中 国 科 学

1991年3月 B 辑 第3期

南极中国长城站地区西湖沉积物的地球化学行为与环境

谢又予 关 平

(中国科学院地理研究所,北京100101)(北京大学地质系,北京100871)

杨绍晋 陈冰如 杨亦男

(中国科学院高能物理研究所,北京100080)

摘 要

本文对取自长城站区西湖水下沉积物260cm岩芯采用中子活化等方法分析得出:湖区周边的新生代火山岩构成了西湖沉积物的主要物源. 粘土粒级中元素有明显的化学分异作用. 沉积物中Cs/Rb, Br/Cl, La/Yb, $CaCO_3$及粘粒中阳离子代换量的变化表明3.6 ka B.P.以来,气候存在温和—寒冷—温和的变化,反映该区冰盖进退的历史.

关键词:西湖岩芯,母岩,相关性,稀土模式,气候变化

西湖位于南极乔治王岛菲尔德斯半岛的南部,面积16000m^2,为一形成在第四、五级海蚀阶地上的冰蚀、冰积湖. 湖泊中主要为溶雪水沉积,平均沉积速率为0.72mm/a(图1).

本区年均气温为 −1.1℃,最高气温11.7℃,最低气温为 −16.2℃,无冰川覆盖,年降水量为656.3mm[1].

一、分 析 方 法

1. 样品的标准

(1)**样品** 西湖沉积物样品可分为两部分,一部分过200目尼龙筛,得到 <0.076mm 粉砂级样品;另一部分用沙巴宁法提出 <0.001mm 的样品. 分析前样品在105℃下烘干3h,然后准确称重,每份样重30—40mg.

(2)**标准** 本工作采用的标准为中国科学院高能物理研究所中子活化分析实验室配制的混合标准,部分元素(Br, Na, Zn)用美国国家标准局(NBS)的标准参考样SRM-1632a(煤粉)作为标准.

本文1990年1月31日收到,1990年7月25日收到修改稿.

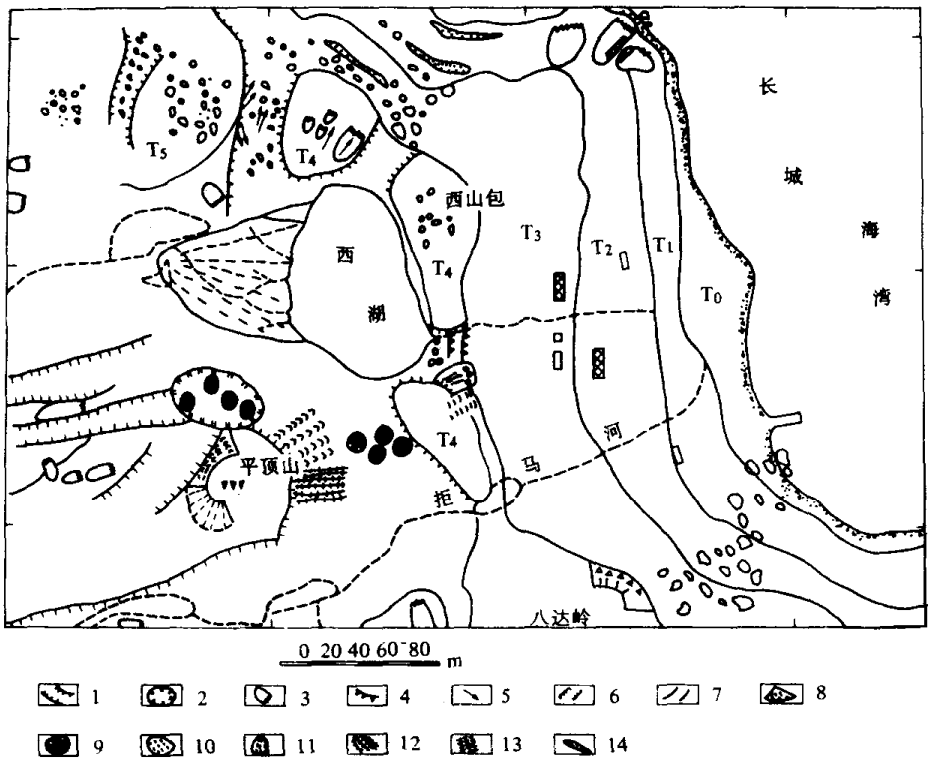


图1 西湖地理位置及地貌图

(1——古冰川槽谷,2——冰蚀洼地,3——羊背石,4——冰坎,5——冰川刻痕,6——刻痕,7——海蚀阶地,8——倒石堆,9——石环,10——溶雪水扇,11——泥流扇,12——石条,13——石流坡,14——沙坝)

2. 照射和放射性测量

(1)**短照射** 将样品包在聚乙烯膜中,然后放置在聚乙烯瓶中封好,置于原子能研究所带有电动气压传送系统的微型反应堆中照射 3min,中子通量为 $6\times10^{11}n\cdot s^{-1}\cdot cm^{-2}$. 照射后冷却 9min,每个样品测量 500s,所用测量仪器为 CANBERRA 公司生产的 S-80,PPP11/34 计算机程控 Ge/Li/r 谱仪,对于 ^{60}Co 的 1332keV,γ 射线的分辨率为 2.0keV,相对效率 25‰. 由短照可测得样品中 7 个元素: Al, Ca, Cl, Mn, Mg, Ti, V.

(2)**长照射** 长照的样品用高纯铝箔包好,在核反应堆中照射 8h,中子通量为 $9.0\times10^{3}n\cdot s^{-1}\cdot cm^{-2}$,冷却 6 天,18 天后,在 Ge/Li/r 谱仪上测量放射性,测量时间分别为 1500s 和 3000s. 长照可测出 25 个元素: As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Ln, Na, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn, Zr.

二、结 果 与 讨 论

1. 西湖沉积物与母岩的关系

为了将西湖沉积物的地球化学特征与其周围的新生代火山岩进行对比,引用了郑祥身的分析数据[1][1]. 本区出露的岩石全部为上述火山岩. 将郑祥身文中列出的51 个样品中 18 个元素的含量加以平均,求出 18 个元素中每个元素在上述火山岩中的平均含量(表 1). 同时求出这 18

1)郑祥身,西南极长城站地区新生代火山岩地质、岩石学特征及岩浆的生成和演化(博士学位论文),中国科学院地质研究所,1988.

个元素中各元素在西湖沉积物中的粉砂级(<0.076mm)28 个样品，和粘土级(<0.001mm)11 个样品中的平均含量(表 1)．在表 1 中，还列出了 Zn, Zr, Mg, Eu 和 ΣREE 的相应数据，其中 ΣREE 仅是 La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu 8 个稀土元素的含量之和．为了便于对比，将上述两个粒级中各元素的平均含量对上述火山岩中相应的元素的平均含量作图(图 2)．图中的横坐标为岩石中的元素含量，纵坐标为沉积物中的元素含量，斜线为元素在岩石和沉积物中含量的等值线．

表 1　各元素在母岩和沉积物中的平均值(ppm)

岩性 / 元素	Al	Ba	Ca	Co	Cr	Cs	Fe	Hf	K	Mn	Na	Rb
母　　岩	47800	213.2	62800	27.9	46.4	0.785	66230	2.41	6010	1369	11700	20.7
粉砂级沉积物	94300	170.8	40000	27.5	38.4	1.31	78500	3.26	8500	1276	23100	18.8
粘土级沉积物	89300	225.4	5400	17.6	29.7	3.12	54600	5.70	12300	344	8300	44.3

岩性 / 元素	Sc	Ta	Th	Ti	U	V	Eu	Mg	Zn	Zr	ΣREE
母　　岩	31.5	0.679	1.78	4840	0.814	215	1.30	24835	147	75.2	57.4
粉砂级沉积物	31.3	0.221	1.78	6430	0.890	230	1.63		83.9		38.9
粘土级沉积物	42.6	0.349	4.43	6300	0.849	206	0.525	14186	52.5	419.9	13.6

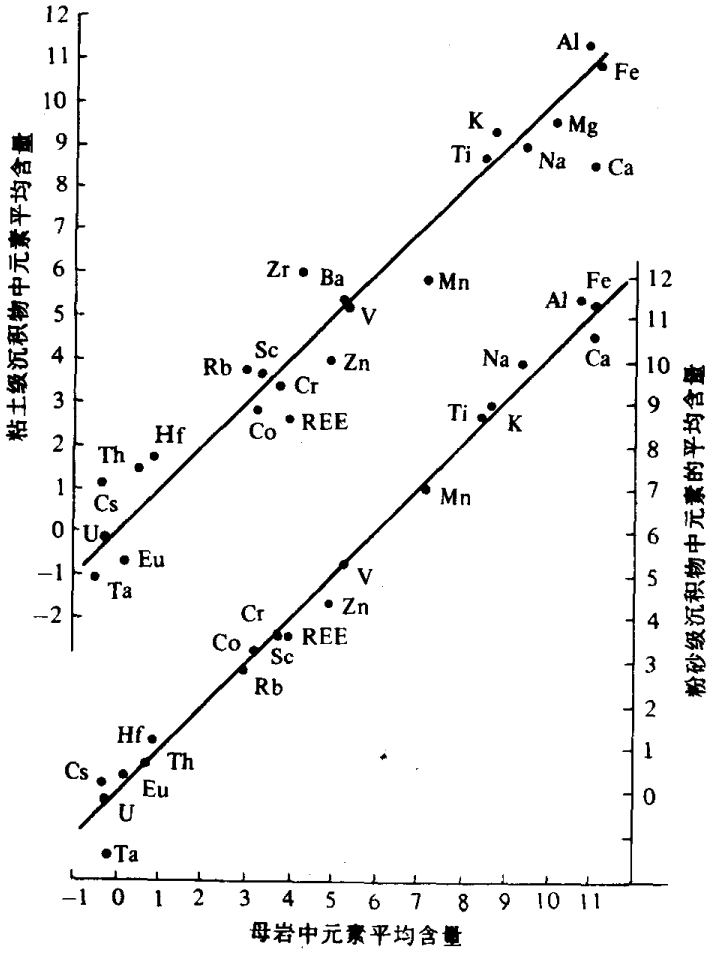


图2　西湖沉积物和母岩之间元素含量的关系

从图 2 可以看出，粉砂级沉积物中各元素的平均含量与火山岩中相应元素的平均含量相关性很好. 求得的相关系数为 0.90，由于选取了 20 个元素进行相关分析，在 0.01 置信度水平上其临界值为 0.65，所以样本是相关的. 而粘土级沉积物中每个元素的平均含量与火山岩中相应元素的平均含量之间虽也具有较好的相关性，但比粉砂级沉积物差，求得的相关系数为 0.72，这时选取的元素是 23 个，在 0.001 置信度水平上其临界值为 0.61. 因此可以认为，一方面西湖周围地区的新生代火山岩构成了西湖沉积物的主要物源，而南极大陆冰盖搬运来的物质则对西湖沉积物的影响较小. 另一方面，由于粘土级沉积物中各元素的平均含量与火山岩相比变化较大，说明一些元素在粘土级沉积物中发生了分异作用.

从图 2 中可以看出，在沉积物中主要的富集元素为 Na, K, Al, Cs, Zr, Hf 等，而 Ca, Zn 和 Ta 的含量则偏低. 其中 Zr 和 Hf 主要存在于稳定的重矿物中，易在沉积物中保存下来. K 和 Cs 在搬运过程中易被粘土吸附而沉淀，所以在粘土级沉积物中更为富集. Na, Ca 和 Al 主要赋存于长石中. 在粉砂级沉积物中，Na 和 Al 相对富集，而 Ca 则缺乏. 这可能是长石的差异风化造成的，因为富 Ca 的基性斜长石要比富 Na 的酸性斜长石更易于风化破坏，所以造成 Ca 在粉砂级沉积物中的缺乏. Na 和 Ca 在粘土级沉积物中的平均含量均比火山岩中的平均含量低，表明长石在该粘土级中的含量较低；而 Al 的含量则比原岩高，即在粘土级沉积物中富集，表明有部分 Al 已经转入粘土矿物中了. Zn 和 Ta 主要的寄主矿物为铁镁矿物，当铁镁矿物在风化、搬运过程中遭到化学破坏后，Zn 和 Ta 易于呈离子形式而迁移，或保留在水体中，因此它们在沉积物中较为贫乏.

2. 沉积物中各元素的相关性分析

为了考察西湖沉积物中各元素间的关系，对测得的 23 个元素的含量和稀土总量(ΣREE)作了相关矩阵分析. 在计算相关矩阵时，将粉砂级和粘土级两个粒级沉积物中元素的含量数据分别计算(表 2 和表 3). 其中粉砂级沉积物的样本数为 28 个，对于 0.02 的置信度水平来说，其相关分析临界值为 0.42；而粘土级沉积物的样本数为 11 个，在 0.02 的置信度水平上其相关分析临界值为 0.63.

从表 2 中可以看出，粘土级沉积物中的 Fe, Mn, Co 和 V 之间的相关性很高，表明它们之间有共同的地球化学行为. 因在粘土级沉积物中，铁镁矿物较少，所以这 4 个元素可能是由于吸附或共沉淀而聚集在一起的. 在碱性环境下，Fe^{3+} 可以以 $Fe(OH)_3$ 的形式沉淀. 在碱度较大时，(pH>9)，$Mn(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 可以共沉淀，并有一个稳定区域. 然而，若 $Fe(OH)_3$ 是以胶体形式沉淀的话，则由于表面电荷的影响，使 $Mn(OH)_2$ 在较接近天然水体的条件下，即可被 $Fe(OH)_3$ 吸附而沉淀. Co 和 V 的情况也大致如此，它们共同形成胶状的铁锰氧化物沉淀[2].

在粘土级沉积物中，Br 与 Fe, Mn, Co 和 V 4 个元素均呈负相关性. Br 在表生地球化学过程中主要与有机质有关. 经测定，在风化过程中，在有机质丰富的土壤中，Br 与有机质含量呈同步增长的关系. 一般认为，在粘土沉积中，Br 主要是被有机质所吸附[2]. 当有机质大量存在时，有机酸增加，使溶液的 pH 值降低，这就影响了 $Fe(OH)_3$ 等的沉淀. 所以，当沉积物中有机质含量增多，相应的 Br 含量增加，而 $Fe(OH)_3$ 等铁族元素的氢氧化物减少. 这可能是 Br, Fe, Mn, Co 和 V 呈负相关关系的原因.

在粉砂级沉积物中，Na, Ca, Al, Ti, Mn 和 V 6 个元素呈良好的相关关系(表 3). 这 6 个元素的存在形式可以从它们的关系看出：在沉积物中，若 Na, Ca 和 Al 呈正消长关系时，它们很

表 2　西湖沉积物(粘土级 <0.001mm)中元素的相关矩阵

	Al	As	Ba	Br	Ca	Co	Cr	Cs	Fe	Hf	K	Mn	Na	Rb	Sc	Ta	Ti	Th	U	V	Zn	Mg	Cl	Zr
Al	1000																							
As	−489	1000																						
Ba	−394	−16	1000																					
Br	−675	132	182	1000																				
Ca	322	54	−13	−69	1000																			
Co	367	22	−24	−838	−47	1000																		
Cr	322	−237	313	−463	−36	564	1000																	
Cs	106	264	−300	−305	−37	208	12	1000																
Fe	322	134	−49	−840	−44	982	472	312	1000															
Hf	−664	644	557	171	−215	118	232	123	136	1000														
K	−32	550	411	−119	595	150	124	34	183	444	1000													
Mn	169	134	99	−717	−13	949	569	348	752	305	211	1000												
Na	116	−75	532	31	289	113	622	−408	−5	296	555	95	1000											
Rb	108	159	216	−507	−199	253	−53	478	351	202	189	264	−317	1000										
Sc	304	84	−85	−262	−59	33	−45	260	150	−227	−96	6	−402	481	1000									
Ta	−451	605	28	380	−10	−244	−174	112	−130	359	42	−91	−270	−58	513	1000								
Ti	−489	−161	238	319	−636	−243	−58	−292	−272	106	−306	−266	5	−80	−363	−278	1000							
Th	−318	540	339	−285	26	621	312	251	634	725	487	766	209	234	−241	143	−229	1000						
U	−225	236	388	331	105	−164	284	−3	−230	530	541	−82	756	−219	−553	−170	132	278	1000					
V	641	−75	−172	−815	−1	781	681	28	718	−10	100	630	293	152	137	−233	−373	316	−79	1000				
Zn	−42	450	82	−9	167	342	494	209	313	508	490	436	584	−311	−243	188	−301	576	673	327	1000			
Mg	166	80	−128	−678	212	799	281	129	814	−15	146	796	−115	91	−71	−147	−164	506	−387	464	85	1000		
Cl	−464	212	−144	−90	−588	323	−1	−59	308	223	−298	315	−255	−47	−426	−99	568	360	−131	93	−40	431	1000	
Zr	−448	100	545	−171	−238	296	18	−238	333	336	99	344	−116	374	−4	5	439	373	−295	−80	−342	484	498	1000
ΣREE	81	350	317	−144	257	392	636	114	363	473	661	460	754	−153	−120	88	−264	526	685	396	920	114	−200	−187

表3 西湖沉积物(粉砂级<0.076mm)中元素的相关矩阵

	Al	As	Ba	Br	Ca	Co	Cr	Cs	Fe	Hf	K	Mn	Na	Rb	Sc	Ta	Ti	Th	U	V	Zn	Cl	ΣREE
Al	1000																						
As	111	1000																					
Ba	−55	381	1000																				
Br	70	−164	−254	1000																			
Ca	879	−213	−291	114	1000																		
Co	−43	466	227	−508	−159	1000																	
Cr	211	−457	−474	299	506	−206	1000																
Cs	−72	341	406	−109	−95	279	−30	1000															
Fe	−23	462	148	−115	−222	582	−405	−24	1000														
Hf	67	−543	−487	151	403	−452	585	−62	−620	1000													
K	34	188	318	−102	−104	382	−117	86	176	−278	1000												
Mn	947	167	−112	55	827	36	134	−38	133	14	69	1000											
Na	884	−214	−220	13	921	−131	344	−101	−151	285	−22	885	1000										
Rb	151	515	535	−118	−102	250	−333	321	214	−210	231	192	29	1000									
Sc	−46	766	262	16	−301	434	−297	362	622	−584	230	64	−299		1000								
Ta	44	−179	40	−164	81	−135	94	235	−336	329	371	37	169	24	−250	1000							
Ti	897	−144	−289	99	962	−144	384	−98	−131	312	−64	887	961	−45	−234	158	1000						
Th	−59	−3	430	−431	−214	275	−370	105	156	−237	412	−26	46	521	62	267	−150	1000					
U	94	158	389	233	−30	−22	−71	96	297	−325	196	111	57	389	239	12	28	256	1000				
V	982	67	−116	116	873	−95	222	−66	−7	96	26	965	910	143	−35	107	917	−35	132	1000			
Zn	−55	119	134	−408	−135	120	−128	162	−200	123	169	−43	−82	316	120	308	−117	416	−320	−49	1000		
Cl	220	−475	−202	18	462	−245	241	−172	−165	432	−147	264	69	−404	−386	104	437	−238	−258	259	399	1000	
ΣREE	−226	158	−54	−176	−278	154	68	109	−120	163	−162	−293	125	23	−57	−72	−378	−122	−309	−339	−342	−324	1000

可能是以某一类形式的矿物存在．当这类矿物的含量增多时，Na，Ca 和 Al 也相应地增多，而当这类矿物减少时，它们也相应减少．并且，由于 Ca 和 Al 是主要造岩元素，它们的含量高，所以它们的寄主矿物应是较为主要的物相．在本区的情况下，在粉砂级中，若 Ca 是以碳酸盐的形式存在，则它与 Al 的相关性就不应太好．所以，最大的可能是，Na，Ca 和 Al 是以斜长石或辉石的形式存在．同样，Ti，Mn 和 V 也是呈类质同象存在于斜长石和辉石中．用 X 光衍射仪对样品进行分析后发现确有斜长石和辉石存在．这就是说，粉砂级沉积物中，含有一定数量的斜长石和辉石．

3. 元素对的比值在时间序列上的变化

对粘土级沉积物中的 Cs/Rb，Br/Cl 和 La/Yb 比值进行计算，各比值随深度的变化绘于图 3．

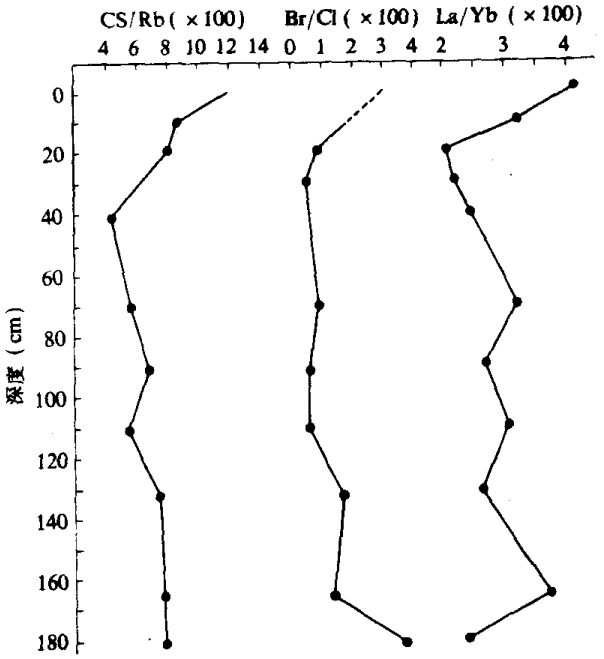


图 3　元素对的比值随深度的变化

在粘土级沉积物中，粘土矿物是典型的风化产物，它是在火山岩的风化过程中产生的．若气候越温暖湿润，则粘土化作用越强．Cs 和 Rb 的离子半径较大，不易形成独立矿物，在表生作用条件下，主要呈离子状态而被粘土所吸附．而粘土对 Cs 的吸附要比对 Rb 的吸附更强些．当气温较高、风化作用较强时，粘土化作用增强，Cs 比 Rb 更多地被吸附于粘土级沉积物中，使 Cs/Rb 比增高．

同样，在表生条件下，Br 比 Cl 更易于被粘土所吸附，而 Br/Cl 比值越大，也表明化学风化作用越强烈，气温也越高．

稀土元素在风化过程中大部分以碳酸盐及有机络合物形式迁移，在潮湿环境的天然水中，当 HCO_3^{2-} 的含量比较高时，可以引起重稀土比轻稀土有较高的溶解度，故前者在风化过程中易被迁移，后者残留在风化壳中而被粘土吸附．因此，当气候较为温暖时，轻稀土在粘土级沉积物中更为富集，使轻、重稀土的比值增大．为了定量表示轻重稀土的比值，我们采用了 La/Yb 比值．

综上所述，当 Cs/Rb，Br/Cl 和 La/Yb 比值增大时，则表征气候较为温暖潮湿．

在图 3 中可以看出，上述 3 个元素对的比值随深度的变化有较相似的变化规律．在埋深 10 — 50cm 这一段，Cs/Rb 比值从 0.122 降到 0.046，Br/Cl 比值从 0.020 降到 0.005，La/Yb 比值从 4.11 降到 2.45．从埋深 50cm 到 190cm 这一段，曲线先有一个小波动，然后趋于平稳，Cs/Rb 比值变化在 0.056 和 0.076 之间，Br/Cl 比值变化在 0.007 到 0.017 之间，La/Yb 比值变化在 2.33 和 3.70 之间．从总的趋势看，元素对的比值随深度的增加而降低．这可能反映了气候逐渐变暖．这一规律同硅藻的研究结果是一致的[3]．

4. 稀土元素的配分模式及其特征

用中子活化分析法，对西湖钻孔 260cm 深的全部 39 块样品进行了分析．其中 <0.076mm 的粉砂级样本为 28 个，<0.001mm 粘土级的为 11 个．共分析稀土元素 8 个：La，Ce，Nd，Sm，Eu，Tb，Yb 和 Lu．

西湖沉积物中几乎所有的样品都属于铈族稀土类元素. 表现为高镧、部分富铕或富钐(图4和图5). 从图4和图5中可以看出,Ce 强烈亏损. 西湖沉积物的稀土元素模式可称为富

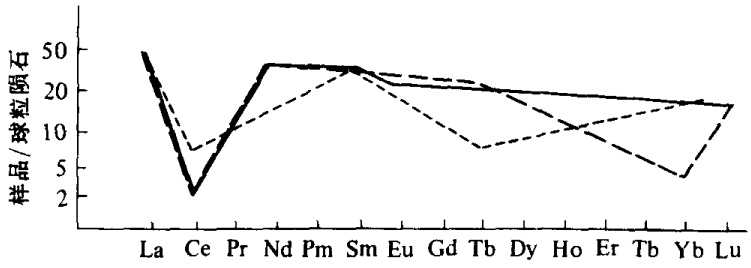


图4 西湖沉积物粉砂级(<0.076mm)稀土元素模式图

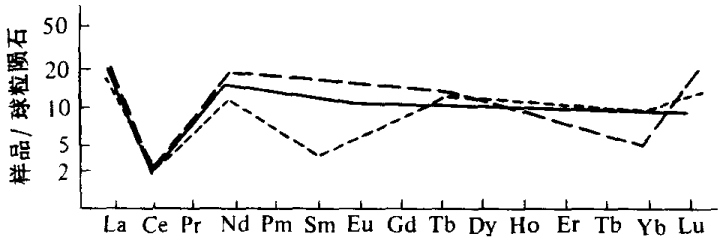


图5 西湖沉积物粘土级(<0.001 mm)稀土元素模式图

La、富 Sm 族稀土的选择配分型. La 在西湖沉积物中的含量为 15ppm, Sm 为 5 — 6ppm, Nd 为 20ppm. Ce 的含量为从 2 到 9ppm,但它与球粒陨石含量的比值却十分低,因而在稀土元素分布模式图中就出现 Ce 亏损的曲线. 这是因为 Ce^{3+} 在地表风化作用下易氧化成 Ce^{4+},而 Ce^{4+} 又易在酸性—弱酸性条件下水解而沉淀,这样,Ce 即与其他稀土元素发生了分离[2].

在图2中可以看出,稀土总量(ΣREE)无论在粘土级沉积物中,还是在粉砂级沉积物中,都比母岩亏损;然而,Eu 在粉砂级沉积物中富集,在粘土级沉积物中亏损. 由于斜长石是富 Eu 矿物,它往往形成正 Eu 异常[1]. 所以粉砂级沉积物中 Eu 的富集可能反映了斜长石的大量存在.

在沉积物中,ΣREE 和 Eu 的缺失表明在风化沉积过程中稀土元素是流失的. 尤其是粘土矿物对稀土元素的吸附力较低,导致粘土级沉积物中的 ΣREE 和 Eu 含量比原岩低得多. 造成这种现象的地球化学环境应为酸性环境. 因为在酸性条件下,粘土矿物不易吸收三价的稀土离子,低等植物分泌的有机酸可能是酸性环境形成的主要原因.

5. 碳酸钙与阳离子代换量

对 0 到 260cm 长的西湖钻孔岩芯共分析了 43 块 $CaCO_3$ 含量,样品采用粒径小于 1mm 的全土. 采用滴定法测定. $CaCO_3$ 的含量变化于 1—4% 之间. 该含量变幅均小于该区冰碛物与风化壳的含量变幅. 前者最高可达 8%,后者有的可高达 17.73%. 上述 $CaCO_3$ 含量都远比东南极戴维斯站与凯西站地区第四纪沉积物中 $CaCO_3$ 的含量高得多. 这主要与戴维斯站和凯西站的母岩为酸性岩浆岩及变质岩、而长城站地区为中基性火山岩有关.

在同源、同一沉积体系中,$CaCO_3$ 的含量变化可以大致体现出气候的波动情况,因为当 $CaCO_3$ 含量高时,反映了气候偏冷而干,而当气候温暖潮湿时,$CaCO_3$ 被分解淋溶,含量则降低. 整个西湖岩芯大致可划分成 4 段:0 — 50cm 段,$CaCO_3$ 含量在 2% 左右; −50 到 −150cm

左右为 2.5—3%；－150 到 －200cm 段为 3—4% 左右；－200 到 －260cm 段，$CaCO_3$ 含量明

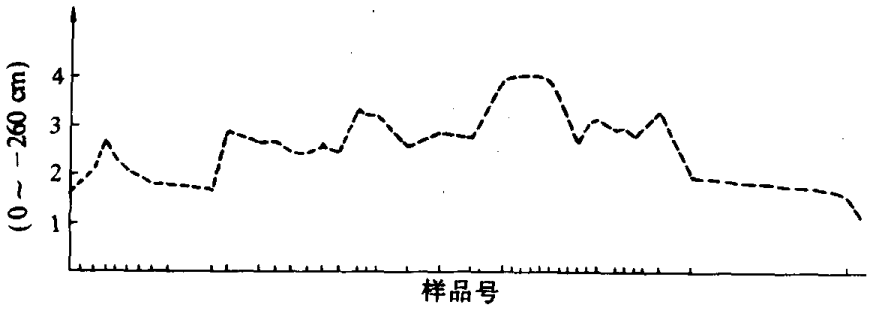


图 6　西湖沉积物$CaCO_3$含量随深度变化曲线(%)

显降低至 1 到 1.5%(图 6)．这反映出气候由较温和转向寒冷，最后又较温和．即从 3.6 kaB.P.(^{14}C)左右[4]，该区较温和，而后逐渐受新冰期的影响，气候变得寒冷，$CaCO_3$ 的含量增加．至 －50cm 处，气候转温和，$CaCO_3$ 的含量又有所降低．

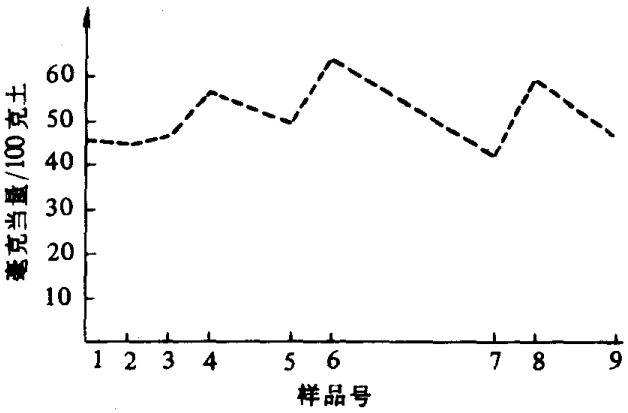


图 7　西湖沉积物粘粒阳离子代换量
(毫克当量 /100 克土)

上述资料与西湖沉积物的粘粒所含阳离子代换量的变化大体相符．阳离子代换量越低，气候就越温暖，反之寒冷．在它的变化曲线上，钻孔上部与中部(－30到 －190cm)阳离子代换量分别为 45 毫克当量 /100 克土；中部逐渐上升为 63.37 毫克当量 /100 克土(图 7)．这是可代换的 Ca^{++}，Mg^{++}，K^{+} 和 Na^{+} 阳离子的总量．当风化作用强烈、气候较温湿时，无疑这些阳离子是易被流水带走的．因此，当它们的总含量高时，则反映出气候寒冷、阳离子不易被置换出的特点．

三、结　　论

综上所述，西湖沉积物中各元素的地球化学行为是有特点的．在南极这样一个特定的气候条件下，化学风化作用是存在的，但强度较弱；同时，沉积物的搬运距离较短．这就使得西湖沉积物的矿物成熟度低，许多活泼元素虽有流失，但流失较少，各元素只发生一定的化学分异作用，因此在很大程度上反映了母岩的特征．化学分异作用主要发生在粘土级沉积物中，而粉砂级沉积物中甚至还保留了一些不稳定矿物，说明在这一粒级的沉积物中主要以物理风化过程为主．有些元素的分散和富集规律还反映了从风化到沉积过程中地球化学环境的一些变化特点．在风化过程中，低等植物造成的酸性环境使化学分异作用加强，而在沉积水体中环境则偏碱性．显然，寒冷的气候影响了沉积物中的元素分异作用，而沉积物中的一些元素的特殊分布也反映了气候的发展与波动情况．

从西湖沉积物所含 Cs/Rb，Br/Cl，La/Yb，$CaCO_3$及粘粒级中阳离子代换量在时间上的变

化，反映出西湖沉积物在 3.6 ka B.P.(^{14}C)以来，气候存在温和—寒冷—温和的变化，体现了该区冰盖进退的历史.

参 考 文 献

[1] 郑祥身、刘小汉，岩石学报，**1**(1988)，11—12.

[2] 刘英俊，元素地球化学，科学出版社，1984，80—85.

[3] Xie Youyu，Li Jiayin，*Antarctic Research*，**2**(1990)，1：51—52.

[4] 谢又予，科学通报，**15**(1987)，1175—1179.