。角闪石中变异系数小的亲石元素(K、Zr、Hf、Sc、Y、Rb、Nb)比值间所呈现的散点图(图5),投影点中包含着不同粒级的角闪石元素比值,如 Y/Hf-Zr/Sc、Y/Nb-Zr/Rb、Sc/Hf-Zr/Y、Zr/Y-Zr/Sc、Rb/Hf-K/Nb、Sc/Hf-Y/Nb,样品集团黄河源与长江源分离明显,没有或少有交集。表5中加粗字体表示的元素对比值,如 Zr/Nb、V/Y、Nd/La 和 Ce/Sm 它们之间及与上述元素对任意组合的散点图(最好是元素比值 RD_{CR-HR} 值进行正负组合),也具有相近的物源集合分离图形。说明用角闪石中稳定的亲石元素来判识角闪石代表的物源效果明显,多个指标间的判识图物源指向清晰。

角闪石中变异系数较大的亲石元素(Sr、Ba、La、Th、U 等)比值间所呈现的散点图(图6),如 Zr/Ba-Sr/Rb、K/Zr-Sr/Rb、Th/U-Sc/La、Y/La-Sr/Ba,由于变异系数大的元素变幅较大,样品集团分布,黄河源与长江源出现部分或较大的交集,与变异系数小的亲石元素散点判识图相比效果欠佳,但部分指标依然有一定区分物源的功能,因为这些指标的基础状态有较明显的差别,如 Sr/Ba、Zr/Ba 和 Th/U 等。

3.4.2 定量判别

化学质量平衡法最早用于大气污染的源解析定量计算,在明确污染源信息的情况下,拟合得出的结果通常比较准确^[64-65],其原理完全可以应用在矿物或其它组分来源的定量判别上^[66-67]。因为黄河与长江角闪石的元素化学完全满足 CMB 的假设条件,即这两个来源角闪石中有多种元素含量相对稳定且有明显的差别,两源所排放的物质之间没有相互作用,在

表5 黄河口和长江口沉积角闪石特征亲石元素比值的均值、变异与偏差

Table 5 Mean, variation and deviation of the ratio of characteristic lithophile elements of amphibole in estuaries of the Huanghe River and Changjiang River

元素比值	AV_{HR}	SD_{HR}	CV_{HR}	AV_{CR}	SD_{CR}	CV_{CR}	RD_{CR-HR}
TFe ₂ O ₃ /MgO	1.67	0.15	9.25	1.61	0.12	7.42	-3.68
TiO ₂ /MnO	10.56	0.31	9.60	3.54	0.36	10.26	-10.56
CaO/K ₂ O	18.42	2.57	9.55	19.78	2.40	12.15	18.42
K/Sr	61.86	28.28	45.71	40.11	22.69	56.58	-42.67
K/Zr	87.92	14.88	16.92	47.90	7.91	16.52	-58.93
K/Nb	358.30	39.04	10.90	281.36	47.32	16.82	-24.05
Sr/Ba	1.82	0.89	48.77	3.21	1.79	55.71	55.50
Sr/Rb	16.30	6.77	41.50	24.45	11.82	48.32	40.01
Li/Rb	1.23	0.30	24.10	1.66	0.39	23.44	29.99
Ba/Be	39.25	6.91	17.60	25.77	4.76	18.46	-41.46
V/Ba	5.82	0.92	15.78	7.46	1.36	18.29	24.69
Cr/Ba	4.16	0.94	22.68	5.48	1.27	23.21	27.50
Zr/Ba	1.07	0.27	25.39	2.00	0.36	18.13	60.66
Zr/Sc	0.86	0.06	7.29	1.43	0.18	12.44	50.01
Zr/Rb	9.78	1.18	12.02	16.06	2.02	12.60	48.65
Zr/Nb	4.12	0.35	8.42	5.92	0.71	12.01	35.77
Zr/Y	1.16	0.11	9.73	2.14	0.34	15.99	59.61
V/Y	6.42	0.46	7.13	7.93	0.75	9.45	21.06
Cr/Y	4.58	0.93	20.28	5.87	1.38	23.48	24.68
Y/Hf	21.23	1.35	6.34	14.07	1.91	13.60	-40.56
Y/Nb	3.57	0.20	5.54	2.81	0.42	15.01	-23.95
Y/La	2.86	0.62	21.61	1.98	0.44	22.44	-36.28
Nd/La	2.20	0.30	13.53	1.56	0.20	13.56	-33.88
Sc/La	3.86	0.97	25.22	2.97	0.84	28.19	-26.30
Sc/Hf	28.54	2.71	9.50	20.83	2.45	11.76	-31.22
Rb/Hf	2.52	0.26	10.16	1.87	0.28	14.82	-29.84
Ce/Sm	5.39	0.59	10.89	6.81	0.77	11.25	23.39
Th/U	2.71	0.98	36.01	4.62	1.08	23.44	52.19

注:表中加粗字体元素对和它们之间的偏差是适当的物源辨识指标。

传输过程中的变化可以被忽略。模型由一组线性方程构成,海区角闪石中每一种化学元素的浓度等于源成分谱的元素含量值和源贡献浓度值乘积的线性和,依据质量守恒原理建立方程式(1),利用最小二乘法进行求解。

$$C_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} S_j \quad (i = 1, 2, \dots, I) \quad (1)$$

式中: C_i 代表海洋沉积角闪石成分谱中元素*i*的浓度测量值,ug/m³; F_{ij} 为第*j*类源成分谱中元素*i*的百分比,ug/ug; S_j 为第*j*类源贡献的质量浓度,ug/m³; I 为化学元素的个数, J 为沉积物源的个数。

在本研究中,角闪石中Be、Y、Zr、Hf和Sm五种元素在各自源区中含量相对稳定且有明显差异,是计算黄河和长江源贡献率的良好定量指标。即使不同海域中还有其他中小河流沉积角闪石来源加入形成

多源混合的沉积物,也能实现有限源定量评估,然后再结合角闪石在各自端元中的含量,来再计算各个河源物质的实际贡献比例。

4 结论

(1) 不同粒级的角闪石群体 ICP-OES 和 ICP-MS 的常微量元素化学测试,50种元素含量数值除少数元素组内相对偏差较大之外,大部分元素差异性较小,说明同流域来源的沉积角闪石在河口区随机分布,化学成分具有相对一致性,碎屑粒度效应较小,极细砂—粗粉砂粒级是群体角闪石测试的适当粒级,代表角闪石在注入海区前的平均化学组成。

(2) 在黄河口和长江口沉积物中,角闪石群体地球化学呈现钙角闪石亚族特征,高Ca、Mg和低

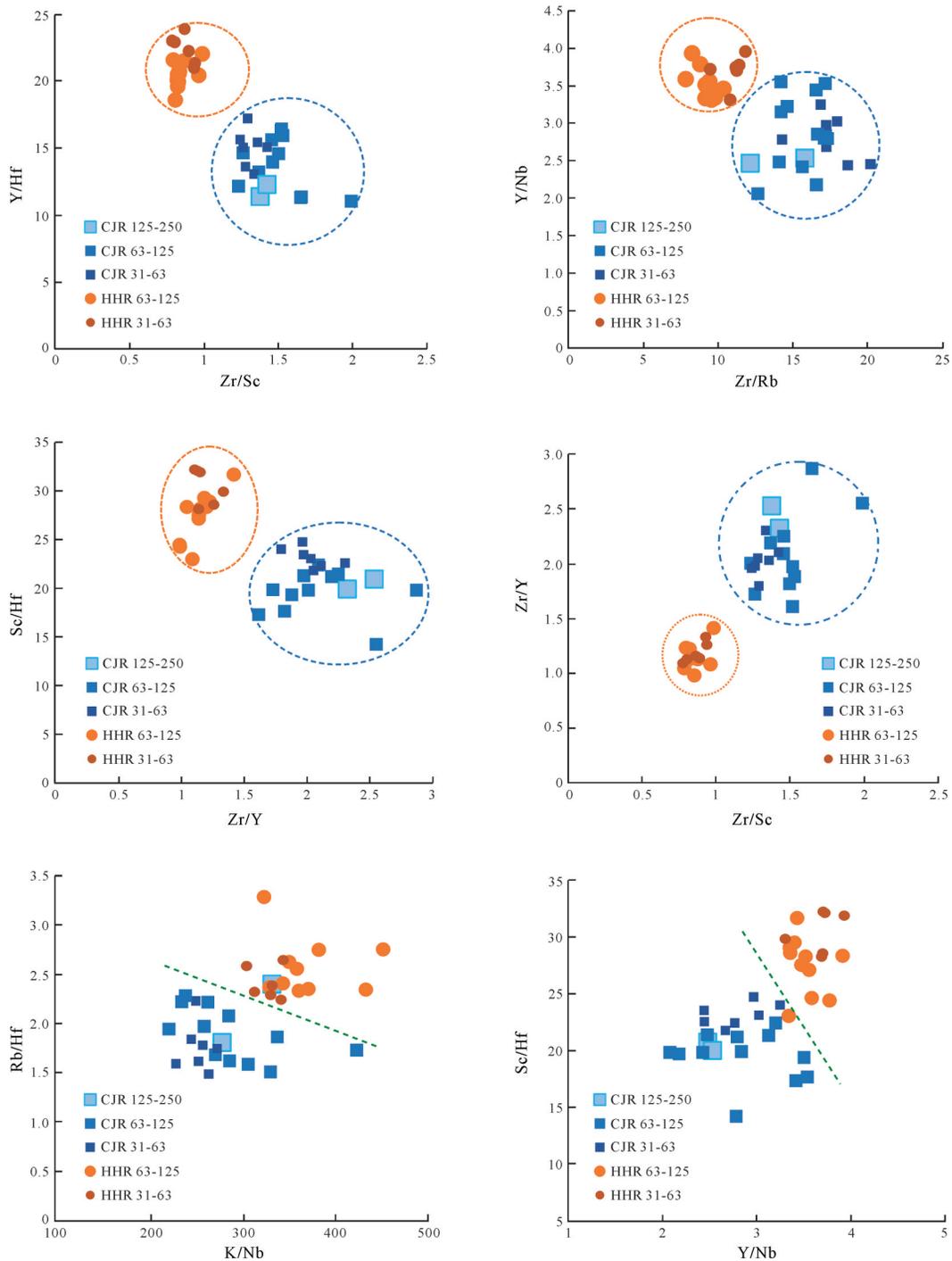


图5 角闪石中变异系数小的亲石元素比值间所呈现的散点图

Fig.5 Scatterplot of ratios of lithophile elements with small variation coefficients in amphiboles

Na、K,受角闪石结晶结构的制约,常量元素含量波动较小,微量元素中大离子亲石元素含量变异较大,高场强亲石元素如稀有和稀土元素与占据C位的Fe、Mg、Al、Ti、Mn等常量元素之间有着复杂的类质同象替代,含量相对稳定,同源样品内部变异较小。

(3) 角闪石元素地球化学物源识别功效较强,有

多对元素比值如 Zr/Sc、Zr/Rb、Zr/Nb、Zr/Y、Y/Hf、K/Nb、Y/Nb、Nd/La、Sc/Hf、Rb/Hf 及 Ce/Sm 在黄河和长江沉积角闪石中呈现集团式显著性差异,可作为物源定性识别指标,它们之间元素对散点图具有明显物源分区,采用化学质量平衡法源解析,利用多种高场强微量元素含量如 Be、Y、Zr、Hf 及 Sm 值和最小二乘法计算,可实现物源的定量评估。

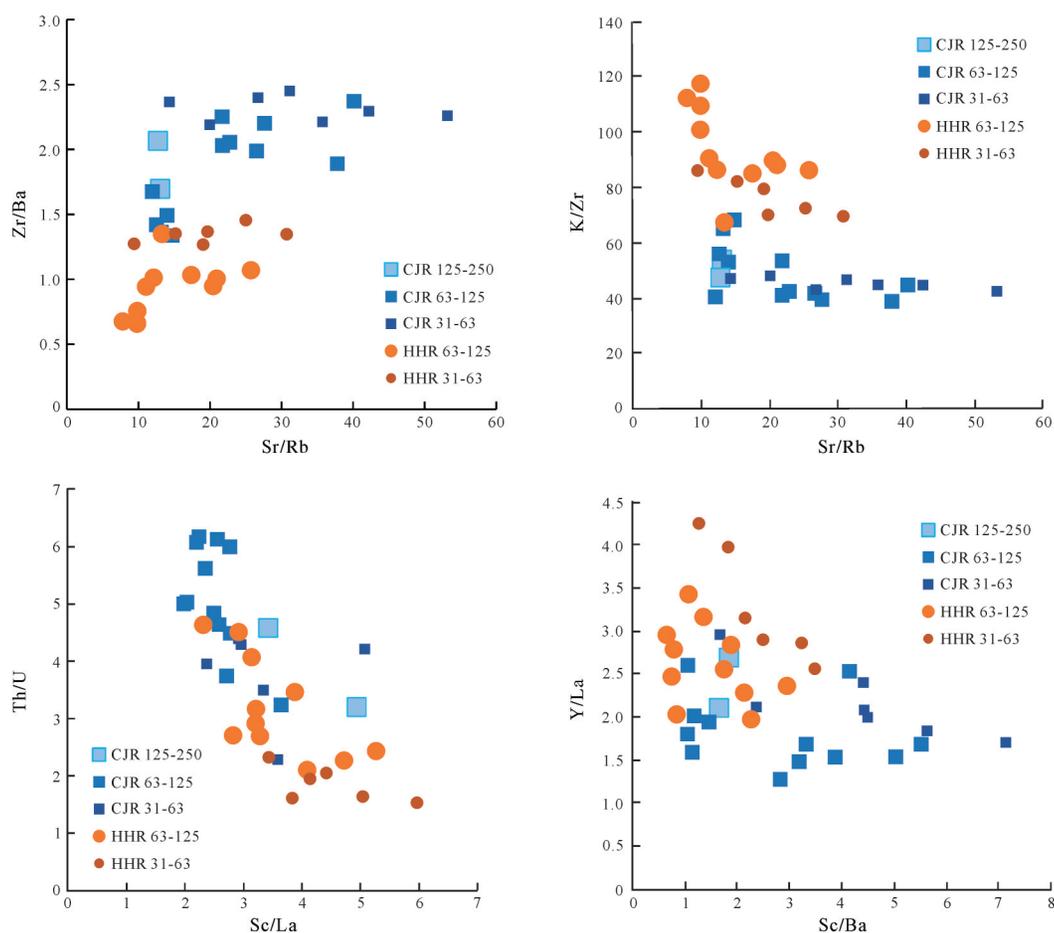


图6 角闪石中变异系数较大的亲石元素比值间所呈现的散点图

Fig.6 Scatterplot of ratios of lithophile elements with large fluctuation coefficients in amphiboles

参考文献(References)

- [1] Alexander C R, DeMaster D J, Nittrouer C A. Sediment accumulation in a modern epicontinental-shelf setting: The Yellow Sea[J]. *Marine Geology*, 1991, 98(1): 51-72.
- [2] Yang S Y, Li C X. Elemental composition in the sediments of the Yangtze and the Yellow Rivers and their tracing implication [J]. *Progress in Natural Science*, 2000, 10(8): 612-618.
- [3] Bianchi T S, Allison M A. Large-river delta-front estuaries as natural "recorders" of global environmental change [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(20): 8085-8092.
- [4] Wang Z B, Li R H, Yang S Y, et al. Comparison of detrital mineral compositions between stream sediments of the Yangtze River (Changjiang) and the Yellow River (Huanghe) and their provenance implication [J]. *China Geology*, 2019, 2(2): 169-178.
- [5] Morton A C. Geochemical studies of detrital heavy minerals and their application to provenance research [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 1991, 57(1): 31-45.
- [6] Crowley S F, Stow D A V, Croudace I W. Mineralogy and geochemistry of Bay of Bengal deep-sea fan sediments, ODP Leg 116: Evidence for an Indian subcontinent contribution to distal fan sedimentation [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 1998, 131(1): 151-176.
- [7] Morton A C, Whitham A G, Fanning C M. Provenance of Late Cretaceous to Paleocene submarine fan sandstones in the Norwegian Sea: Integration of heavy mineral, mineral chemical and zircon age data [J]. *Sedimentary Geology*, 2005, 182(1/2/3/4): 3-28.
- [8] Dill H G, Melcher F, Füßl M, et al. Accessory minerals in cassiterite: A tool for provenance and environmental analyses of colluvial - fluvial placer deposits (NE Bavaria, Germany) [J]. *Sedimentary Geology*, 2006, 191(3/4): 171-189.
- [9] Chen J, Wang Z H, Chen Z Y, et al. Diagnostic heavy minerals in Plio-Pleistocene sediments of the Yangtze Coast, China with special reference to the Yangtze River connection into the sea [J]. *Geomorphology*, 2009, 113(3/4): 129-136.
- [10] Sevastjanova I, Hall R, Alderton D. A detrital heavy mineral viewpoint on sediment provenance and tropical weathering in SE Asia [J]. *Sedimentary Geology*, 2012, 280: 179-194.
- [11] Yue W, Jin B F, Zhao B C. Transparent heavy minerals and

- magnetite geochemical composition of the Yangtze River sediments: Implication for provenance evolution of the Yangtze Delta[J]. *Sedimentary Geology*, 2018, 364: 42-52.
- [12] Sun J M. Provenance of loess material and formation of loess deposits on the Chinese Loess Plateau[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 203(3/4): 845-859.
- [13] Yang S Y, Wang Z B, Guo Y, et al. Heavy mineral compositions of the Changjiang (Yangtze River) sediments and their provenance-tracing implication[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2009, 35(1): 56-65.
- [14] Vezzoli G, Garzanti E, Limonta M, et al. Erosion patterns in the Changjiang (Yangtze River) catchment revealed by bulk-sample versus single-mineral provenance budgets[J]. *Geomorphology*, 2016, 261: 177-192.
- [15] Pan B T, Pang H L, Gao H S, et al. Heavy-mineral analysis and provenance of Yellow River sediments around the China Loess Plateau [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 127: 1-11.
- [16] Pang H L, Pan B T, Garzanti E, et al. Mineralogy and geochemistry of modern Yellow River sediments: Implications for weathering and provenance [J]. *Chemical Geology*, 2018, 488: 76-86.
- [17] Best M G. Mantle-derived amphibole within inclusions in alkali-basaltic lavas [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1974, 79(14): 2107-2113.
- [18] 牛利锋, 张宏福. 南太行山地区中基性侵入岩中角闪石的矿物学及其成因[J]. *大地构造与成矿学*, 2005, 29(2): 269-277. [Niu Lifeng, Zhang Hongfu. Mineralogy and petrogenesis of amphiboles from intermediate- mafic intrusions in southern Taihang Mountains [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2005, 29(2): 269-277.]
- [19] Demény A, Harangi S, Vennemann T W, et al. Amphiboles as indicators of mantle source contamination: Combined evaluation of stable H and O isotope compositions and trace element ratios[J]. *Lithos*, 2012, 152: 141-156.
- [20] Krawczynski M J, Grove T L, Behrens H. Amphibole stability in primitive arc magmas: Effects of temperature, H₂O content, and oxygen fugacity [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2012, 164(2): 317-339.
- [21] 陈祖兴, 曾志刚, 王晓媛, 等. 冲绳海槽南部流纹岩中角闪石的化学特征及其对岩石成因的指示[J]. *海洋学报*, 2017, 39(12): 74-89. [Chen Zuxing, Zeng Zhigang, Wang Xiaoyuan, et al. Geochemical characteristics of amphiboles in the rhyolite from the southern Okinawa Trough, and its implication for petrogenesis[J]. *Haiyang Xuebao*, 2017, 39(12): 74-89.]
- [22] 赵利. 长江、黄河入海沉积角闪石的矿物化学特征及对中国陆架泥质沉积的物源指示意义[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014. [Zhao Li. Mineral chemical characteristics of the Yangtze River, Yellow River sediments and provenance implications in the mud area of East China Sea [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.]
- [23] 金秉福, 岳伟, 王昆山. 黄河沉积中角闪石矿物晶体化学特征和成因分析[J]. *海洋学报*, 2013, 35(1): 131-143. [Jin Bingfu, Yue Wei, Wang Kunshan. The crystallochemistry characteristics and genetic analysis of amphibole in the sediments of the Huanghe River [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2013, 35(1): 131-143.]
- [24] 金秉福, 岳伟, 王昆山. 黄河、辽河和鸭绿江沉积角闪石矿物化学特征对比及物源识别[J]. *海洋学报*, 2014, 36(4): 11-21. [Jin Bingfu, Yue Wei, Wang Kunshan. Chemical composition of detrital amphibole in the sediments of the Huanghe River, Liaohe River and Yalu River, and its implication for sediment provenance [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, 36(4): 11-21.]
- [25] 程天文, 赵楚年. 我国主要河流入海径流量、输沙量及对沿岸的影响[J]. *海洋学报*, 1985, 7(4): 460-471. [Cheng Tianwen, Zhao Chunian. Chinese major rivers entering the sea, runoff, sediment transport and impact on the coast [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1985, 7(4): 460-471.]
- [26] 水利部黄河水利委员会. 黄河年鉴[M]. 郑州: 黄河年鉴社, 2018. [The Huanghe River Water Conservancy Commission of Ministry of Water Resources. *Annals of the Huanghe River* [M]. Zhengzhou: Huanghe River Yearbook Press, 2018.]
- [27] 薛春汀, 周永青, 朱雄华. 晚更新世末至公元前7世纪的黄河流域和黄河三角洲[J]. *海洋学报*, 2004, 26(1): 48-61. [Xue Chunting, Zhou Yongqing, Zhu Xionghua. The Huanghe River course and delta from end of Late Pleistocene to the 7th century BC [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2004, 26(1): 48-61.]
- [28] 张晓祥, 王伟玮, 严长清, 等. 南宋以来江苏海岸带历史海岸线时空演变研究[J]. *地理科学*, 2014, 34(3): 344-351. [Zhang Xiaoxiang, Wang Weiwei, Yan Changqing, et al. Historical coastline spatio-temporal evolution analysis in Jiangsu coastal area during the past 1 000 years [J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2014, 34(3): 344-351.]
- [29] 刘强, 项立辉, 张刚, 等. 苏北废黄河口表层沉积物分布特征及其控制因素[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2018, 38(1): 118-126. [Liu Qiang, Xiang Lihui, Zhang Gang, et al. Distribution pattern of surface sediments around the Abandoned Yellow River Estuary of north Jiangsu province and its controlling factors [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2018, 38(1): 118-126.]
- [30] 高文华, 高抒, 王丹丹, 等. 废黄河沉积记录中来自不同河流物质的信息: 基于重矿物与地球化学元素分析[J]. *地理科学*, 2015, 35(12): 1631-1639. [Gao Wenhua, Gao Shu, Wang Dandan, et al. Sediment source information of different catchments in the sedimentary records of the abandoned Yellow River: Heavy mineral and geochemical analyses [J]. *Scientia*

- Geographica Sinica, 2015, 35(12): 1631-1639.]
- [31] Zhang L, Chen S L, Yi L. The sediment source and transport trends around the abandoned Yellow River Delta, China [J]. Marine Georesources & Geotechnology, 2016, 34 (5) : 440-449.
- [32] 王孟瑶, 金秉福, 王昕, 等. 废黄河口门外砂质海滩粒度和重矿物特征及其成因机理分析[J]. 海洋科学, 2019, 43 (1) : 50-60. [Wang Mengyao, Jin Bingfu, Wang Xin, et al. Characteristics of grain size and heavy minerals of sandy beach outside the abandoned Yellow River Estuary and its genetic mechanism[J]. Marine Sciences, 2019, 43(1) : 50-60.]
- [33] 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[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1990, 10(3) : 23-34. [Sun Baiyun. Detrital mineral assemblages in the Huanghe, Changjiang and Zhujiang River delta sediments [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 1990, 10(3) : 23-34.]
- [34] 林晓彤, 李巍然, 时振波. 黄河物源碎屑沉积物的重矿物特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(3) : 17-21. [Lin Xiaotong, Li Weiran, Shi Zhenbo. Characteristics of mineralogy in the clastic sediments from the Yellow River provenance, China [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2003, 23(3) : 17-21.]
- [35] 王昆山, 石学法, 蔡善武, 等. 黄河口及莱州湾表层沉积物中重矿物分布与来源[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2010, 30(6) : 1-8. [Wang Kunshan, Shi Xuefa, Cai Shanwu, et al. Distribution and provenance of the surface sediments of the Yellow River mouth and Laizhou Bay deduced from heavy minerals [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2010, 30(6) : 1-8.]
- [36] 王中波, 杨守业, 李日辉, 等. 黄河水系沉积物碎屑矿物组成及沉积动力环境约束[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2010, 30(4) : 73-85. [Wang Zhongbo, Yang Shouye, Li Rihui, et al. Detrital mineral composition of the sediments from Huanghe and its hydrodynamic environmental constraints [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2010, 30 (4) : 73-85.]
- [37] Jin B F, Wang M Y, Yue W, et al. Heavy mineral variability in the Yellow River sediments as determined by the multiple-window strategy [J]. Minerals, 2019, 9(2) : 85.
- [38] 水利部长江水利委员会. 长江泥沙公报-2018 [M]. 北京: 长江出版社, 2019. [The Changjiang Water Conservancy Commission of Ministry of Water Resources. Yangtze River sediment bulletin-2018 [M]. Beijing: Changjiang Press, 2019.]
- [39] 陈喜昌, 蔡彬. 长江流域地貌特征及其环境地质意义[J]. 中国地质, 1987(5) : 11-14. [Chen Xichang, Cai Bin. Geomorphic features and environmental geological significance of the Yangtze River basin [J]. Geology in China, 1987 (5) : 11-14.]
- [40] 陈丽蓉. 渤海、黄海、东海沉积物中矿物组合的研究[J]. 海洋科学, 1989(2) : 1-8. [Chen Lirong. A study on mineral assemblages in sediments of the Bohai Sea, the Huanghai Sea and the East China Sea [J]. Marine Science, 1989(2) : 1-8.]
- [41] 王中波, 杨守业, 李萍, 等. 长江水系沉积物碎屑矿物组成及其示踪意义[J]. 沉积学报, 2006, 24(4) : 570-578. [Wang Zhongbo, Yang Shouye, Li Ping, et al. Detrital mineral compositions of the Changjiang River sediments and their tracing implications [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2006, 24 (4) : 570-578.]
- [42] 王昆山, 王国庆, 蔡善武, 等. 长江水下三角洲沉积物的重矿物分布及组合[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27 (1) : 7-12. [Wang Kunshan, Wang Guoqing, Cai Shanwu, et al. Heavy mineral characteristics of surface sediments in the subaqueous Yangtze River Delta [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2007, 27(1) : 7-12.]
- [43] 吕全荣, 严肃庄. 长江河口重矿物组合的研究及其意义[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 1981(1) : 73-83. [Lü Quanrong, Yan Suzhuang. A study of the heavy mineral groups in the Chang Jiang estuarine region and their significance [J]. Journal of East China Normal University, 1981 (1) : 73-83.]
- [44] 王孟瑶, 金秉福, 岳伟. 长江口表层沉积物重矿物在不同粒径中的分布与研究意义[J]. 海洋学报, 2019, 41(11) : 89-100. [Wang Mengyao, Jin Bingfu, Yue Wei. Patterns of heavy mineral combination in different grain-size categories and their sedimentary significance: A case study for surficial sediments in the Changjiang River Estuary [J]. Haiyang Xuebao, 2019, 41(11) : 89-100.]
- [45] 金秉福, 王孟瑶, 王昆山, 等. 长江口和黄东海沉积物单矿物分选的常用方法和流程[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2019, 39(1) : 163-174. [Jin Bingfu, Wang Mengyao, Wang Kunshan, et al. Methods of single mineral separation for sediments of the Changjiang Estuary, the Yellow Sea and the East China Sea [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2019, 39(1) : 163-174.]
- [46] Gao J J, Liu J H, Li X G, et al. The determination of 52 elements in marine geological samples by an inductively coupled plasma optical emission spectrometry and an inductively coupled plasma mass spectrometry with a high-pressure closed digestion method [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2017, 36(1) : 109-117.
- [47] Garzanti E, Andò S, Vezzoli G. Grain-size dependence of sediment composition and environmental bias in provenance studies [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 277 (3/4) : 422-432.
- [48] Garzanti E, Resentini A, Andò S, et al. Physical controls on sand composition and relative durability of detrital minerals during ultra-long distance littoral and Aeolian transport (Namibia and southern Angola) [J]. Sedimentology, 2015, 62 (4) : 971-995.
- [49] Krippner A, Meinhold G, Morton A C, et al. Grain-size de-

- pendence of garnet composition revealed by provenance signatures of modern stream sediments from the western Hohe Tauern (Austria)[J]. *Sedimentary Geology*, 2015, 321: 25-38.
- [50] Hawthorne F C, Oberti R, Harlow G E, et al. Nomenclature of the amphibole supergroup [J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(11/12): 2031-2048.
- [51] Oberti R, Cannillo E, Toscani G. How to name amphiboles after the IMA2012 report: Rules of thumb and a new PC program for monoclinic amphiboles [J]. *Periodico di Mineralogia*, 2012, 81(2): 257-267.
- [52] Leake B E, Woolley A R, Birch W D, et al. Nomenclature of amphiboles: Additions and revisions to the International Mineralogical Association's amphibole nomenclature [J]. *Mineralogical Magazine*, 2004, 68(1): 209-215.
- [53] 王璞, 潘兆橹, 翁玲宝. 系统矿物学—中册[M]. 北京: 地质出版社, 1984: 330-361. [Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao. *Systematic mineralogy (the second volume)* [M]. Beijing: Geology Press, 1984: 330-361.]
- [54] 刘劲鸿. 角闪石成因矿物族及其应用[J]. 长春地质学院学报, 1986(1): 41-48. [Liu Jinhong. Genetic classification of hornblendes and its application [J]. *Journal of Changchun College of Geology*, 1986(1): 41-48.]
- [55] 薛君治, 白学让, 陈武. 成因矿物学(修订版)[M]. 2版. 武汉: 中国地质大学出版社, 1991: 27-83. [Xue Junzhi, Bai Xuerang, Chen Wu. *Genetic mineralogy (revised edition)* [M]. 2nd ed. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1991: 27-83.]
- [56] 刘英俊, 曹励明. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 26-80. [Liu Yingjun, Cao Liming. *Introduction to element geochemistry* [M]. Beijing: Geology Press, 1987: 26-80.]
- [57] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 33-246. [Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua, et al. *Rare earth element geochemistry* [M]. Beijing: Science Press, 1989: 33-246.]
- [58] Oberti R, Cámara F, Ottolini L, et al. Lithium in amphiboles: Detection, quantification, and incorporation mechanisms in the compositional space bridging sodic and ⁶Li-amphiboles [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2003, 15(2): 309-319.
- [59] 牟保磊. 元素地球化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999: 149-180. [Mou Baolei. *Element geochemistry* [M]. Beijing: Peking University Press, 1999: 149-180.]
- [60] 梁冬云, 李波. 稀有金属矿工艺矿物学[M]. 北京: 冶金工业出版社: 2015: 16-92. [Liang Dongyun, Li Bo. *Rare metal ore technological mineralogy* [M]. Beijing: Metallurgy Press, 2015: 16-92.]
- [61] 叶立金, 翟双猛. 磷在硅酸盐矿物与熔体之间分配系数的研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(4): 843-848. [Ye Lijin, Zhai Shuangmeng. Research progress on phosphorus partition coefficient between silicate mineral and melt [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(4): 843-848.]
- [62] Lim D, Choi J Y, Shin H H, et al. Multielement geochemistry of offshore sediments in the southeastern Yellow Sea and implications for sediment origin and dispersal [J]. *Quaternary International*, 2013, 298: 196-206.
- [63] Qiao S Q, Shi X F, Wang G Q, et al. Sediment accumulation and budget in the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea [J]. *Marine Geology*, 2017, 390: 270-281.
- [64] 黄国兰, 萧航, 陈春江, 等. 化学质量平衡法在水体污染源解析中的应用[J]. 环境科学, 1999, 20(6): 14-17. [Huang Guolan, Xiao Hang, Chen Chunjiang, et al. Source apportionment of water pollutants by chemical-mass-balance method [J]. *Environmental Science*, 1999, 20(6): 14-17.]
- [65] Kelley D W, Nater E A. Source apportionment of lake bed sediments to watersheds in an Upper Mississippi basin using a chemical mass balance method [J]. *CATENA*, 2000, 41(4): 277-292.
- [66] 肖尚斌, 李安春, 蒋富清, 等. 近2 ka 闽浙沿岸泥质沉积物物源分析[J]. 沉积学报, 2005, 23(2): 268-274. [Xiao Shangbin, Li Anchun, Jiang Fuqing, et al. Provenance analysis of mud along the Min-Zhe coast since 2 kaBP [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2005, 23(2): 268-274.]
- [67] 薛成凤, 贾建军, 高抒, 等. 中小河流对长江水下三角洲远端泥沉积的贡献: 以椒江和瓯江为例[J]. 海洋学报, 2018, 40(5): 75-89. [Xue Chengfeng, Jia Jianjun, Gao Shu, et al. The contribution of middle and small rivers to the distal mud of subaqueous Changjiang Delta: Results from Jiaojiang River and Oujiang River [J]. *Haiyang Xuebao*, 2018, 40(5): 75-89.]

Comparison of Geochemical Characteristics of Lithophile Elements of Amphibole: Identification of estuarine sediment provenance, Huanghe River and Changjiang River

JIN BingFu¹, DANG LiLi¹, KONG QingXiang², WANG MengYao³, YUE Wei⁴, FAN ShuiMiao¹

1. School of Resources and Environmental Engineering, Ludong University, Yantai, Shandong 264025, China

2. Ruihua Experimental Junior Middle School, Qingdao, Shandong 266300, China

3. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China

4. School of Geography, Geomatics and Planning, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China

Abstract: Samples from 26 locations on the Huanghe River Estuary, the Changjiang River Estuary, the abandoned Huanghe River Estuary and the northern Jiangsu coast were analyzed to identify the provenances of amphibole in sediments from the Huanghe and Changjiang Rivers. Thirty-eight groups of different-size detrital amphibole particles were tested by element geochemistry (ICP-OES and ICP-MS). Fifty major and trace element contents were obtained for every amphibole group. The results show homologous amphibole element content for the different particle sizes. Except for the relatively large deviation of a few large ion-active elements, most of the element content differences are relatively small. This indicates that the provenances of the amphiboles from the Huanghe River and Changjiang River have individual characteristics in common. The collective geochemistry of amphibole from the two estuaries showed high Ca, Mg, low Na, K content. The large-ion lithophile elements occupy the A and B sites of the amphibole structure, and the constant elements K, Na, Ca and trace elements Sr, Ba, Rb, Pb, Th, U etc. are closely related, and have a wide range of isomorphism. These large-ion trace elements fluctuate greatly in the homologous samples, with medium to large average differences between heterogeneous samples. The high-field-strength profile elements (e.g., Zr, Hf, Sc, Y, REE, Nb, Ta, etc.) have undergone complex isomorphic substitution in the structure of the amphibole; the constant elements (e.g., Fe, Mg, Al, Ti and Mn) occupy the C sites. Their content is relatively stable, with only small internal variation in homologous samples. In heterogeneous samples the content of various elements and the ratio between elements differ greatly, especially the contents of Be, Y, Zr, Hf and Sm, and the ratios of Zr/Sc, Zr/Rb, Zr/Nb, Zr/Y, Y/Hf, K/Nb, Sc/Hf, Y/Nb and Rb/Hf. These show significant group differences in the amphiboles from the Huanghe River and from the Changjiang River, which is useful for indicating provenance. Scatter plots of the ratios between multiple-group elements act to qualitatively identify source minerals, and multiple high field-strength trace element content allows a quantitative assessment of the provenance by using chemical mass balance source analysis and a least-squares algorithm.

Key words: amphibole; lithophile elements; provenance identification; Huanghe River estuary; Changjiang River estuary