

长江主要支流与干流沉积物的 REE 组成

杨守业^{1,2}, 王中波^{1,3}

1. 同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092

3. 国土资源部 海洋油气资源与环境地质重点实验室, 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071

摘要: 系统采集了长江主要支流与干流从上游到下游不同地区的河漫滩沉积物样品, 用 1 M 盐酸淋滤处理研究了 REE 在不同相态中的组成特征。研究表明, 长江沉积物中 REE 主要赋存于酸不溶相中, 约占总含量的 70%。不同 REE 的酸提取效率不同, 酸溶相明显富集 REE, 主要受磷灰石等磷酸盐矿物和部分 Fe-Mn 氧化物矿物的控制。主要赋存于粘土矿物中的不同轻稀土元素在酸溶相中百分比接近, 而富重稀土元素的重矿物可以明显影响 REE 在不同相态中的组成和不同地区河流沉积物中 REE 的配分特征。长江支流沉积物的 REE 组成变化大于干流, 流域源岩组成差异是控制 REE 组成的基本因素, 但干流和支流沉积物全样与酸不溶相的 REE 配分模式基本类似, 反映了各自流域风化上陆壳的平均组成。尽管一些支流对邻近干流沉积物的 REE 组成贡献较大, 但总体上干流样品代表了不同流水系沉积物的混合, 尤其是下游近河口地区细粒级沉积物样品的酸不溶组分可以代表长江入海颗粒物的平均 REE 组成, 用于示踪判别东部边缘海长江沉积物的源汇过程。

关键词: 长江; 沉积物; 稀土元素; 控制因素; 相态

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2011)01-0031-09

Rare Earth Element Compositions of the Sediments from the Major Tributaries and the Main Stream of the Changjiang River

YANG Shou-ye^{1,2}, WANG Zhong-bo^{1,3}

1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai, China; 2. Key Laboratory

of Water Environment in Yangtze River, MOE, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. Qingdao Institute of Marine Geology, Shandong Qingdao 266071, China

Abstract: The floodplain sediments were systematically collected from the major tributaries and mainstream of the Changjiang River to investigate their rare earth elements (REEs) compositions. In this study, 1M HCl was used to separate the acid-leachable REE from the residual REE in the bulk samples. The analytic results suggested that the residual fraction enriches REE with a proportion up to 70% of the bulk concentration. Different REEs show variable leaching proportions and the leached fraction mainly contains middle REEs, which are predominantly sourced from the dissolution of phosphate minerals such as apatite and partly from Fe-Mn oxide minerals. Light REEs primarily reside in clay minerals and exhibit similar leaching proportions; whereas heavy REEs generally concentrates in some heavy minerals demonstrate regular leaching proportions. The HREE-enriched heavy minerals significantly influence the REE compositions between two different fractions of the sediments from different tributaries. Overall, the variations of REE compositions in the tributaries sediments are larger than those in the mainstream sediments, reflecting the control of provenance rocks on REE compositions in river sediments. The UCG-normalized REE patterns in the bulk samples and the residual fractions from the major tributaries and the mainstream are similar, basically representing the average compositions of the weathered upper continental crust within different catchments. Our study suggested that the REE compositions in the residual fraction of the Changjiang mainstream sedi-

收稿日期: 2010-10-03 收到, 11-18 改回

基金项目: 国家自然科学基金(40676031, 40830107 和 41076018) 和长江水环境教育部重点实验室课题(YRWEY 1009)资助项目

第一作者简介: 杨守业 (1971—), 男, 教授, 从事沉积地球化学研究, 获第 13 届侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖。E-mail: syyang@tongji.edu.cn

ments sampled from the lower reaches near the estuary reflect the average compositions of the fine-grained Changjiang sediments into the sea, although the REE compositions in some floodplain sediments from the upper mainstream may be altered by the nearby local tributaries. The main research result from this study will be helpful for the reconstruction of sediment source-to-sink patterns in the marginal seas.

Key words: Changjiang River; sediment; rare earth element; controlling factor; speciation

新生代以来青藏高原的隆升和亚洲季风导致亚洲主要水系的发育演化。亚洲几条大河多年平均输沙总量约占世界河流入海泥沙总量的 13%。它们所携带的高原快速隆升风化剥蚀产生的大量陆源碎屑和溶解物质进入边缘海, 显著影响到边缘海主要沉积体系的形成、第四纪古环境演化和全球海洋化学通量的变化。因此, 亚洲河流地球化学成为近年来国际河流研究的热点, 也受到全球变化与地球系统科学研究的关注。长江作为发源于青藏高原地区的第一大河, 流域主要位于扬子地块, 跨越了不同的地形地貌和大地构造单元, 沿途的地质构造和源岩类型比亚洲其他河流都复杂; 长江的支流水系非常发育, 盆地和湖泊众多, 因而沉积物从源到汇的过程也相当复杂。

过去 20 多年, 长江沉积地球化学研究取得许多重要认识, 尤其是通过现代长江沉积物的元素和同位素地球化学组成来示踪长江入海沉积物的分布和扩散特征、流域风化上陆壳的化学组成及化学风化过程。其中, REE 地球化学研究揭示了长江沉积物具有不同于世界其他河流的 REE 组成特点^[1~11], 一些 REE 配分参数较好地示踪长江入海颗粒物质

的平均组成, 而被广泛用来研究东亚边缘海沉积物的物源和长江水系的演化^[12~18]。目前长江 REE 地球化学与东部边缘海沉积物物源示踪研究中的一个关键科学问题是, 对现代长江沉积物的 REE 组成认识仍不够深入, 尤其缺乏对长江主要支流与干流 REE 组成特征的比较研究。自 1999 年开始, 我们多次报道了长江下游和河口地区河漫滩与悬浮沉积物的 REE 组成及其与其他河流的比较研究结果^[8~11]。本文在这些工作的基础上, 进一步剖析了现代长江主要支流与干流沉积物的 REE 组成和分异模式, 以全面揭示 REE 组成的示踪意义。

1 样品采集与分析

2003 年 3~4 月和 2004 年 8 月我们进行了两次长江流域水系野外地质考察, 并选择长江干流若干地区和主要支流汇入干流前的人类活动相对较弱的地点, 系统采集了细颗粒河漫滩沉积物样品。支流样品分别采自金沙江、雅砻江、大渡河、岷江、沱江、涪江、乌江、嘉陵江、汉江、湘江和沅江, 干流样品采自宜宾、泸州、重庆、涪陵、万州、三峡大坝、宜昌、武汉、大通和铜陵等地区(图 1)。

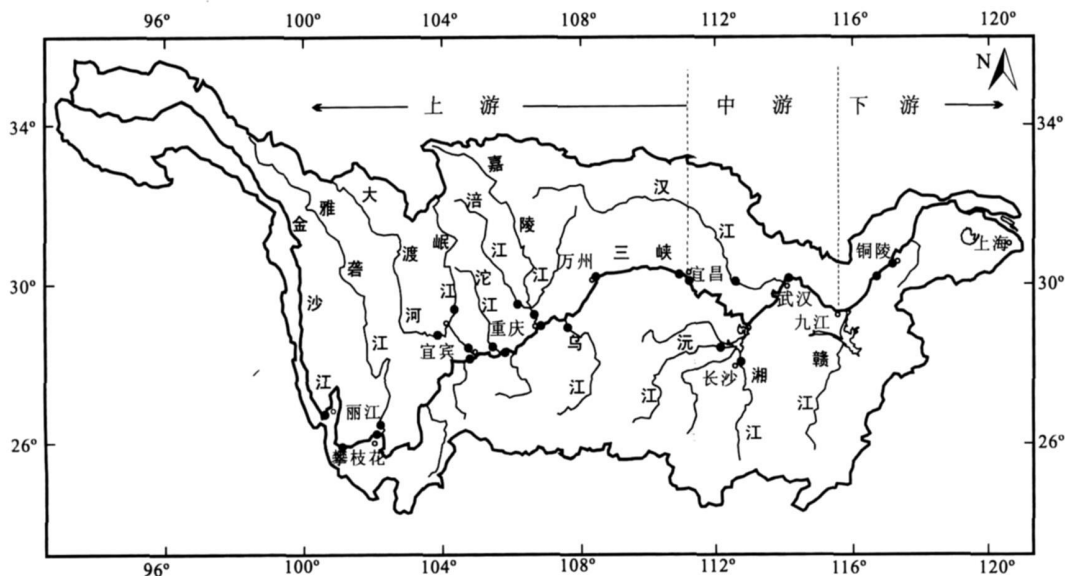


图 1 长江流域范围及主要支流与干流沉积物样品来源

Fig. 1 The Changjiang drainage map and the sampling locations

样品在室内进行了沉积物粒度、矿物、有机元素和无机元素、Sr-Nd 同位素组成分析, 本文报道的粒度与 REE 数据、同位素和矿物组成已在文献^[19, 20]中有过报道。

样品的处理程序: 粒度分析前, 用 10% H_2O_2 和 1 N HCl 溶液结合超声分散处理, 去除有机碎屑和碳酸盐组分; 用激光粒度仪分析仪(美国 Coulter LS230)测试样品的粒径组成, 测试误差 $\leq \pm 1\%$ 。沉积物中主量元素和微量元素的分析流程为: 全岩样品低温烘干, 在玛瑙研钵中磨碎过 200 目尼龙筛。取 0.2 g 样品在马弗炉中保持 650°C 灼烧 3 h; 称取适量样品在密闭特佛龙容器中, 加入 4 mL HNO_3 和 1 mL HClO_4 溶液, 在 150°C 下溶解 24 h; 蒸发待干, 再加入 4 mL HF 和 1 mL HClO_4 溶液消化并蒸发待干, 用 10 mL HNO_3 提取。最后的消解液中没有发现残留的黑色或白色残渣。同时, 用 1M HCl 在 60°C 下水浴恒温震荡处理样品 12 h, 以提取酸可溶相和酸不溶相(残渣相)。酸不溶残渣样用与全岩沉积物样品用同样的消解法处理。用 ICP-AES 和 ICP-MS 测试 REE 及其他主量元素和微量元素的含量。粒度组成与元素含量测试均在同济大学海洋地质国家重点实验室完成。REE 的 ICP-MS 分析用流程和试剂空白样和标准样 GSD-5 和 GSD-12 来监控分析误差。结果表明, 除 Ho(8%) 而外, 其余 REE 测试精度均优于 5%, 相态提取的闭合度达 89% 以上。

2 结果与讨论

2.1 长江水系沉积物的 REE 含量和分异特征

长江主要支流与干流沉积物以粗粉砂与极细砂为主, 平均粒径分别为 $3.5\ \Phi$ 和 $3.9\ \Phi$; 下游大通和铜陵干流样品主要为粘土质粉砂, 平均粒径为 $6.4\ \Phi$ 。 ΣREE 含量在支流和干流沉积物中平均分别为 $293.9\ \mu\text{g/g}$ 和 $241.2\ \mu\text{g/g}$ 。酸淋滤实验表明, 酸不溶相中 REE 平均含量约占全样 ΣREE 的 47% ~ 93%; 除雅砻江、金沙江、湘江和宜昌干流样品外, 其他样品的酸不溶相中 REE 平均均占 ΣREE 的 70% 以上, 表明长江沉积物中大部分 REE 富集在 1 M 盐酸不溶组分中。不同稀土元素被淋滤程度(酸溶相中的相对比例)也不同, MREE 相对较容易被淋滤, 尤其是 Eu 和 Gd 在酸溶相中可占总含量的 36% ~ 39%, 明显高于其他 REE(图 2)。LREE 中从 La 到 Nd 在酸溶相中的含量百分比基本相同。值得注意的是, HREE 中从 Gd 到 Lu 在酸溶相中的相对百分比愈来愈少, 即相对愈来愈富集于酸不溶

残渣相中(图 2)。

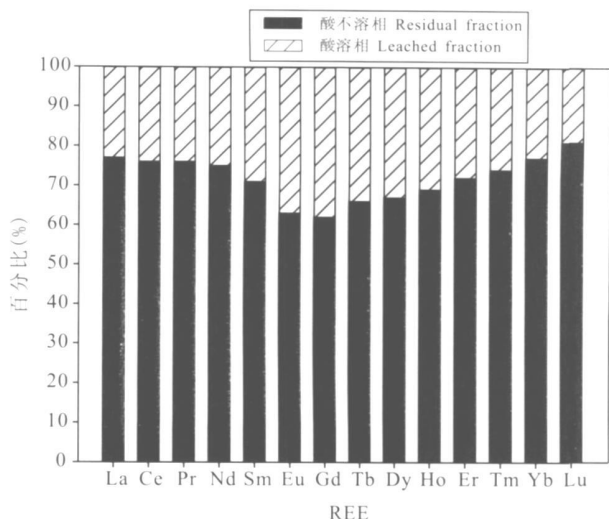


图 2 长江沉积物中酸溶相与酸不溶相 REE 含量的相对百分比

Fig. 2 Comparison of REE concentrations between the leached and the residual fractions

研究表明, 长江下游和河口地区沉积物中酸不溶相组分的 REE 含量约占 ΣREE 的 56% ~ 80%^[10], 稍低于本文分析的长江流域主要支流与干流样品的数据。推测其原因可能有二: 一是本文的样品来自长江整个流域的各支流与上游到下游干流的各个地区, 样品分布范围明显比文献^[10]的要广, 样品性质(粒度组成、反映源区风化物质的混合性)也有所不同, 因而酸溶相的 REE 组成变化较大; 二是本次研究是用 1N HCl 来淋滤, 要弱于文献[10]测试时所用的 2N HCl+ 0.5N HNO_3 , 因此提取率和产物也不一样。前者主要是碳酸盐态、磷酸盐态、矿物胶膜和粘土吸附形式的 REE^[6, 13, 21]; 后者则可能还包括有机结合态和部分 Fe-Mn 氧化物态的 REE^[10]。因此, 考虑到样品性质与酸淋滤方法的差异, 可以认为这两次测试的沉积物样品 REE 组成有相近的酸提取率。

绝大多数长江干流和支流沉积物全样的上陆壳(UCC)标准化模式均表现较平坦的直线型, MREE 相对富集。而酸不溶相的 REE 配分模式更近直线型, MREE 富集不显著(图 3)。但无论是全样还是酸不溶相中, 万州附近的长江干流样品和支流中雅砻江和涪江样品, 均呈现 LREE 相对富集的模式, 与其他干流和支流的样品有明显差异(图 3, 图 4)。REE 分异参数, 尤其是 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 、 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{UCC}}$ 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ 在大部分河流样品中接近, 而在雅砻江、涪江及干流万州地区的样品中出现异常高值, 反

映出相对 UCC 呈现显著的 LREE 和 HREE 分异。总体而言, $(Gd/Yb)_{UCC}$ 在不同地区样品中变化较大, 且绝对值也明显高于 $(La/Yb)_{UCC}$ 与 $(La/Sm)_{UCC}$, 尤其在沉积物全样中更高, 反映重稀土元素之间较强的分异。而干流样品的轻重稀土分异程度相对支流样品要弱, 与上陆壳的平均值更为接近(图 4)。长江沉积物全样与酸不溶相中 Ce 与 Eu 的

异常程度很相似, Ce 均呈现弱异常, 而 Eu 表现为中等程度的亏损, 这与以前的研究结果^[8~11]相似。但 Eu 异常的绝对值在不同样品中变化明显大于 Ce 异常, 尤其在支流样品中变化更显著(达 0.5~0.9); 而在干流不同地段变化相对较小, 多在 0.7 上下波动, 从上游到下游没有明显的变化规律(图 4)。

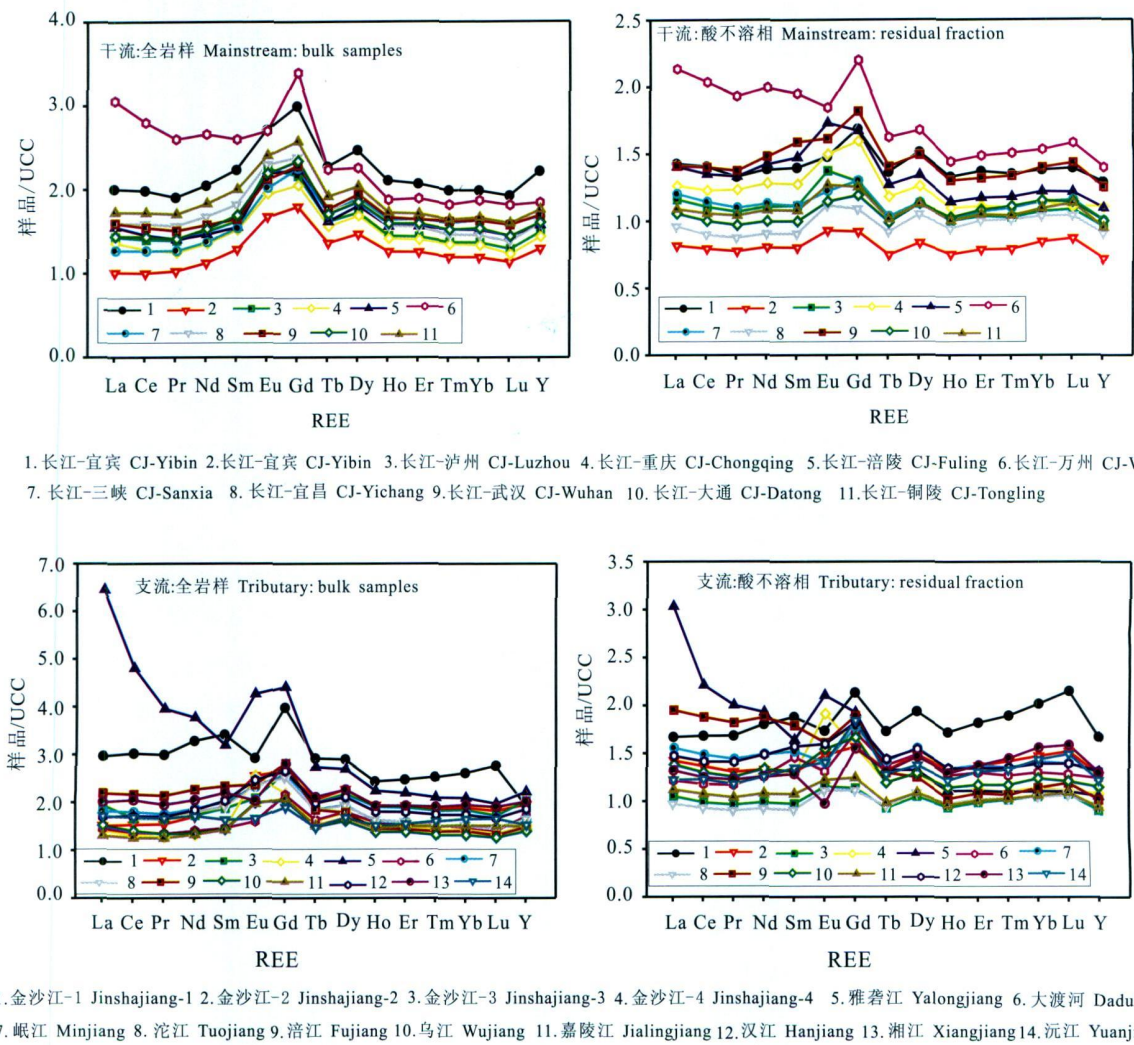


图 3 长江主要支流与干流沉积物全样与酸不溶相 REE 的 UCC 标准化配分模式
Fig. 3 The UCC-normalized REE patterns of the bulk samples and the residual fractions

本文研究的长江干流和支流沉积物 REE 配分模式与文献[10]对长江下游和河口地区得到的认识基本接近; 但相比而言, 本次研究的全样、酸溶相和酸不溶相中的 MREE 富集更为显著, 尤其是酸溶相呈明显 MREE 富集的上凸形(图 5)。总体上, 长江沉积物的 UCC 标准化模式与世界许多河流(包括

黄河)一样, 均表现为近直线型, LREE 分异相对稍弱, MREE 不同程度富集; 而这些河流沉积物中 HREE 分异程度差别更大, 可能既与所研究的样品处理分析过程有关^[2, 9, 22~24], 也可能反映出不同流域的源岩组成对河流沉积物 REE 组成的控制^[6, 8~11]。

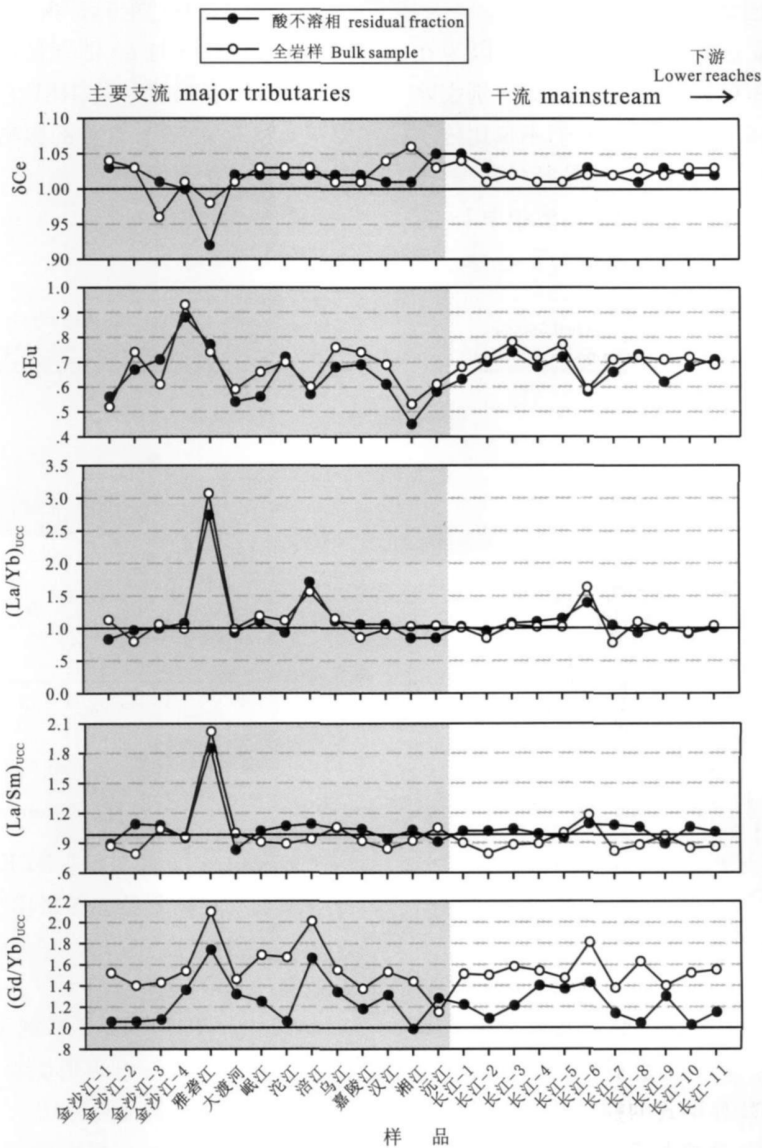


图 4 长江主要支流与干流沉积物全样与酸不溶相的 REE 配分参数比较

Fig. 4 Comparison of REE fractionation parameters between the bulk samples and the residual fractions

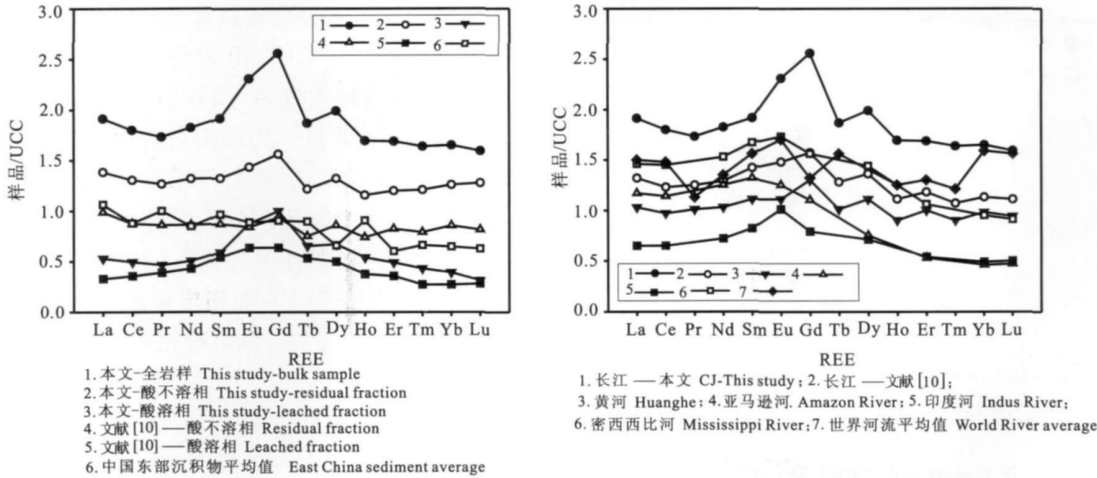


图 5 长江与世界主要河流沉积物全样、酸溶相和酸不溶相中 REE 配分模式比较

Fig. 5 Comparison of REE fractionation patterns between the Changjiang River sediments and other world river sediments

2.2 REE 组成制约因素

沉积物 REE 组成显著受粒度的控制。因为在粒度分析中用 10% H₂O₂ 和 1N HCl 溶液分别去除样品中的有机碎屑和碳酸盐组分。我们不仅比较了未经酸处理的全样中 La 含量与中值粒径(Md)的相关性,还比较了 1M HCl 处理过的酸不溶相中 La 含

量与 Md 的关系(图 6)。由图 6 可见,主要支流与干流沉积物 Md 与 La 的含量不存在显著的相关性,表明长江河漫滩沉积物 REE 组成基本不受粒度的控制或粒度对 REE 含量的影响相当复杂,难以用简单的线性相关来解释。

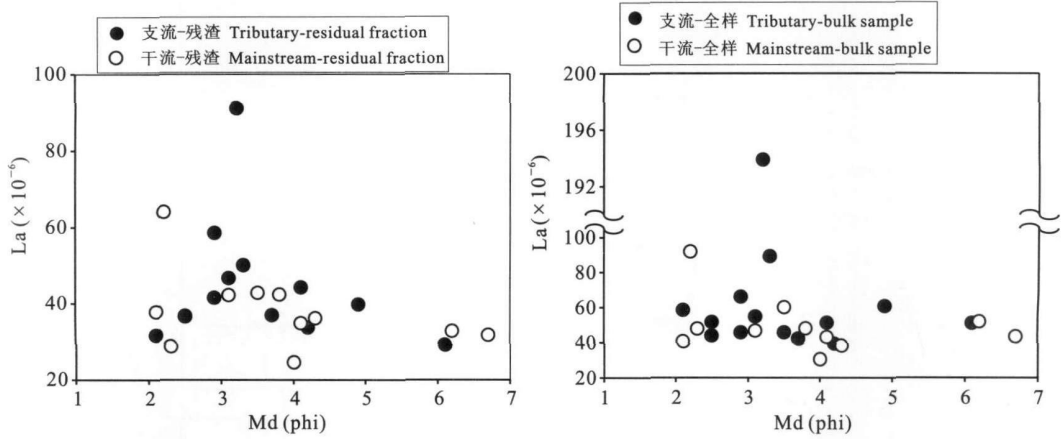


图 6 长江沉积物全样、酸不溶相中 La 含量与中值粒径(Md)相关图
Fig. 6 Correlation plot of La and median size(Md) in the Changjiang River sediments

矿物组成是控制沉积物中 REE 绝对含量与分异特征的重要因素^[6, 9- 11, 25- 29]。从酸提取率看, LREE 中从 La 到 Nd 在酸溶相中的相对含量基本相同;而相对而言, HREE 中从 Gd 到 Lu 被 1 M 盐酸淋滤出来的相对量愈来愈少,即相对愈来愈富集在酸不溶相中(图 2)。稀土元素不同的酸提取率主要受它们在沉积物中赋存形式的控制。在酸溶相和酸不溶相中, Gd 与 Yb 含量都有较好相关性,但二者相关系数与斜率均不同(图 7), 反映出不同的来源。

被酸所淋滤出来的 LREE 推测主要以粘土矿物吸附形式富集于粘土粒级组分^[6]。酸淋滤过程中这些元素提取效率接近。一些研究也揭示, 粘土粒级最容易富集 LREE^[2, 10, 30]。而 MREE 和 HREE 在盐酸淋滤过程中则有不同的表现: 很大一部分 MREE 富集在磷灰石等磷酸盐矿物中, 这些矿物很容易被稀盐酸溶解而释放^[9, 10, 31, 32], 成为酸溶相中 MREE 相对富集的主要原因; Fe-Mn 氧化物一般富集 MREE^[33], 可能也是酸溶相中 MREE 的一个来源。干流和支流样品的全样、酸溶相和酸不溶相中 Fe₂O₃ 与 La 的相关性均较差(图 8), 表明 Fe-Mn 氧化物可能并不是 REE 组成的重要控制因素。但 Fe-Mn 氧化物种类较多(如碎屑矿物和风化自生矿物), 它们在 1 M HCl 中的溶解程度不一, 对酸溶相中 REE 贡献到底有多大尚值得讨论。HREE 从 Gd 到 Lu 愈来愈富集在酸不溶相中, 显然与它们在矿物中的赋存状态有关。锆石、石榴子石等重矿物特别富集 HREE^[26, 27], 而稳定重矿物不溶解于稀盐酸, 导致 Yb、Lu、Tm 等元素相对富集于酸不溶相(图 2)。

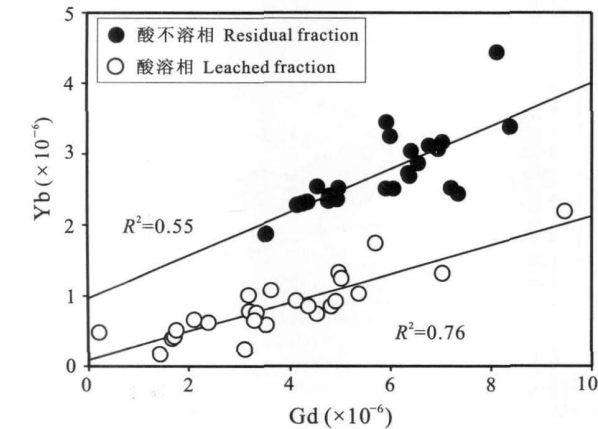


图 7 长江沉积物酸溶相与酸不溶相中 Gd 与 Yb 含量相关图
Fig. 7 Correlation plot of Yb and Gd in the acid-leachable and the residual fractions

总体来看, 长江流域支流与干流不同地区的沉积物中 REE 主要赋存于粘土粒级组分, 而主要造岩矿物、碎屑或风化自生的轻重矿物对 REE 总量的贡献不大。前人认为它们对 REE 总量的贡献不到

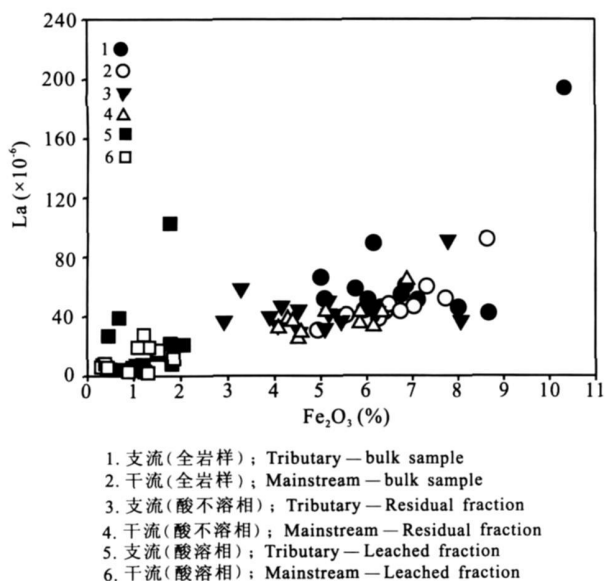


图8 长江沉积物全样、酸溶相与酸不溶相中 La 与 Fe_2O_3 含量相关图

Fig. 8 Correlation plot of La and Fe_2O_3 in bulk samples, acid-leachable and residual fractions

20%^[10]。但是一些特征重矿物(如磷灰石、锆石、榍石、独居石等)虽然在沉积物中体积含量很低(不及1%^[19]),但因为它们特别富集 REE,可能会显著影响个别稀土元素在酸溶相和酸不溶相中的相对含量,甚至影响沉积物全样的 REE 的分异特征与配分曲线的形态^[10]。碳酸盐矿物(如方解石和白云石等)在沉积物中平均含量可达5%~10%左右^[19],但由于这些矿物本身 REE 含量非常低,对沉积物全样和不同相态中 REE 的贡献可以忽略不计。

2.3 长江干流和支流沉积物 REE 组成对源区的示踪

长江与黄河的悬浮物或河漫滩沉积物中小于0.063 mm 的细粒级组分,被认为可以用来示踪流域风化上陆壳的 REE 的平均组成,并作为搬运入海沉积物 REE 平均组成的代表^[8~11]。本文认为除个别支流与干流个别地段的样品呈较异常的 REE 组成外,长江水系沉积物的酸不溶相组分中 REE 组成与 UCC 比较接近,尤其是下游干流地区样品各种 REE 参数所反映的 REE 分异程度很小(图4),与我国中东部上陆壳和沉积物平均 REE 组成非常相近^[34~36](图5),表明长江入海沉积物的 REE 组成基本上是流域各类源岩风化产物的混合,其中的酸不溶组分可以代表风化上陆壳的平均 REE 组成。相对而言,沉积物全样的 REE 组成与 UCC 平均值偏差较大(图4,5),可能与流域沉积物经历风化过程中的 REE 不同程度分异有关^[30,37]。一些研究指

出,人类活动也可能直接导致河流沉积物发生 REE 分异,如 Ga 出现正异常^[38];但用我国中东部上陆壳和沉积物平均 REE 组成进行标准化后, Ga 并未呈现明显的异常特征^{9,10]}。可见,长江与黄河沉积物中的 Gd 相对富集还是反映了流域一些源岩中碎屑矿物的直接控制,而不是人类活动的影响。

总体上,支流沉积物样品无论是全样、酸溶相还是酸不溶相的 REE 组成变化都相对干流要大;即使同一条支流(如金沙江),不同地区沉积物的 REE 组成也表现为不同的配分特征(图4),可能反映了金沙江流域不同的源岩组成的约束。雅砻江、涪江等一些支流沉积物的 REE 组成明显偏离 UCC 平均值,表明流域内特征源岩的控制,具体原因需结合支流流域的区域地质、风化碎屑物质来源和源岩 REE 组成来深入探讨。但是从干流沉积物全样和酸不溶相的 REE 组成来看,这些支流因为输沙量较小,对长江干流沉积物 REE 组成的总体贡献不大,因此不会对长江入海沉积物的 REE 平均组成产生大的影响。但重庆、涪陵和万州地区的干流沉积物酸不溶相组分中 REE 分异参数(La/Sm) UCC 和(Gd/Yb) UCC 高于其上游和下游的干流样品(图4),可能与附近主要支流(涪江)的物质混入影响有关。

应该指出的是本文研究的样品均采自河漫滩,沉积物中值粒径变化较大(2.1~6.7 Φ);它们示踪流域风化源岩平均组成的代表性可能不如细颗粒的悬浮物。下游大通与铜陵地区干流样品的中值粒径分别为6.7和6.1 Φ ,接近长江入海沉积物的平均粒度,基本可以反映长江流域风化源岩的平均组成。今后需结合流域内和河口地区河漫滩、悬浮与底质沉积物,以及溶解态、胶体态和颗粒态 REE 组成的分析^[39~41],深化对长江 REE 组成的整体认识。

3 主要结论

(1) 长江主要支流与干流不同地区河漫滩沉积物中,REE 主要赋存于酸不溶组分中, MREE 尤其是 Eu 和 Gd 更容易被淋滤,在酸溶相中的组成主要受磷酸盐矿物和部分 Fe-Mn 氧化物矿物的控制。LREE 和 HREE 在酸提取过程中的淋滤率也有差异,它们在酸溶相和酸不溶相中的不同分布特征主要受赋存形式和寄主矿物稳定性的控制。一些富集 HREE 的稳定重矿物可以明显影响 REE 在不同相态中的组成和不同河流沉积物中 REE 的配分特征。

(2) 长江干流和支流沉积物的全样与酸不溶相 REE 配分模式基本相似,反映了各自流域风化上陆

壳的平均组成;一些支流对邻近干流沉积物 REE 组成的贡献较大。相对而言,干流样品因为代表是流水系沉积物的混合,REE 组成变化相对支流要小,其酸不溶相组分直接反映了流域风化源岩的贡献;下游近河口地区样品的酸不溶组分可以代表长江入海颗粒物的平均 REE 组成,可以用于东部边缘海长江沉积物的示踪判别。

参考文献 (References):

- [1] Jiang F Q, Zhou X J, Li A C, Li T G. Quantitatively distinguishing sediments from the Yangtze River and the Yellow River using $\delta \text{Eu}/\Sigma \text{REEs}$ plot [J]. *Sci. in China (Series D)*, 2009, 52: 232—241.
- [2] 乔淑卿, 杨作升. 长江与黄河入海沉积物不同粒级组分中稀土元素组成的比较 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(6): 9—16.
Qiao Shuqing, Yang Zuosheng. Comparison of rare earth element compositions in different grain-size fractions of sediments from the Yangtze and Yellow Rivers and the Sea [J]. *Mari. Geol. and Quatern. Geol.*, 2007, 27(6): 9—16. (in Chinese with English abstract)
- [3] 李俊, 弓振斌, 李云春, 温裕云, 汪霆, 姚剑敏. 长江口稀土元素地球化学特征 [J]. *海洋学报 (中文版)*, 2005, 27(5): 164—172.
Li Jun, Gong Zhenbin, Li Yunchun, Wen Yuyun, Wang Ting, Yao Jianmin. Geochemical behaviors of rare earth elements in the estuary of the Changjiang in China [J]. *Acta Ocanol. Sinica*, 2005, 27(5): 164—172. (in Chinese)
- [4] Zhu W, Kennedy M, de Leer E W B, de Leer E W B, Zhou H, Alaerts G J F R. Distribution and modeling of rare earth elements in Chinese river sediments [J]. *The Sci. Total Envir.*, 1997, 204: 233—243.
- [5] Zhang C S, Wang L J, Zhang S. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China [J]. *Applied Geochem.*, 1998, 13: 451—462.
- [6] Song Y H, Choi M S. REE geochemistry of fine-grained sediments from major rivers around the Yellow Sea [J]. *Chem. Geol.*, 2009, 266: 328—342.
- [7] Wang Z L, Liu C Q. Distributions of dissolved Rare Earth Elements during estuarine mixing at the Changjiang River mouth [J]. *Chi. Sci. Bull.*, 2000, 45(19): 1795—1799.
- [8] 杨守业, 李从先. 长江与黄河沉积物 REE 地球化学及示踪作用 [J]. *地球化学*, 1999, 28(4): 374—380.
Yang Shouye, Li Congxian. REE geochemistry and tracing application in the Yangtze river and the Yellow river sediments [J]. *Geochimica*, 1999, 28(4): 374—380. (in Chinese with English abstract)
- [9] 杨守业, 李从先, Jung H S, Choi M S. 黄河沉积物中 REE 制约与示踪意义再认识. *自然科学进展*, 2003, 13(4): 365—371.
Yang Shouye, Li Congxian, Jung H S, Choi M S. Recognition on the controls and tracing implication of rare earth elements in the Huanghe river sediments [J]. *Nature Sci. Prog.*, 2003, 13(4): 365—371. (in Chinese)
- [10] Yang S Y, Jung H S, Choi M S, Li C X. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) River sediments [J]. *Earth and Planetary Sci. Lett.*, 2002, 201: 407—419.
- [11] Yang S Y, Li C X, Lee C B, Na T K. REE geochemistry of suspended sediments from the rivers around the Yellow Sea and provenance indicators [J]. *China Sci. Bull.*, 2003, 48(11): 1135—1139.
- [12] Zhao Y Y, Yan M C. Geochemistry of sediments of the China shelf sea [M]. Beijing: Science Press. 1994: 146—150.
- [13] Dou Y G, Yang S Y, Liu Z X, Clift P D, Shi X F, Yu H, Berne S. Provenance discrimination of siliciclastic sediments in the middle Okinawa Trough since 30 ka: Constraints from rare earth element compositions [J]. *Marine Geology*, 2010, 275: 212—220.
- [14] 赵一阳, 王金土, 秦朝阳, 陈毓蔚, 王贤觉, 吴明清. 中国大陆架海底沉积物中的稀土元素 [J]. *沉积学报*, 1990, 8(1): 37—43.
Zhao Yiyang, Wang Jintu, Qin Chaoyang, Chen Yuwei, Wang Xianjue, Wu Mingqing. Rare earth elements in continental shelf sediments of the China seas [J]. *Acta Sedim. Sinica*, 1990, 8(1): 37—43. (in Chinese with English abstract)
- [15] 杨守业, 韦刚健, 夏小平, 孙敏, 唐珉. 长江口晚新生代沉积物的物源研究 REE 和 Nd 同位素制约 [J]. *第四纪研究*, 2007, 27(3): 339—346.
Yang Shouye, Wei Gangjian, Xia Xiaoping, Sun Min, Tang Min. Provenance study of the late Cenozoic sediments in the Changjiang Delta: REE and Nd isotopic constraints [J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27(3): 339—346. (in Chinese with English abstract)
- [16] 李双林, 李绍全. 黄海 YA01 孔沉积物稀土元素组成与源区示踪 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2001, 21(3): 51—57.
Li Shuanglin, Li Shaoquan. REE composition and source tracing of sediments from Core YA01 in the Yellow Sea [J]. *Marine Geol. Quat. Geol.*, 2001, 21(3): 51—57. (in Chinese with English abstract)
- [17] 徐方建, 李安春, 徐兆凯, 肖尚斌, 万世明, 刘建国. 东海内陆架沉积物稀土元素地球化学特征及物源意义 [J]. *中国稀土学报*, 2009, 4: 574—582.
Xu Fangjian, Li Anchun, Xu Zhaokai, Xiao Shangbin, Wan Shiming, Liu Jianguo. Rare earth element geochemical in inner shelf of the East China Sea and implication for sediment provenance [J]. *J. Chinese Rare Earth Society*, 2009, 27(4): 574—582. (in Chinese with English abstract)
- [18] Yang S Y, Jung H S, Lim D I, Li C X. A review on the provenance discrimination of the Yellow Sea sediments [J]. *Earth Science Reviews*, 2003, 63(1—2): 93—120.
- [19] Yang S Y, Wang Z B, Guo Y, Li C X, Cai J G. Heavy mineral compositions of the Changjiang (Yangtze River) sediments and their provenance-tracing implication [J]. *J. Asian*

- Earth Sci., 2009, 35: 56—65.
- [20] Yang S Y, Jiang S Y, Ling H F, Xia X P, Sun M, Wang D J. Sr-Nd isotopic compositions of the Changjiang sediments: Implications for tracing sediment sources [J]. Sci. China (Series D), 2007, 50(10): 1556—1565.
- [21] 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[J]. 地质学报, 1996, 70(1): 61—71.
- Chen Jun, Wang Hongtao, Lu Huayu. Behaviours of REE and other trace elements during pedological weathering—evidence from chemical leaching of loess and paleosol from the Luochuan Section in Central China [J]. Acta Geol. Sinica, 1996, 70(1): 61—71. (in Chinese with English abstract)
- [22] Sholkovitz E R. Rare earth elements in marine sediments and geochemical standards [J]. Chemical Geology 1990, 88: 333—347.
- [23] Condie K C. Another look at REEs in shales [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, 55: 2527—2531.
- [24] 杨守业, 李从先. REE 示踪沉积物物源研究进展[J]. 地球科学进展, 1999, 14(2): 164—167.
- Yang Shouye, Li Congxian. Research progress in REE tracer for sediment source [J]. Advance in Earth Sci., 1999, 14(2): 164—167. (in Chinese with English abstract)
- [25] Cullers R L, Barrett T, Carlson R, Robinson B. REE and mineralogical changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the Wet Mountains, Colorado, USA. [J]. Chemical. Geology, 1987, 63: 275—297.
- [26] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes [A]. Lipin B R, McKay G A eds. Geochemistry and mineralogy of rare earth elements [C]. Review in Mineral., 1989: 21, 169—200.
- [27] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution [M]. Oxford: Blackwells, 1985, 29—45.
- [28] Rollinson H R. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, and Interpretation [M]. New York: Longman Scientific and Technical, 1993: 352.
- [29] Vital H, Statterger K, Garbe-Schlöner G-D. Composition and trace-element geochemistry of detrital clay and heavy-mineral suites of the lowermost Amazon River: A provenance study [J]. J. Sedi. Res. 1999, 69: 563—575.
- [30] Nesbitt H W, MacRae N D, Kronberg B I. Amazon deep-sea fan muds: Light REE enriched products of extreme chemical weathering [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1990, 100: 118—123.
- [31] Weber H E T, Owen R M, Dickens G R, Rea D K. Causes and implication of the middle rare earth element depletion in the eolian component of North Pacific sediment [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1998, 62: 1735—1744.
- [32] Hannigan R E, Sholkovitz E R. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals [J]. Chemical Geology, 2001, 175: 495—508.
- [33] Johannesson K H, Lyons W B, Yelken M A, Gaudette H E, Stetzenbach K J. Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichments [J]. Chemical Geology, 1996, 133: 125—144.
- [34] Gao S, Luo T C, Zhang B R, Zhang H F, Han Y W, Zhao Z D, Hu Y K. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1998, 62: 1959—1975.
- [35] 黎彤. 中国陆壳及其沉积层和上陆壳的化学元素丰度[J]. 地球化学, 1994, 23(2): 140—145.
- Li Tong. Element abundances of China's continental crust and its sedimentary layers and upper continental crust [J]. Geochimica. 1994, 23: 140—145. (in Chinese with English abstract)
- [36] 鄢明才, 迟清华, 顾铁新, 王春书. 中国东部上地壳化学组成[J]. 中国科学, 1997, 27(3): 193—199.
- Yan Mingcai, Chi Qinghua, Gu Tiexin, Wang Chunshu. Chemical compositions of upper continental crust of East China [J]. Science. in China (series D), 1997, 27(3): 193—199. (in Chinese)
- [37] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of REE during weathering of a granodiorite [J]. Nature, 1979, 279: 206—210.
- [38] Bau M, Dulski P. Anthropogenic origin of positive Gadolinium anomalies in river waters [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1996, 143: 245—255.
- [39] Elderfield H, Upstill-Goddard R, Sholkovitz E R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, 54: 971—991.
- [40] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare earth elements in river waters [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1988, 89: 35—47.
- [41] Sholkovitz E R. Chemical evolution of rare earth elements: Fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1992, 114: 77—84.