

青海湖 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*

史基安¹ 郭雪莲¹ 王 琪¹ 严宁珍² 王疆霞³

(1: 中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室, 兰州 730000;

2: 西南农业大学资源与环境学院, 重庆 400716; 3: 长安大学水环境科学系, 西安 710054)

提 要 通过对青海湖 QH1 孔沉积物稀土元素丰度、分布模式及稀土总量(Σ REE)的分析, 结合沉积物中 TOC 含量、粒度参数的变化特征, 探讨了稀土元素纵向变化与气候环境之间的关系. 结果表明: 青海湖沉积物中稀土元素总丰度值不高, 平均值为 63mg/kg (不包括 Y) 左右. 总体上表现以半干旱的环境为主导, 化学风化作用相对微弱. 同时, 湖泊沉积物具有轻稀土相对富集、缓右倾斜型、Ce、Eu 基本上无明显异常的 REE 分布模式. 稀土元素与总有机碳 (TOC)、粒度之间存在较好的相关性. 分析表明, 沉积物中 Σ REE 高值段指示暖湿气候环境, Σ REE 低值段代表冷干气候环境. 根据稀土元素分布与沉积环境的关系, 重建了 8500aBP 以来青海湖区经历 4 次较大的暖湿-温干-暖偏湿-冷偏干的气候演化过程. 从而得出在高寒半干旱地区的青海湖沉积物中稀土元素对古气候变化具有良好的指示作用.

关键词 稀土元素 分布模式 古气候 青海湖

分类号 P343.3 P532

湖泊沉积可作为气候和环境变化的信息库, 它能提供时间分辨率较高的气候变化信息. 但是由于湖泊沉积记录信息的混合性, 使得分离、提取有效气候环境信息的难度大大增加, 因此在湖泊沉积物中寻找敏感的气候环境代用指标, 是建立历史时期气候环境高分辨率的关键所在, 也是过去全球变化研究中的一个发展方向. 青海湖处在西南、东南季风和西风的交汇带, 长期以来一直是封闭的湖泊, 无疑对气候的变化和季风的迁移极为敏感. 因此, 从高原湖泊沉积物中寻找新的更加敏感的环境代用指标对建立该区全新世以来的高分辨率气候演化序列具有重要意义. 已有的湖泊研究资料多限于孢粉组合^[1]、介形类^[2]、同位素组成^[3]等方面, 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^[4]. 但是, 对湖泊沉积物中稀土元素与气候环境的关系研究较少, 尤其在高分辨率恢复古气候序列方面, 国内外报道甚少. 稀土元素之间, 由于电子排列的特殊性, 具有非常相似的地球化学性质, 广泛地应用于地球化学研究中. 湖相沉积物中的稀土元素的组成, 应与其沉积

* 气体地球化学国家重点实验室主任基金 (ZRJJ—01) 资助项目.

2002-04-03 收稿, 2004-06-15 收修改稿. 史基安, 男, 1958 年生, 硕士, 研究员. Email: jashi@ns.lzb.ac.cn

过程中湖水中稀土元素组成相平衡, 其纵向变化规律是湖水成分历史变化的反应, 而湖水成分的变化又与古气候的变化密切相关. 因此, 本文将青海湖沉积物中 REE 地球化学分异特征与环境信息有机地联系起来, 探讨了 REE 在古气候变化上的指示作用.

1 样品与实验方法

1.1 实验样品的采集

青海湖 (97°50′-101°20′ E, 36°15′-38°20′ N) 位于青藏高原的东北隅, 是我国第一大咸水湖, 流域面积为 29660km². 现代湖面海拔为 3193.59m, 湖面面积为 4400km² (1988 年), 除青海湖边缘地区及断块隆起地区外, 一般水深 21m, 最大水深 25.5m (1985 年实测) [5]. 本文所研究的钻孔 (QH1) 位于青海湖的东南部, 钻孔岩芯柱长 350cm, 所在位置水深 23m, 距 QH85-16A 钻孔约 5m 处, 且沉积物岩性特征与 QH85-16A 基本相同. 因此, 沉积物年代尺度 (图 4) 是应用 ¹⁴C 测年法测定, 青海湖 QH85-16A 孔中沉积物年龄 A (aBP) 与埋深 S (cm) 间的关系式为: $A=22.727S+438.9$ [5]. 取以 2.5cm 的间隔密集取样, 共取分析样品 140 个. 其位置如图 1 所示.

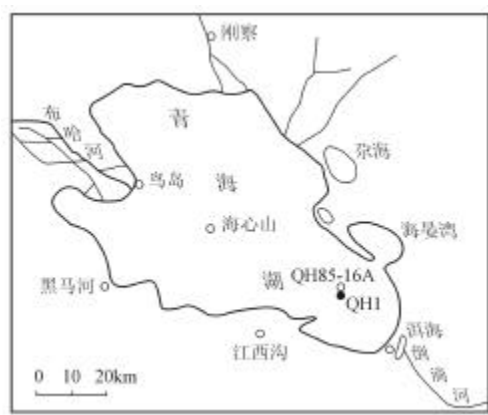


图 1 青海湖钻孔位置示意图

Fig.1 The location of the borehole studied in Qinghai Lake

1.2 稀土元素 (REE) 的分析

样品先在玛瑙乳钵中碾磨, 过 200 目筛, 称取样品 20-30mg, 置入洁净烧杯中, 加入 H₂O₂ (2mL)、HNO₃ (3mL)、HF (5mL)、HClO₄ (0.3mL) 混合酸, 将处理后的样品装入高压釜中在 150℃ 恒温条件下, 加热 4h, 在电炉上将样品蒸干呈胶状, 然后在 100mL 容器中加入 HNO₃ 1.667mL、100 μg/kg Y (内标) 1mL 冲洗干净烧杯, 定容. 样品的测试在 HP-4500 Benchtop ICP-MS 上完成. REE 的测量精度为 1×10⁻⁹.

1.3 总有机碳 (TOC) 分析

样品磨碎至 100 目, 根据有机碳含量的不同, 称取分析样品 0.1-1g, 加入 5% 盐酸, 静置 10h, 然后用蒸馏水冲洗至中性, 在 75℃ 以下烘干后利用 CS-344 型分析仪进行检测.

1.4 粒度分析

样品的粒度测量在 Malvern-Mastersize 2000 激光粒度仪上进行, 为使样品充分分散, 分别加入稀盐酸和双氧水去除碳酸盐和有机质, 然后加入分散剂六偏磷酸钠, 待样品充分分散后, 沉淀 24h 后对其进行测量, 测量误差小于 5%.

2 结果与讨论

2.1 稀土元素含量和分布

QH1 孔沉积物中稀土总量较低, 变化范围为 16.262-89.221mg/kg, 均值为 63.001mg/kg. 其中, 轻稀土元素较富集, 均值为 57.613mg/kg, 占 91.4%; 重稀土元素丰度较低, 均值

为 5.388mg/kg, 占 8.6%。所以说, 轻稀土元素含量的变化总体上决定了稀土总量的变化。从图 2 中可以看出, 稀土元素 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Er 等的变化趋势基本相同, 而重稀土元素 Lu 在 280cm 处出现突变现象。在 76.5cm 处, 稀土元素 Ce 相对亏损, 可能由于该沉积环境较为冷干, 引起介质条件改变 (pH 值升高), 使元素 Ce 相对亏损。即在表生沉积过程中, 在酸性介质条件下, Ce 要发生富集; 而强碱性介质条件会引起 Ce 的转移, 从而使 Ce 含量降低^[6]。在 81.5-126.5cm 范围内, 稀土元素含量出现增高现象, 主要是由于气温升高, 活性态的 REE 以羟联形式组成络离子, 使粘土矿物与有机质结合起来, 从而富集保存下来。这些元素富集与亏损的现象反映了暖湿与冷干的气候环境。

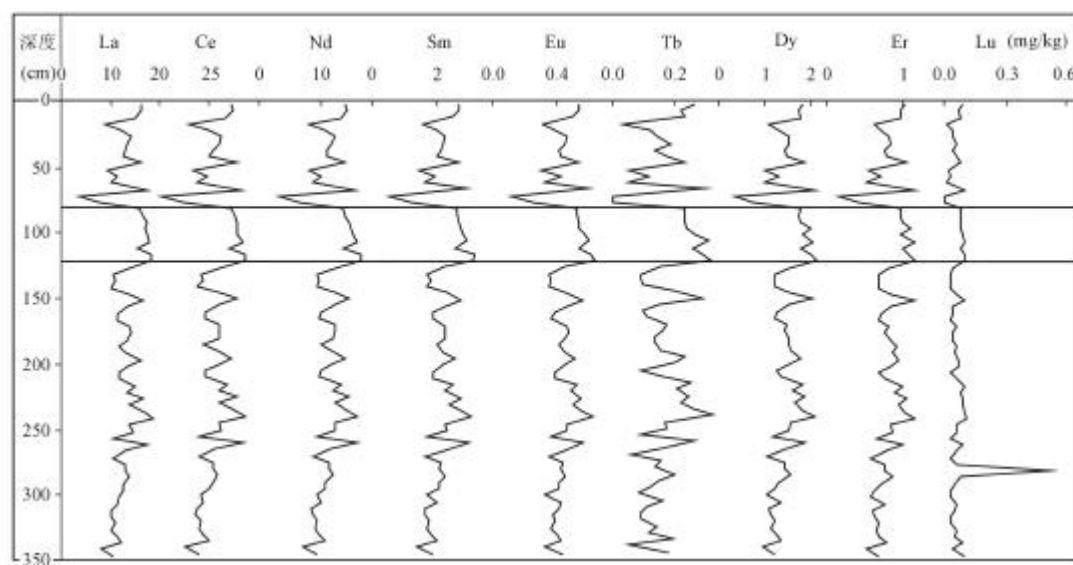


图 2 QH1 孔沉积物中 REE 含量变化曲线

Fig.2 REE variation curve in sediments from QH1 borehole

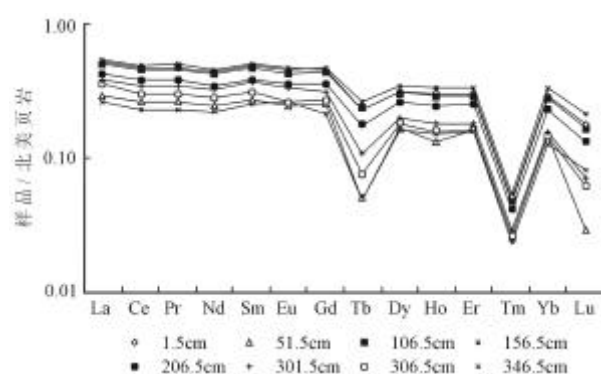


图 3 稀土元素分布模式

Fig.3 REE distribution patterns

2.2 稀土元素分布模式

稀土元素作为一组特殊的元素在地球化学研究中占有相当重要的地位, 由于 REE 化学性质的相似, 以致它们在自然界总是共生在一起, 但在原子结构上存在微小的差别, 导致各元素之间化学特性的差异。因此, REE 在不同的地质过程中发生一定的分馏, 致使它们的分布状况和配分模式有着不同的特征。

图 3 为北美页岩^[7]标准化的稀土元素分布模式图。由该图可知, 在沉积岩芯的不同深度处, 稀土元素分

布模式非常相似,表明沉积物具有相同的物质来源和形成过程^[8]. $LREE/HREE > 1$, 为缓右倾斜型,轻稀土相对富集的分布模式.这是由于REE随着原子数的增加,其离子半径系统减小,因而在咸水湖中主要与碳酸盐离子和羧酸盐离子形成络合物,其稳定程度也随原子数的增加而增强,轻稀土优先被有机质、粘土碎屑等吸附进沉积物中,而重稀土则形成稳定络合物滞留在湖水中^[9]. δEu 值在 0.9081-1.1997 之间,无明显的 Eu 异常,说明在沉积过程中相对于北美页岩 REE 没有发生明显的分异^[10]; δCe 值在 0.9029-1.0000 之间,也基本上不显 Ce 异常,说明过去氧化还原条件的强度未发生大的变化,即在源区岩石风化过程以及湖区沉积过程中,环境气候状况较为稳定,不具备形成 Ce 异常的条件.

2.3 稀土总量 (ΣREE) 的纵向分布与古气候的关系

稀土总量在纵向上的分布与稀土元素 La、Ce..Er 等的变化趋势非常相似(图 2、图 4), ΣREE 的变化与气候环境的变化密切相关,即在暖湿的气候环境下, ΣREE 较高;相反,在冷干的气候环境下, ΣREE 较低.这与 TOC 及平均粒径所反映的气候环境变化基本吻合.从图 4 可以看出,当沉积物粒度较细时, ΣREE 较高;反之,当粒度较粗时, ΣREE 较低.即随着沉积物粒度由粗变细,稀土元素含量增加^[11].而沉积物颗粒的粗细变化反映了湖面的扩张和收缩,是指示气候干湿变迁的指标^[12],即细粒沉积物标志着湿润气候,粗粒沉积物反映着干旱气候^[13].

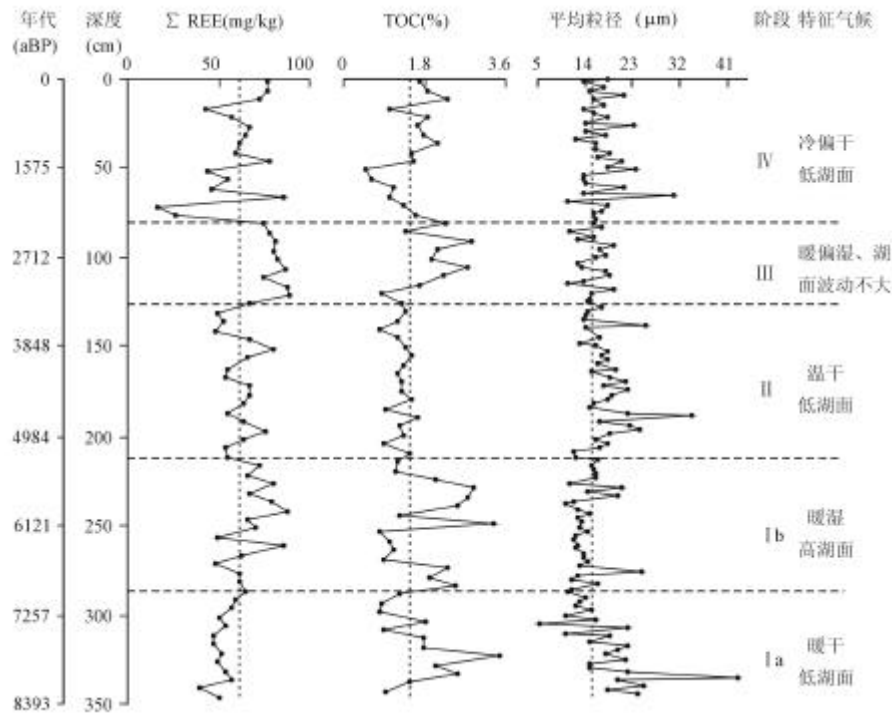


图 4 青海湖沉积物 ΣREE 、TOC 及粒度纵向分布

Fig.4 The vertical distribution of Total REE, TOC and Grain Size in the sediment of Qinghai Lake

ΣREE 的变化与沉积物总有机碳 (TOC) 之间存在较好的相关性(图 4), TOC 含量的高值段对应 ΣREE 较高; TOC 含量的低值段对应 ΣREE 较低, 即稀土元素丰度较高的样品

主要分布在富含有机质的地段。而有机碳含量的高值段指示温湿的气候环境, 低值段指示干冷的气候环境^[14]。因此, 稀土总量的变化所指示的气候环境变化是可信的。

综上所述, ΣREE 高值段的样品通常 TOC 含量较高、粒度较细。表明降雨量较大, 湖区植被繁盛, 径流和风化作用较强, 径流携带大量陆源有机质入湖, 使 REE 与粘土碎屑及陆源有机质结合在一起搬运入湖的机率增大, 因此湖底沉积物中 REE 含量较高, 反映了温暖潮湿的气候环境。而 REE 的低值段所对应的 TOC 含量较低、粒度较粗。说明降水较少, 湖区植被退缩, 基岩风化作用较弱, 地表径流减小, 基岩风化物在陆上暴露, 使 REE 随河流悬浮物及陆源有机质迁移供给湖水的机率大大减小, 相应湖底沉积物中 REE 含量较低, 反映了寒冷干旱的气候环境。可见, 在高寒半干旱地区湖相沉积物中, REE 的纵向变化可作为古气候波动的代用指标, ΣREE 的高值段代表温暖湿润的气候环境; ΣREE 的低值段代表寒冷干旱的气候环境信息。

2.4 古气候分析

由图 4 可以看出, ΣREE 曲线具有“二峰二谷”的波动特征, 据此波动特征, 结合沉积物 TOC 及粒度参数, 对岩芯中沉积物所揭示的气候变化作如下的讨论:

阶段 I 8.5-5.4kaBP (350-219cm): 该段可分为两个亚阶段: (1) 阶段 I a, 8.5-7.0kaBP (350-291cm), 沉积物中 ΣREE 逐渐升高, 粒度由粗变细且变化频繁, TOC 含量较高, 表明该段为一明显的升温期, 湖区岩石风化作用较弱, 降水减少, 湖面较低, 代表温干的气候环境; (2) 阶段 I b, 7.0-5.4ka (291-219cm), ΣREE 较高, 粒度较细, TOC 含量较高, 表明该段内湖区植被繁盛, 基岩风化作用增强, 降水增加, 地表径流增大, 湖面上升, 为温暖潮湿的气候环境。从湖岸阶地同期紫果云杉 (*Picea purpurea*) 残木 (6425 $\pm$ 180aBP) 的发现^①, 证明当时暖湿气候十分明显。为 8500 年以来的气候适宜期。

阶段 II 5.4-3.4 kaBP (216-131cm): 沉积物中 ΣREE 较低, TOC 含量较低, 粒度增大, 表明湖区经历上述暖湿期之后迅速转凉, 气温降低。基岩化学风化作用减弱, 降水及地表径流减少, 湖面迅速缩小, 代表温凉略干的气候环境。与孢粉资料中 4000 年左右的干旱气候相对应。

阶段 III 3.4-2.3kaBP (131-79cm): 沉积物中 ΣREE 较高且稳定, TOC 含量较高, 粒度未发生明显的变化。表明该段内气温回升, 植被繁盛, 基岩化学风化作用增强, 降水和蒸发大体维持平衡状态, 湖面波动不大, 为暖偏湿的气候环境。

阶段 IV 2.3-0.48kaBP (79-1.5cm): ΣREE 陡然下降至 8500 年以来的最低值 (16.262mg/kg), TOC 含量也急剧下降至最低, 粒度较粗, 说明自 2.3ka 以来气温急剧下降, 湖区植被退缩, 降水多数情况下小于蒸发, 湖面进一步下降, 为寒冷干旱的气候环境。 ΣREE 的峰值出现于 2.0ka 左右, 与孢粉显示的 2000 年以来发生显著的降温事件相吻合。标志着湖泊自 2.3kaBP 以来进入一个新的冷干阶段。1.7kaBP 以来, 尽管气候趋向于转暖, 但与高温期相比, 在持续的时间和程度上都开始降低。全新世以来, 世界许多国家的高原湖泊都有逐渐缩小和变干的趋势, 因此处在我国西北干旱区边缘的青海湖也一定受这一趋势的控制。

^①施雅风先生在 1989 年西部冰川及环境学术会议报告

综上所述, TOC 与粒度在细节上与 Σ REE 波动存在一定的差别, 但基本趋势是同步的。只是 TOC 的变化稍滞后于 Σ REE 的变化, 可以解释为气候对植被的影响有一个时间的滞后。在晚全新世表现较为突出。QH1 岩芯所反映的 8500 年以来不同时期的气候变化是与高原中部色林错沉积物^[15] 和西部松木错(湖) 沉积物记录^[16] 相近的, 这表明青藏高原中全新世以来是在同一的气候环境控制之下, 其气候变化共同特点表现为冷干与温湿的交替, 这种变化正是高原季风主要变化的说明。总之, 该气候阶段的划分基本上可与布列特—谢尔南德^[17] 根据北欧沼泽沉积层中植物化石及孢粉研究所建立的气候分期进行对比: 阶段 I a 对应北方期; 阶段 I b 与大西洋期相当; 阶段 II 与亚北方期相当; 阶段 III 对应亚大西洋期; 阶段 IV 对应新大西洋期。只是在时间界限上略有差异, 可能是由于测试手段与方法不尽相同。说明青海湖区气候波动具有全球意义。

3 结论

(1) 青海湖沉积物中稀土元素总丰度值不高, 平均值为 63mg/kg (不包括 Y) 左右。总体上以半干旱的环境为主导, 化学风化作用相对微弱。

(2) 该湖岩芯属轻稀土适度富集, 缓右倾斜型, Eu、Ce 基本上无明显异常的稀土元素配分模式。在岩芯不同深度处, 沉积物具有相同的物质来源和形成过程。

(3) 稀土元素含量与总有机碳及粒度之间存在较好的相关性: 随着粒度由粗变细, 稀土元素含量增加; Σ REE 的高值段对应 TOC 含量较高, 反之亦然。

(4) 在高寒半干旱地区的湖相沉积物中, REE 的纵向变化可作为古气候波动的代用指标。 Σ REE 的高值段指示温湿的气候环境; Σ REE 低值段指示冷干的气候环境信息。

(5) 青海湖区自 8500 年以来经历了冷干/暖湿交替的四个演化过程, 这与北欧的气候分期基本相对应, 说明青海湖区气候波动具有全球意义。

致谢 沉积物年代由澳大利亚堪培拉国立大学地球科学院测定; REE 样品的测试在日本东京大学高野地球化学实验室完成; TOC 测定在气体地球化学国家重点实验室完成; 粒度测量是在兰州大学资源与环境学院进行。

参 考 文 献

- 1 杜乃秋, 孔昭宸, 山发寿. 青海湖 QH85—14C 孔孢粉分析及其对古气候、古环境的初步探讨. 植物学报, 1989, 31(10): 879-891
- 2 张彭熹, 张保珍. 青海湖全新世以来古环境参数的研究. 第四纪研究, 1994, (3): 225-336
- 3 吴敬禄, 王苏民, 施雅风等. 若尔盖盆地 200Ka 以来氧同位素记录的古温度定量研究. 中国科学(D 辑), 2000, 30(1): 73-80
- 4 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
- 5 中国科学院兰州分院中国科学院西部资源环境研究中心. 青海湖近代环境的演化与预测. 北京: 科学出版社. 1994: 1-240
- 6 Liu Tungsheng. Loess and the environment. Beijing: China Ocean Press, 1985: 129-134
- 7 Gromet L P et al. The "North American shale composite": the compilation, major and trace element characteristics. Geochim Cosmochim Acta, 1984, 48(12): 2 469-2 482
- 8 曹军骥, 张小曳, 王丹等. 晚新生代风尘沉积的稀土元素地球化学特征及其古气候意义. 海洋地质与第四纪地质, 2001, 21(1): 97-101
- 9 Kevin H Johannesson, W Lyons Berry, David A Bird et al. Rare earth element concentrations and speciation

- in alkaline lakes from the western U.S.A. *Geophysical Research Letters*, 1994, **21**(9):773-776
- 10 李双林,李绍全. 黄海 YA01 孔沉积物稀土元素组成与源区示踪. *海洋地质与第四纪地质*, 2001, **21**(3):51-55
- 11 赵一阳,王金士,秦朝阳等. 中国大陆架海底沉积物中的稀土元素. *沉积学报*, 1990, **8**(1): 37-43
- 12 陈敬安,万国江. 洱海沉积物粒度记录与气候干湿变迁. *沉积学报*, 2000, (9):341-345
- 13 Kashiwaya K, Yamamoto.A, Fukuyama K. Time variations of erosional force and grain size in Pleistocene lake sediments. *Quaternary Research*, 1985, **28**:61-68
- 14 黄麒,孟昭强. 干寒地区古气候变化特征之研究 I. 古气候波动模式的有机地球化学方法. *海洋与湖沼*, 1991, **22**(6): 547-552
- 15 顾兆炎,刘嘉麒,袁宝印等. 12000 年来青藏高原季风变化——色林错沉积物地球化学的证据. *科学通报*, 1991, **38**(1):61-64
- 16 Gasse F, Arnold M, Fontes J C et al. A 13,000-year climate record from western Tibet. *Nature*, 1991, **353**: 742-745
- 17 景才瑞,王守一,李建生. 第四纪地质学概论. 北京:地质出版社. 1990,23-25

Geochemistry of REE in QH1 Sediments of Qinghai Lake since Late Holocene and Its Paleoclimatic Significance

SHI Ji'an¹, GUO Xuelian¹, WANG Qi¹, YAN Ningzhen² & WANG Jiangxia³

(1:State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, CAS, Lanzhou 730000, P.R.China;

2:Department of Resources and Environment, Southwest Agriculture University, Chongqing 400716, P.R.China;

3:Department of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, P.R.China)

Abstract

Rare earth element(REE) concentration and distribution patterns and vertical distribution of total REE(Σ REE) in sediments from Qinghai Lake are presented in this paper. In combination with total organic carbon (TOC) and Grain Size parameters, the relationship between REE and the climate and environment has been discussed. The result shows that the Σ REE values of the sediments from Qinghai Lake vary over a range of 16.262-89.221mg/kg, with an average of 63.001mg/kg. Indicating that the semi-arid environment was dominant with much weaker chemical weathering. The sediments from Qinghai Lake have very similar REE distribution patterns, which are moderately rich in light rare earth element (LREE), with negative slopes and unclear Ce and Eu anomaly. Σ REE contents have good relationships with TOC and Grain Size. During warmer and wetter climatic episodes, the values of Σ REE in sediments are higher; on the contrary, during colder and drier climatic episodes, the values of Σ REE are lower. The further study has reconstructed the paleoclimate evolution of Qinghai Lake since 8.5kaBP, which includes four main climatic and environmental changes that were warm-moist, cool-dry, warm-moist and cold-dry during late Holocene. Finally, we have concluded that REE in sediments of Qinghai Lake is an effective indicator to reconstruct the paleoclimatic variation in the high-cold semi-arid areas because of its sensitivity to the climatic changes.

Keywords: Rare earth element(REE); paleoclimate; Qinghai Lake