

湖相沉积物酸溶与酸不溶组分常量元素的 地球化学行为及其环境意义

雷国良¹ 张虎才² 朱 芸¹ 张文翔² 常凤琴²

(1. 福建师范大学地理研究所 福建省湿润亚热带山地生态省部共建国家重点实验室培育基地 福建 福州 350007;

2. 云南师范大学旅游与地理科学学院 高原湖泊生态与全球变化云南省重点实验室 昆明 呈贡 650500)

摘 要: 湖泊沉积物元素地球化学是探讨湖泊沉积环境的有效代用指标之一。通过青藏高原北缘柴达木盆地湖相沉积剖面沉积物中酸溶组分(AS) 和酸不溶组分(AI) 常量元素(K ,Ca ,Na ,Mg ,Ti ,Fe ,Mn 和 Al) 的测试 ,分析了不同组分中常量元素的分布特征及其元素含量与矿物组成的关系。结果显示: 剖面中常量元素的组成与沉积物矿物成分密切相关 ,酸溶组分与酸不溶组分中元素含量差别较大 ,揭示出不同组分对湖泊沉积环境的响应模式存在差异。其中 ,沉积物酸不溶组分中的 Al、Fe 等元素与石英矿物相对含量变化呈负相关 ,而与粘土矿物相对含量呈正相关 ,揭示出酸不溶组分元素变化与湖泊流域物质组成或风化强度等信息有关。沉积物酸溶组分常量元素含量相对较低 ,Na 和 Ca 等活泼元素在酸溶组分中相对富集 ,与碳酸盐含量有较好的相关性 ,主要形成于湖泊自生作用。通过与常规代用指标沉积物粒度和⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 对比分析 ,贝壳堤剖面酸溶组分 Mg/Ca 比值部分继承了源区的信号 ,不能直接响应于湖泊盐度的变化。利用去趋势方法 ,去趋势后酸溶组分 Mg/Ca 比值与中值粒径及锶同位素比值呈现较好的正相关性 ,响应于传统的盐度模式解释 ,揭示了 Mg/Ca 比值指示湖泊环境变化的可靠性。综合分析不同组分的地球化学元素信息在提取和解译沉积物元素地球化学的环境代用指标方面具有重要意义。

关键词: 湖泊沉积物; 矿物; 常量元素; Mg/Ca 比值

中图分类号: P595 ,X144

文献标志码: A

湖泊沉积物是不同地质、气候、水文条件下各类碎屑、粘土、自生/生物成因矿物以及有机物质等的综合体 ,蕴含着丰富的区域和全球环境演变信息^[1-2]。地球化学元素作为湖泊沉积物的重要组成部分 ,其含量的变化可敏感的反映湖泊沉积环境的变化过程^[3-5]。目前许多研究成果表明 ,湖盆水体的物理化学条件(包括温度、盐度、Eh 和 pH 值、深度等参数) 是沉积物化学元素组成的重要控制因素之一^[6-7]。由于不同元素具有不同的地球化学行为 ,多种环境因素的综合影响限制了沉积物中元素地球化学指标的提取与解译。虽然通过元素含量加和或比值等方法可以放大元素指标对气候变化的响应结果或者减弱各种扰动因素的影响^[4,8] ,但对于

地球表层复杂的非线性地球化学过程 ,往往无法全面考虑到各种因素相互之间的交叉影响^[9]。因此 ,如何正确、综合地辨识和提取这些指标所记录的古环境信息 ,是利用湖泊沉积物进行古气候研究的关键科学问题之一^[2,10]。

一般来说 ,湖泊沉积物主要由流域地表岩石的风化产物和自生矿物组成^[11-12] ,其中外源矿物以造岩铝硅酸盐为主 ,而内生矿物在含量上以碳酸盐(方解石等) 占绝对优势^[12-13] ,其元素变化记录了环境变化信息 ,这一点已经通过对湖相沉积物不同组分锶同位素、稀土元素的研究得到证实^[3,14]。如由于水的分选作用 ,沉积物中颗粒较粗的变质硬砂岩富含石英、长石和重矿物 ,并造成 SiO₂、CaO、

收稿日期(Received date) : 2012 - 06 - 09; 改回日期(Accepted) : 2012 - 09 - 04。

基金项目(Foundation item) : 国家自然科学基金项目(41101189) ,福建省公益类科研院所专项基金项目(2011R1037 - 7) 。 [National Natural Science Foundation of China(41101189) ,Fujian Province Public Research Special Foundation(2011R1037 - 7) .]

作者简介(Biography) : 雷国良 ,男 ,1981 年生 ,博士 ,助理研究员 ,湖泊沉积与环境演化专业。 [Lei Guoliang , male , born in 1981 , Ph d , assistant researcher , lake sediments and environmental evolution of professional] E - mail: leiguoliang@ gmail. com

Na₂O、Sr 等元素富集;而变质泥砂岩则富含粘土矿物,使铁、镁质矿物在粉砂、泥等细粒级中富集^[15-16]。湖泊沉积物的化学组成极为复杂,比如 Mg/Ca 或 Sr/Ca 与湖泊盐度确实存在正相关关系^[17-18],但是湖泊系统中这种关系并不稳定^[14,19-20]。基于以上的事实,本文选择青藏高原北缘柴达木盆地贝壳堤剖面典型湖相沉积物为研究对象,用醋酸溶解的方法对沉积物酸溶组分与酸不溶组分中的常量元素分别进行测定,结合沉积物矿物组成、粒度、碳酸盐含量、锶同位素等指标,分析了沉积物不同组分常量元素和 Mg/Ca 比值的变化特征及影响因素,探讨了常规湖泊沉积物化学指标古气候信息的解译与提取,为进一步认识湖泊沉积物中地球化学指标的气候意义提供依据。

1 材料与方法

柴达木盆地是青藏高原东北部的大型内陆高原山间盆地,四周高山环绕,海拔均 > 4 500 m。盆地内气候寒冷、干旱,为典型的高原大陆性气候。多年气象观测数据显示年均降水量仅为 24 ~ 40 mm,而年均(潜)蒸发量则高达 3 250 mm,为年均降水量的 100 倍左右。

盆地东南部的贝壳堤裸露地表且高出地面 2 ~ 3 m,顶面海拔为 2 698 ~ 2 702 m,平均约 2 700 m,最宽达 140 m 左右,东西延伸超过 2 100 m。地层由湖相灰绿色含 CaCO₃ 粉砂及粉砂质粘土组成。地层内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。在贝壳堤中部开挖一人工剖面(36°30'50"N 96°12'10"E),总厚度为 270 cm(包括顶部 10 cm 的盐壳),剖面自下向上可分为 9 层(图 1),其详细的岩性特征描述已有资料发表^[21-22],此处不再赘述。结合剖面沉积特征、介形虫^[23]和孢粉组合^[24]研究显示,真正的湖相沉积开始于剖面下部第 8 层,即 254 cm 处。各种测年结果(有机质和瓣鳃化石 AMS¹⁴C 测年)的综合分析显示^[22],虽然剖面沉积在不同层位存在差异,但整个剖面具有相对稳定的沉积速率,记录了 43.5 ~ 22.4 cal. ka B. P. (39.7 ~ 17.5 ka B. P. ¹⁴C 年代)的环境演化过程。

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 JY38S 单道扫描型等离子光谱仪(ICP-AES)进行常量元素分析。具体方法为:称取研磨至 200 目以上样品 500 mg,用 1 mol/L HAc 5 ml 溶解样品,经超声振荡并静置 12 h 后将样品离

心,抽取出酸溶组分部分,再用 2.5 ml HAc 淋洗 2 遍,将每次提取出的酸溶组分清液合并蒸干,最后用 2% HNO₃ 10 ml 溶解,待完全溶解后取出 5 ml 上机进行酸溶部分常量元素测量。从蒸干的不溶物中取出 50 mg,加入 0.5 ml HF 和 1 ml HNO₃ 的混合溶液并放入烘箱(在 190℃ 条件下)溶样 96 h。取出后加入 0.5 ml HNO₃ 以除去 HF 并加热蒸干,再用 2% HNO₃ 5 ml 溶解样品,取出其中 2.5 ml 溶液测量不溶物的常量元素。在测量的过程中,实验室标准和平行样品的分析显示测量偏差均 < 3%。⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 由表面热电离同位素质谱(Finnigan Triton TI 型 TIMS)测定^[14],锶同位素标准值采用 NBS 987(实验室平均值为 0.710 263 ± 4,测量偏差 < 1 × 10⁻⁵)。所有以上过程均在 100 级超净操作间完成,从而保证数据的可靠性。

根据沉积相的变化特征,对每层沉积物采集典型样品,共选取 15 个沉积物样品和 1 个顶部的盐层样品在柏林自由大学进行了 X 射线粉末衍射,利用 PHILIPS PW1710 粉末衍射仪进行分析,仪器选用为 Cu 靶,电压 36KV,电流 24 mA,扫描角度为 3 ~ 70 度,步长为 0.02 度。

2 数据分析

2.1 沉积物的常量元素组成

不同组分常量元素含量变化如表 1 所示。在酸不溶组分中,元素 Al、Fe、K 等是主要组成元素,元素 Na、Mg、Ca 等含量也相对较高。而酸溶组分中,元素 Ca、Na、Mg 含量较高,酸溶组分元素含量明显低于酸不溶组分。

表 1 沉积物常量元素酸溶组分与酸不溶组分的对比^[4]

Table 1 Ranges of the main major elements of acid soluble (AS) and acid insoluble (AI) fractions

酸不溶组分 (AI)			酸溶组分 (AS)		
常量元素	含量范围 /(mg/g)	平均值 /(mg/g)	常量元素	含量范围 /(mg/g)	平均值 /(mg/g)
Al	3.0 ~ 70.3	42.9	Ca	4.29 ~ 4.97	4.55
Fe	1.44 ~ 44.6	23.2	Na	0.57 ~ 18.5	3.03
K	0.96 ~ 21.8	14.4	Mg	1.55 ~ 3.54	2.35
Na	0.77 ~ 11.7	8.92	K	0.11 ~ 1.39	0.59
Mg	0.73 ~ 11.2	7.59	Fe	0.10 ~ 0.75	0.3
Ca	0.32 ~ 8.52	4.53	Al	0.10 ~ 0.67	0.28
Ti	0.13 ~ 3.93	2.6	Mn	0.12 ~ 0.50	0.2
Mn	0.02 ~ 0.65	0.25	Ti	2.8 ~ 12.7 E ⁻⁴	4.1 E ⁻⁴

2.2 沉积物的矿物组成

根据衍射的结果,通过各矿物的特征衍射峰^[25-26]从中鉴定出沉积物含有石英、斜长石、钾长石、方解石、白云石、粘土矿物、角闪石等矿物,而剖面顶部的盐层主要由石盐组成,显示出与沉积剖面完全不同的矿物组成。在此基础上,本文建立了矿物相对含量变化的半定量结果^[25-27](图1)。

在贝壳堤剖面沉积物中,含量较高的矿物组分为石英与长石,与沉积物主要由灰绿色粉砂及粉砂质粘土组成的描述相一致。方解石的含量为6.6%~29%(平均值为14.5%,*SD* = 0.062),而白云石为0.9%~3.7%(平均值为2.1%,*SD* = 0.008),相比而言白云石含量远低于方解石含量,揭示出贝壳堤剖面碳酸盐主要由方解石组成。沉积物的碳酸盐含量分析显示,碳酸盐含量变化范围为8.1%~22.5%(平均值为13.8%,*SD* = 3.9%)^[21],且碳酸盐含量与矿物分析结果呈现明显的正相关[图2(a)]。虽然在数值上矿物分析结果稍高于化学分析方法得到的碳酸盐含量果,这可能与不同方法之间可能存在一定的系统误差有关。

粘土矿物是地球表生环境下最常见的一组矿物,也是湖泊沉积物中重要的组成矿物。贝壳堤剖面沉积物中粘土矿物特征衍射峰相对较低,且主要以伊利石的10 Å峰为主,绿泥石的14Å峰极为微弱,且矿物衍射图谱中未发现明显的蒙脱石或高岭石,这一特征与我国盐湖的粘土矿物伊利石含量高、绿泥石含量低的组合特征非常一致^[28]。前人对柴达木盆地盐湖的研究显示^[28]粘土矿物含量多集中于5%~20%范围内,在盐湖晚期成盐阶段粘土含量更低,在贝壳堤剖面沉积物中粘土含量为2.8%~15.8%(平均值为9.2%,*SD* = 0.033),符合柴达木盆地盐湖的一般特征。粘土矿物主要由含水的层状硅酸盐或铝硅酸盐组成,颗粒一般较细,通常采用2 μm作为粘土级组分的界线。贝壳堤剖面沉积物粒度分析表明,剖面的上沉积物主要为砂,沉积物<2 μm组分体积含量为1.3%~14.6%(平均值为7.0%,*SD* = 3.53),与粘土矿物分析结果非常接近,且两者呈现非常好的相关性[图2(b)],表明矿物分析结果的可靠性。

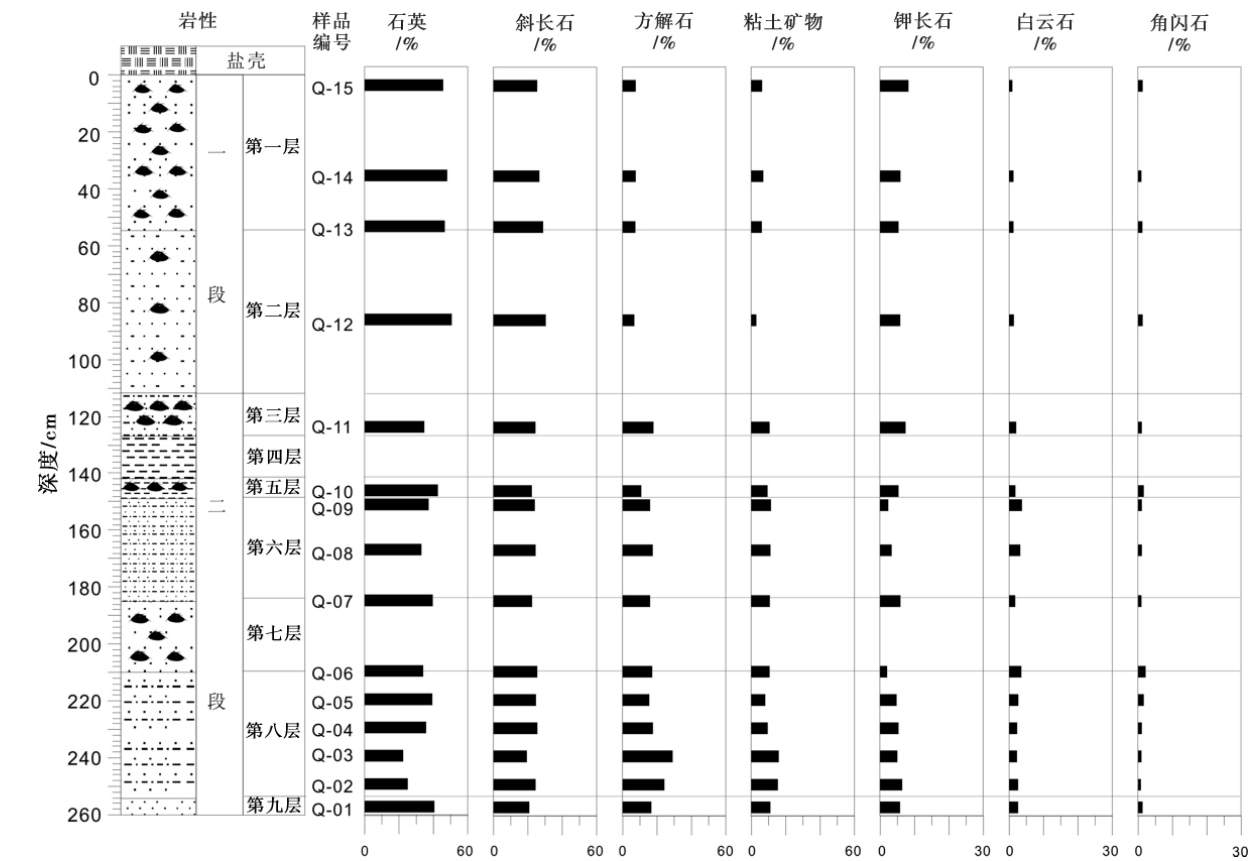


图1 贝壳堤剖面沉积物中矿物分析结果

Fig. 1 Mineral assemblages of Shell Bar Section from Qaidam Basin

3 结果与讨论

3.1 沉积物不同组分常量元素与矿物的依存关系

在多数湖泊中,陆源碎屑矿物是沉积物的主要组成部分。如在水动力较弱的浅水湖泊、平原湖泊中,其颗粒以粉砂、砂级为主,富含石英等陆源矿物,但在火山岩、碳酸盐或热带的湖泊中,石英可能完全缺失^[12]。石英作为常见的陆源碎屑矿物之一^[26-29],由于其物理和化学性质非常稳定,抗风化能力强,且不易被后期的各种过程破坏(如成壤作用、生物作用等),一般认为在远离大陆的大洋沉积物中的石英是陆源的^[30-31]。在干旱半干旱区湖泊沉积物也存在石英矿物,如青海湖^[32]、居延海^[27]。粘土矿物由地表母岩在表生条件下受风化作用形成,通过径流搬运作用由湖泊周围搬运至湖泊中,其含量及其组合变化可以记录流域风化和剥蚀作用等信息。贝壳堤剖面沉积物中存在石英和粘土矿物,这与干旱区其他湖泊的沉积物特征相一致。石英与粘土矿物含量上呈现明显负相关变化特征[图2(c)]这一关系可能由于粘土矿物主要与风化作用有关,当气候湿润时,流域风化作用强,从而产生更多的粘土矿物并被带入到湖泊中;当气候干旱时,流域风化作用减弱,粘土矿物含量降低,而进入湖泊的石英等物质相对增加。从而在沉积物中表现为石英与粘土矿物相对含量呈现相反的变化特征,揭示出流域的气候环境对湖泊沉积物组成具有重要的作用。

一般来说,在弱酸醋酸作用下陆源碎屑不能被溶解而保存于沉积物的酸不溶组分^[48,14],从而成为

酸不溶组分元素的主要来源。元素分析显示,贝壳堤剖面沉积物酸不溶组分(Al)的常量元素总含量明显高于酸溶组分(AS)的常量元素总含量(表1),揭示出陆源碎屑矿物是沉积物的主要组成部分,与矿物分析结果相一致。湖泊沉积物中元素含量的变化往往是由于外界环境改变而引起的,如Al是自然界中非常丰富的元素,主要以氧化物形式存在。在风化作用过程中,铝被水溶解的量很少,在强酸(pH<4.0)和强碱性条件下才能促进Al元素在水中的溶解,所以一般认为Al含量在风化过程中是不变的。铁与铝化学性质比较相近,相对稳定而不易迁移,因此铝、铁含量低时,反映气候转干,降水减少,化学和生物作用减弱^[33],表明风化作用是控制沉积物酸不溶组分含量变化的重要因素。数据分析显示,沉积物酸不溶组分中Al、Fe等含量与石英矿物含量呈反相关变化[图3(a)、3(b)],与粘土矿物呈正相关变化[图3(d)、3(e)],从而证实了酸不溶组分与风化作用强度呈正相关关系。

就不同矿物对酸不溶组分元素的贡献而言,沉积物中的优势碎屑矿物石英是酸不溶组分元素的重要来源。由于石英矿物的主要成分为SiO₂,仅含有少量其他成分(如Al₂O₃、CaO、MgO等),较高的Si含量可能会对Al、Fe等常量元素产生稀释作用,降低这些元素的含量,这与沉积物中酸不溶组分含量(不包含元素Si)较低一致。粘土矿物组成相对复杂,富含Al、Fe、K等元素,其含量的增加往往有利于沉积物常量元素的富集。因此,贝壳堤剖面沉积物中酸不溶组分常量元素Al、Fe的含量与石英呈负相关变化,而与粘土矿物含量呈正相关。

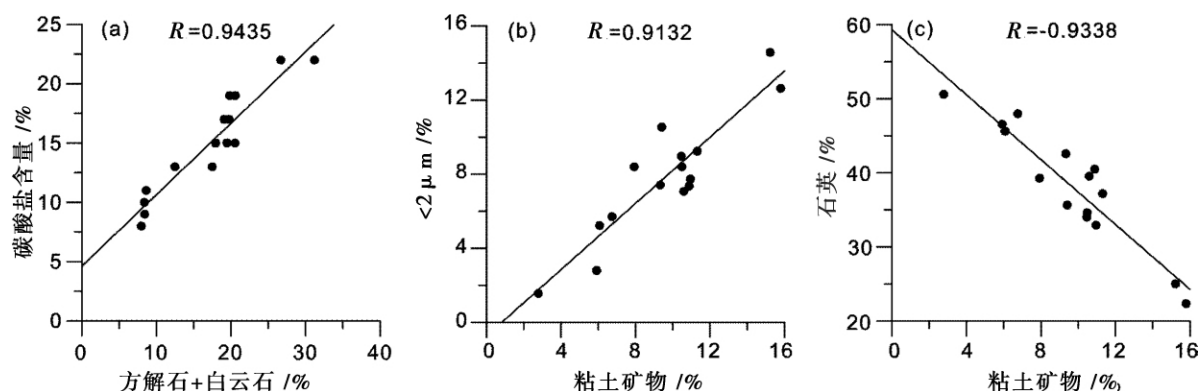
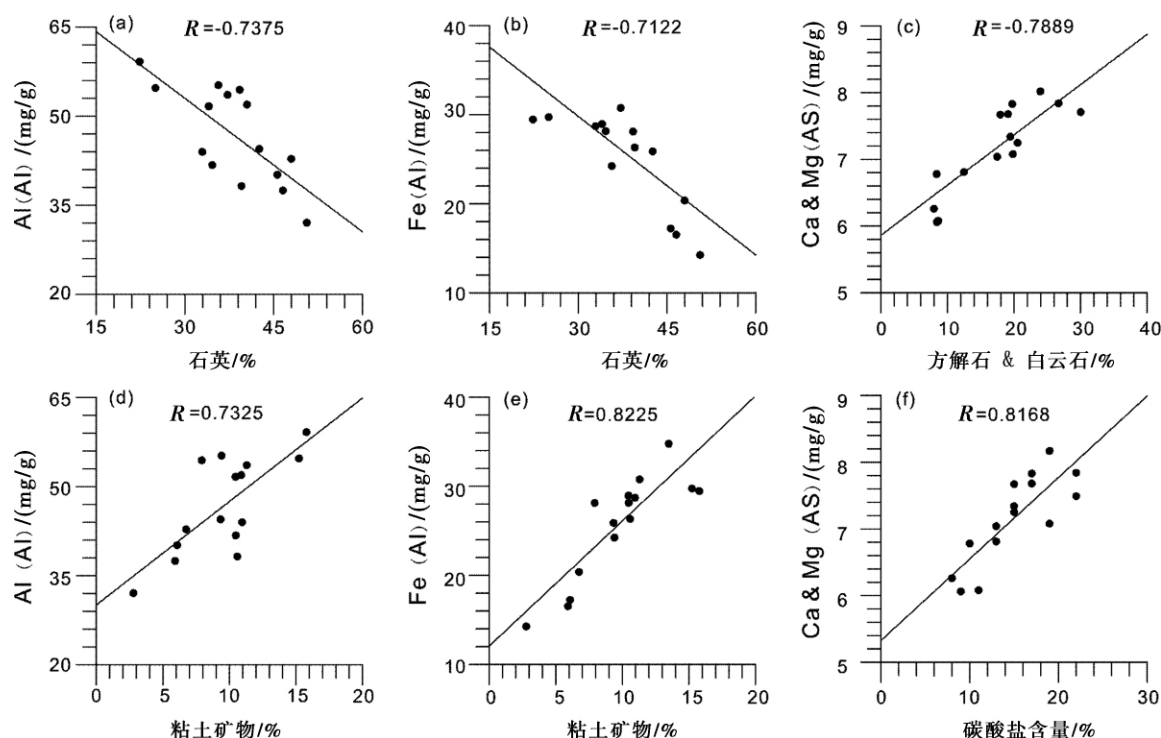


图2 贝壳堤剖面沉积物

(a) 碳酸盐矿物与碳酸盐含量的关系; (b) 粘土矿物与<2 μm组分含量的关系; (c) 石英与粘土矿物相对含量的关系

Fig. 2 Correlations of (a) carbonate mineral with carbonate content, (b) clay mineral with <2 μm content, (c) quartz with clay mineral



(a) 、(b) 沉积物酸不溶元素 Al、Fe 含量与石英的关系 (d) 、(e) 沉积物酸不溶组分元素 Al、Fe 含量与粘土矿物的关系 (c) 沉积物酸溶组分元素 Ca、Mg 含量与方解石和白云石矿物的关系 (f) 沉积物酸溶组分元素 Ca、Mg 含量与碳酸盐含量的关系
(a) (b) the concentration of elements Al and Fe in AI with quartz (d) (e) the concentration of elements Al and Fe in AI with clay mineral (c) sum concentration of elements Ca and Mg in AS with content of calcite and dolomite (f) sum concentration of elements Ca and Mg in AS with carbonate content

图3 贝壳堤剖面部分矿物含量及关系

Fig. 3 Correlations

湖泊中的碳酸盐矿物主要形成于湖泊的自生作用^[11,13,34],贝壳堤剖面沉积物碳酸盐碳氧同位素研究也支持这一结论^[35]。在贝壳堤剖面,醋酸所溶解的主要是沉积物中的碳酸盐矿物,因此沉积物酸溶组分中占优势的 Ca、Mg 元素氧化物含量与碳酸盐含量呈现明显的正相关关系[图 3(f)]。XRD 分析显示,沉积物碳酸盐矿物主要由方解石和白云石组成,且酸溶组分中 Ca、Mg 元素与方解石和白云石呈现为正相关关系[图 3(c)],表明酸溶组分主要来源于可溶的方解石和白云石。与酸不溶组分相比,除 Ca 元素含量基本相当外,酸溶组分中的其他常量元素含量均低于酸不溶组分(表 1),这种元素含量的差异符合干旱区湖泊沉积体系中溶解组分小于固态组分、且溶解组分以碳酸盐类为主的基本规律。以上的证据表明,贝壳堤剖面酸溶组分主要是湖泊沉积过程的产物,其沉积记录与湖泊的演化过程信息有关。

3.2 常量元素记录的古气候特征

贝壳堤剖面研究显示,沉积物粒度较好的指示

了湖泊水位的变化,沉积物中值粒径变粗指示了湖泊的退缩^[21],而酸溶组分的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 可以指示湖泊盐度的变化,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 随盐度的增加而增大^[14]。一般来说,湖泊扩张或者处于高水位时期湖水相对淡化;而湖泊退缩时期,湖水中离子浓缩,湖水咸化^[36]。同时,贝壳堤剖面沉积物孢粉、介形等多指标分析也证实了察尔汗古湖这一关系的可靠性^[23-24]。

虽然元素含量的变化可敏感的反映湖泊沉积环境的变化,但影响元素含量变化的因素较多,其环境意义存在多解性^[3-4,8]。相对于元素含量的变化,元素比值对沉积环境和湖泊演化更为敏感。元素 Mg/Ca 比值是古环境重建的常用指标,可以用来指示湖泊盐度的相对变化^[13,18,37]。在湖泊沉积过程中,湖水中的 Ca²⁺ 较 Mg²⁺ 更容易形成沉淀,在湖泊退缩咸化过程中 Mg/Ca 比值一般呈现增加的趋势。在贝壳堤剖面,由于沉积物酸溶组分主要受湖泊自生作用控制,因此酸溶组分 Mg/Ca 比值更应敏感的响应于湖泊盐度的变化。在此条件下, Mg/Ca 比值应

与沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 或中值粒径呈现正相关变化。分析显示,酸溶组分的 Mg/Ca 比值与中值粒径和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 相关性明显[相关系数分别为 -0.823 、 -0.624](图4(a)、(b)),虽然相关系数较高,但这种对应关系显然与上述机理不符。那么,贝壳堤剖面酸溶组分 Mg/Ca 比值的气候意义如何解释,成为提取与解译沉积物地球化学代用指标的重要问题。

如前所述,沉积物中酸溶组分与酸不溶组分记录的信息虽然存在差异,但两者关系非常密切^[4]。酸溶组分主要受湖泊沉积过程影响,但是沉积物中的可溶组分多在风化作用和径流的双重作用下,脱离出来随水以离子状态迁移到湖盆中,因此酸溶组分的元素组成与流域的性质密切相关。在区域气候湿润时,流域内风化作用较强,形成大量的风化产物并被搬运到湖泊中,贡献于沉积物的酸不溶组分;与之对应,风化过程中淋溶、迁移、吸附等因素也较为强烈,促使更多的物质以可溶形态进入湖泊系统,随湖泊沉积过程被保存下来,贡献于酸溶组分^[38]。因此,酸溶组分与酸不溶组分之间相互联系,并非完全

独立。如元素 Ca 在酸溶组分与酸不溶组分呈弱相关(图5),而元素 Mg 则表现为较强的正相关关系(见图5),且酸不溶组分的元素 Mg 含量明显高于酸溶组分。这一特征可能表明酸溶组分元素 Mg 不仅与湖水自身元素变化有关,其源岩性质或源区风化物质也有一定的贡献,而元素 Ca 更容易溶解于水中,主要以可溶形式存在,从而酸溶组分和酸不溶组分呈现为微弱的负相关。在剖面上,沉积物酸溶组分中 Mg/Ca 变化范围为 $0.61 \sim 1.33$,酸不溶组分中 Mg/Ca 比值变化范围为 $1.13 \sim 5.78$,该值在酸不溶组分明显高于酸溶组分(见图5),表明酸溶组分元素 Mg 的含量受到酸不溶组分 Mg 信号的影响, Mg/Ca 比值部分继承了源区信号,从而酸溶组分与酸不溶组分 Mg/Ca 比值呈现正相关变化(见图5)。

在此情况下,如何消除酸溶组分 Mg/Ca 比值中源区的信号,对于解译 Mg/Ca 比值中的古气候信息、重建湖泊盐度至关重要。去趋势是常用的数学校正方法,如在树轮研究中,经常利用去趋势方法消除树木本身遗传因子决定的生长趋势,提取树轮年表

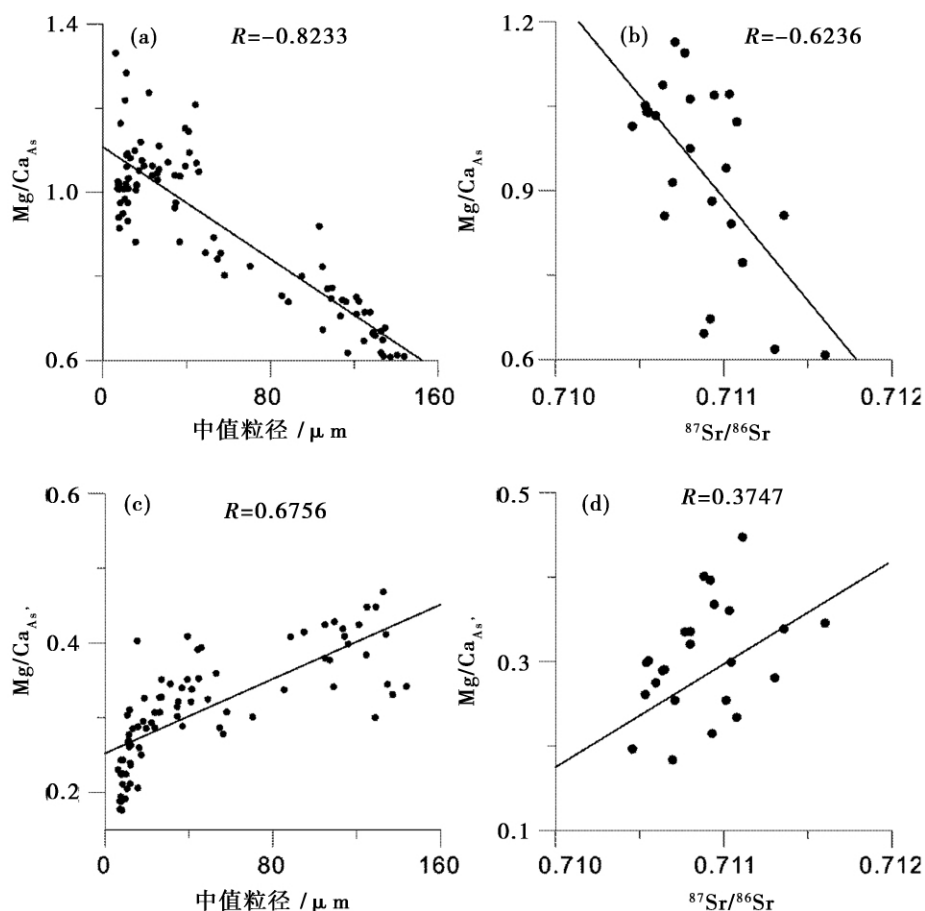


图4 贝壳堤剖面酸溶组分 Mg/Ca 比值和去趋势后的 Mg/Ca 比值与中值粒径散点图和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的关系

Fig. 4 Correlation of Mg/Ca of AS fraction and detrending Mg/Ca with middle grain size and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value

的气候信号^[39-40]。基于去趋势方法中比值分析的方法把酸不溶组分 Mg/Ca 比值作为沉积物源区的信号,此处重新计算了去除沉积物源区信号的酸溶组分 Mg/Ca 比值(计算方法: $Mg/Ca(AS) = Mg/Ca(AS) / Mg/Ca(Al)$,其中 $Mg/Ca(AS)$ 为酸可溶组分去趋势后比值, $Mg/Ca(AS)$ 为酸可溶组分比值, $Mg/Ca(Al)$ 为酸不溶组分比值)。去趋势之后,酸溶组分 Mg/Ca 比值与中值粒径和 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 均呈现为正相关关系(图 4c、4d),符合传统观点对 Mg/Ca 比值的解释。

基于以上的分析,结合贝壳堤剖面年代学结果^[22],建立了察尔汗古湖的盐度变化历史(图 6)。结果显示,在剖面的下部(剖面深度 254 ~ 120 cm,

43.3 ~ 2.45 ka BP),沉积物粒度较细,湖泊一直处于较高的水位; $^{87}Sr/^{86}Sr$ 和 Mg/Ca 值均为低值,表明湖泊为淡水^[23]。自剖面深度约 120 cm 开始(约 32.4 ka BP),中值粒径快速变粗,表明湖泊大幅度退缩, $^{87}Sr/^{86}Sr$ 和 Mg/Ca 值均呈增加趋势表明湖泊逐渐咸化。之后,中值粒径一直较粗,表明湖泊水位未达到以前的范围, $^{87}Sr/^{86}Sr$ 和 Mg/Ca 比值也相对处于高值,表明湖泊咸化。在此期间,中值粒径存在多次次级波动,如剖面深度 237 ~ 218 cm、200 ~ 184 cm、153 ~ 143 cm、100 ~ 77 cm、10 ~ 0 cm 等偏粗阶段, Mg/Ca 值均响应于粒度的变化比值增加,表明湖水随水位的下降而相对咸化。湖泊水位与盐度的耦合关系与干旱区湖泊的特征一致,表明 Mg/Ca 比

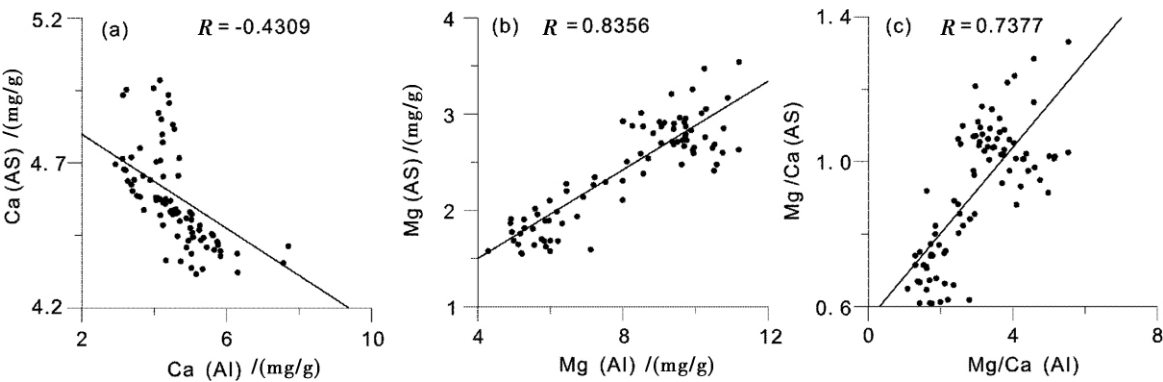


图5 贝壳堤剖面酸溶组分和酸不溶组分中元素 Ca、Mg 和 Mg/Ca 比值的对比
Fig. 5 Correlations of elements Mg, Ca and Mg/Ca ratio of AS fraction with their value of AI fraction

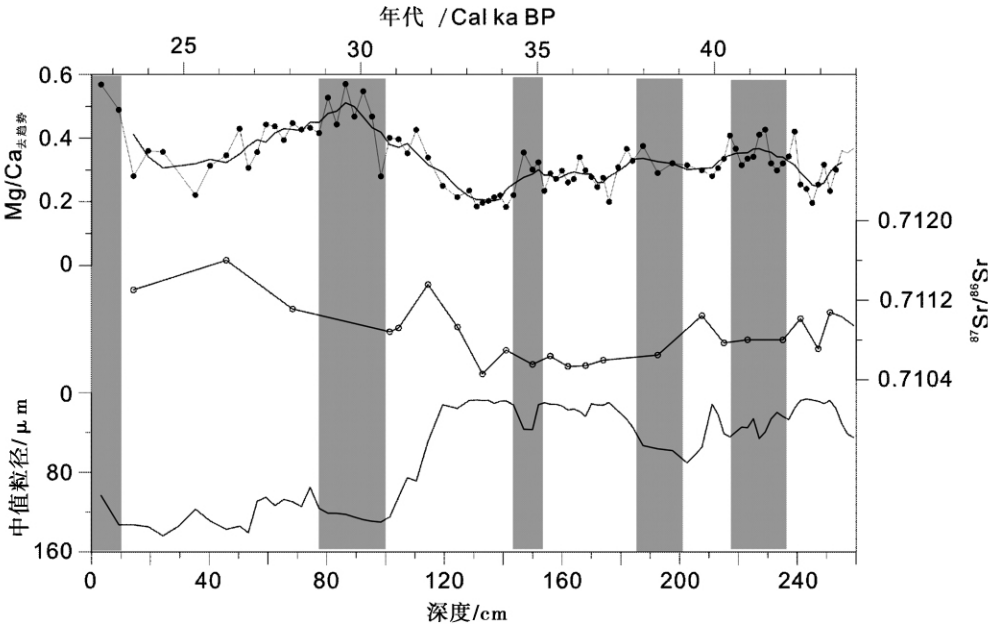


图6 去趋势后的 Mg/Ca 值与锶同位素、中值粒径等代用指标在剖面上的变化对比
Fig. 6 Variation and Comparison between detrending Mg/Ca with middle grain size and $^{87}Sr/^{86}Sr$ value on the profile

值记录的盐度变化是可靠的。在湖泊演化的次级波动中, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的变化明显不如 Mg/Ca 值,揭示出 Mg/Ca 值较 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在贝壳堤剖面对湖泊盐度的变化更为敏感。综上所述,去趋势后的酸溶组分 Mg/Ca 比值可以较好指示湖泊盐度的变化,揭示出利用湖泊沉积 Mg/Ca 比值重建古环境信息的有效性。

4 结论

通过柴达木盆地贝壳堤剖面湖相沉积物醋酸分离的酸溶组分与酸不溶组分地球化学元素的测试,结合沉积物矿物、粒度及锶同位素研究的结果,分析了酸溶组分和酸不溶组分常量元素分布的差异。

贝壳堤剖面沉积物主要由石英、长石、方解石、粘土矿物等组成,其沉积特征与粒度、碳酸盐含量等代用指标非常一致,揭示出陆源碎屑物质是湖泊沉积的主要来源。沉积物酸溶组分与酸不溶组分常量元素分布特征存在差异,酸溶组分中常量元素含量相对较低,主要以 Ca 、 Na 、 Mg 等活泼元素组成,元素 Al 、 Fe 、 K 等在酸不溶组分中含量相对较高。其中酸不溶组分与粘土矿物相关性较强,酸溶组分主要形成于湖泊自生作用。分析显示,沉积物源区地球化学性质对酸溶组分元素也存在影响,如酸溶组分 Mg/Ca 比值继承了源区信号,其记录不能直接用来指示湖泊盐度变化,利用去趋势方法可以消除源区信号的影响。

总之,湖泊沉积地球化学元素影响因素较为复杂,分组分元素分析显示不同组分中的常量元素作为气候与环境演化代用指标在反映物源区和湖区环境的响应模式上并不完全相同,而在讨论流域及湖泊的环境变化信息时,酸溶组分中常量元素及其元素比值在反映湖泊盐度、气温、水位等指标上相对于酸不溶组分具有更大的优势。综合酸溶组分和酸不溶组分的信息,可以较好的提取湖泊演化的信息,避免环境演化信号的失真,揭示了综合分析和分组分元素分析方法在提取和解释地球化学指标上的重要性。

参考文献(References)

- [1] Last W M, Smol J P. Tracking environmental change using lake sediments[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001
- [2] Shen Ji. Progress and prospect of palaeolimnology research in China [J]. Journal of Lake Sciences, 2009, 21(3): 307–313 [沈吉. 湖泊沉积研究的历史进展与展望[J]. 湖泊科学, 2009, 21(3): 307–313]
- [3] Zhang Hucai, Zhang Wenxiang, Chang Fengqin, et al. Geochemical fractionation of Rare Earth Elements in lacustrine deposition: a case study on the Shell Bar section from Qaidam Basin [J]. Science in China: Series D, 2009, 52(11): 1703–1713
- [4] Zhang Wenxiang, Zhang Hucai, Lei Guoliang, et al. Elemental geochemistry and paleoenvironment evolution of Shell Bar Section at Qarhan in the Qaidam Basin [J]. Quaternary Sciences, 2008, 28(5): 917–928 [张文翔, 张虎才, 雷国良, 等. 柴达木贝壳堤剖面元素地球化学与环境演变[J]. 第四纪研究, 2008, 28(5): 917–928]
- [5] Chen Jing'an, Wan Guojiang, Chen Zhenlou, et al. Chemical elements in sediments of Lake Erhai and palaeoclimate evolution [J]. Geochimica, 1999, 28(6): 562–570 [陈敬安, 万国江. 洱海沉积物化学元素与古气候演化[J]. 地球化学, 1999, 28(6): 562–570]
- [6] Zhang Hucai, Ma Yuzhen, Pen Jinlan, et al. Palaeolake and palaeoenvironment between 42–18 ka BP in Tengger Desert, NW China [J]. Chinese Science Bulletin, 2002, 147(23): 1946–1956
- [7] Nesbitt H W, Young G M, McLennan S M, et al. Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies [J]. The Journal of Geology, 1996: 525–542
- [8] Jin Zhangdong, Zhou Chengjuan, Li Fuchun, et al. Element Distribution in Chemical Fractions of Lake Sediments Determined by Sequential Extraction: the Case of Lake Daihai (Northern China) [J]. Journal of Lake Sciences, 2005, 17(1): 47–53 [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[J]. 湖泊科学, 2005, 17(1): 47–53]
- [9] Elderfield H, Yu J, Anand P, et al. Calibrations for benthic foraminiferal Mg/Ca paleothermometry and the carbonate ion hypothesis [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 250(3–4): 633–649
- [10] Ma Yingjun, Liu Congqiang. Trace element geochemistry during chemical weathering as exemplified by the weathered crust of granite, Longnan, Jiangxi [J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(24): 2260–2263
- [11] Hakanson L, Jansson M. Principles of lake sedimentology [M]. Berlin: Springer, 1983
- [12] Jin Zhangdong. Composition, origin and environmental interpretation of minerals in lake sediments and recent progress [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2011, 33(1): 34–44 [金章东. 湖泊沉积物的矿物组成、成因、环境指示及研究进展[J]. 地球科学与环境学报, 2011, 33(1): 34–44]
- [13] Gu Zhaoyan, Liu Jiaqi, Yuan Baoyin, et al. Lacustrine authigenic deposition expressive of environment and the sediment record from Siling Co, Xizang (Tibet), China [J]. Quaternary Sciences, 1994, 2: 162–174 [顾兆炎, 刘嘉麒, 袁宝印, 等. 湖相自生沉积作用与环境——兼论西藏色林错沉积物记录[J]. 第四纪研究, 1994, 2: 162–174]
- [14] Chang Fengqin, Zhang Hucai, Lei Guoliang, et al. Geochemical behaviors of strontium isotope and related elements of the lacustrine

- deposits and their application to paleoenvironment reconstruction [J]. *Quaternary Sciences* 2010, 30(5): 962–971 [常凤琴, 张虎才, 雷国良, 等. 湖相沉积物锶同位素和相关元素的地球化学行为及其在古气候重建中的应用——以柴达木盆地贝壳堤剖面为例[J]. *第四纪研究* 2010, 30(5): 962–971]
- [15] Nesbitt H W, Fedo C M, Young G M. Quartz and feldspar stability, steady and non-steady-state weathering, and petrogenesis of siliciclastic sands and muds [J]. *The Journal of Geology*, 1997, 105(2): 173–191
- [16] Nesbitt H W, Wilson R E. Recent chemical weathering of basalts [J]. *American Journal of Science*, 1992, 292(10): 740–747
- [17] Engstrom D R, Nelson S R. Paleosalinity from trace metals in fossil ostracodes compared with observational records at Devils Lake, North Dakota, USA [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1991, 83(4): 295–312
- [18] Wang Hailei, Wang Yunsheng. Preliminary analysis on Mg^{2+} , Ca^{2+} and Mg/Ca as salinity indicators of lakes in the Qinghai–Tibetan Plateau [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2010, 22(6): 894–900 [王海雷, 王云生. 青藏高原湖泊 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg/Ca 盐度指示意义的初步分析[J]. *湖泊科学* 2010, 22(6): 894–900]
- [19] Holmes J A. Trace-element and stable-isotope geochemistry of non-marine ostracod shells in Quaternary palaeoenvironmental reconstruction [J]. *Journal of Paleolimnology*, 1996, 15(3): 223–235
- [20] Hu Guang, Jin Zhangdong, Zhang Fei. Constraints of authigenic carbonates on trace elements (Sr, Mg) of lacustrine ostracod shells in paleoenvironment reconstruction and its mechanism [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences* 2008, 51(5): 654–664
- [21] Lei Guoliang, Zhang Hucai, Zhang Wenxiang, et al. Characteristics of grain-size and sedimentation of Shell Bar section in Salt Lake Qarhan, Qaidam Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 2007, 25(2): 274–282 [雷国良, 张虎才, 张文翔, 等. 柴达木盆地察尔汗古湖贝壳堤剖面粒度特征及其沉积环境[J]. *沉积学报*, 2007, 25(2): 274–282]
- [22] Zhang Hucai, Lei Guoliang, Chang Fengqin, et al. Age determination of Shell Bar section in Salt Lake Qarhan, Qaidam Basin [J]. *Quaternary Sciences* 2007, 27(4): 511–521 [张虎才, 雷国良, 常凤琴, 等. 柴达木盆地察尔汗贝壳堤剖面年代学研究[J]. *第四纪研究* 2007, 27(4): 511–521]
- [23] Zhang Hucai, Wang Qiang, Peng Jinlan, et al. Ostracod assemblages and their paleoenvironmental significance from Shell Bar section of paleolake Qarhan, Qaidam Basin [J]. *Quaternary Sciences*, 2008, 28(1): 103–111 [张虎才, 王强, 彭金兰, 等. 柴达木盆地察尔汗古湖贝壳堤剖面形类组合及其环境意义[J]. *第四纪研究* 2008, 28(1): 103–111]
- [24] Wan Hewen, Tang Lingyu, Zhang Hucai, et al. Pollen record reflects climate changes in Eastern Qaidam Basin during 36 ~ 18 ka BP [J]. *Quaternary Sciences* 2008, 28(1): 112–121 [万和文, 唐领余, 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[J]. *第四纪研究* 2008, 28(1): 112–121]
- [25] Cook H E, Johnson P D, Matti J C, et al. Methods of sample preparation and X-ray diffraction analysis in X-ray mineralogy laboratory [G]// Kaneps, A. G., et al. (Eds.). *Init. Repts DSDP*. Print. Office, Washington, DC, 1975: 997–1007
- [26] Fagel N, Thamó – Bózsó E, Heim B. Mineralogical signatures of Lake Baikal sediments: Sources of sediment supplies through Late Quaternary [J]. *Sedimentary Geology* 2007, 194: 37–59
- [27] Hartmann K, Wünnemann B. Hydrological changes and Holocene climate variations in NW China, inferred from lake sediments of Juyanze palaeolake by factor analyses [J]. *Quaternary International* 2009, 194(1–2): 28–44
- [28] Xu Chang. Advance of clay minerals research in salt lakes of China [J]. *Journal of Salt Lake Science*, 1993, 1(2): 72–77 [徐昶. 我国盐湖粘土矿物研究进展[J]. *盐湖研究*, 1993, 1(2): 72–77]
- [29] Pye K. Aeolian dust and dust deposits [M]. Academic, San Diego, Calif, 1987: 334
- [30] Kolla V, Biscaye P E, Hanley A F. Distribution of quartz in late Quaternary Atlantic sediments in relation to climate [J]. *Quaternary Research*, 1979, 11: 261–277
- [31] Leinen M, Cwienk D, Heath G. R, et al. Distribution of biogenic silica and quartz in recent deep-sea sediments [J]. *Geology*, 1986, 14(3): 199–203
- [32] Qian Linbo, Song Yougui. Mineralogical records of hole 1f in lake Qinghai and their paleoclimatic implications [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2010, 30(6): 107–114 [千琳勃, 宋友桂. 青海湖 1F 孔岩心的矿物学记录及其古环境意义[J]. *海洋地质与第四纪地质* 2010, 30(6): 107–114]
- [33] Zhang Hucai, Li Jijun, Ma Yuzhen, et al. A study on elemental geochemical characters of the Wuwei Loess section in the south Vicinity of Tengger desert [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15(4): 152–158 [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[J]. *沉积学报*, 1997, 15(4): 152–158]
- [34] Liu Xingqi, Shen Ji, Wang Sumin. A 16 000–Year Paleoclimatic record derived from Authigenetic Carbonate of Lacustrine sediment in Qinghai Lake [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2003, 9(1): 38–46 [刘兴起, 沈吉, 王苏民. 16 ka 以来青海湖湖相自生碳酸盐沉积记录的古气候[J]. *高校地质学报* 2003, 9(1): 38–46]
- [35] Chang Fengqin, Zhang Hucai, Chen Yue, et al. Stable Isotopes of Carbonate and fossil shells from the Shell Bar section of the Paleolake Qarhan, Qaidam Basin [J]. *Quaternary Sciences*, 2007, 27(3): 427–436 [常凤琴, 张虎才, 陈玥, 等. 柴达木盆地察尔汗古湖贝壳堤剖面碳酸盐和瓣鳃化石碳氧稳定同位素[J]. *第四纪研究* 2007, 27(3): 427–436]
- [36] Hoelzmann P, Keding B, Berke H, et al. Environmental change and archaeology: lake evolution and human occupation in the Eastern Sahara during the Holocene [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 2001, 169(3–4): 193–217
- [37] Schutt B. Holocene paleohydrology of playa lakes in northern and central Spain: a reconstruction based on the mineral composition of lacustrine sediments [J]. *Quaternary International* 2000, 73(74): 7–28
- [38] Wang Xinping, Ji Hongbing, Wang Shijie. A leaching experiment in

- Dolomite weathering profile in central Guizhou and geochemical characteristics [J]. *Geological Review*, 2007, 53(6): 830–838
- [王新平, 季宏兵, 王世杰. 黔中白云岩风化剖面淋溶实验及其元素地球化学特征 [J]. *地质论评*, 2007, 53(6): 830–838]
- [39] Cook E R. The decomposition of tree-ring series for environmental studies [J]. *Tree – Ring Bulletin*, 1987, 47: 37–59
- [40] Li Zongshan, Liu Guohua, Fu Bojie et al. Influence of different detrending methods on climate signal in tree-ring chronologies in Wolong National Natural Reserve, western Sichuan, China [J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 2011, 35(7): 707–721
- [李宗善, 刘国华, 傅伯杰, 等. 不同去趋势方法对树轮年表气候信号的影响——以卧龙地区为例 [J]. *植物生态学报*, 2011, 35(7): 707–721]

Geochemical Behavior of Acid Soluble and Insoluble Fractions and Their Application to Paleoenvironment Reconstruction of Lacustrine Sediment

LEI Guoliang¹, ZHANG Hucai², ZHU Yun¹, ZHANG Wenxiang², CHANG Fengqin²

(1. *Institute of Geography, Fujian Normal University & Key Laboratory of Humid Subtropical*

Eco-geographical Process, Ministry of Education Fuzhou 350007, China;

2. The College of Tourism & Geography Science, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

Abstract: The chemical elements of lacustrine sediments were sensitive to climatic change. Based on the measurement of major elements (K, Ca, Na, Mg, Ti, Fe, Mn and Al) of acid soluble (AS) and acid insoluble (AI) fractions of the Shell Bar Section from Qaidam Basin in NE Tibetan Plateau, the correlations of major elements with mineral assemblages, grain-size, content of carbonate and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value were discussed. There was a strong correlation between major elements and minerals. Element Concentration of AS fraction shows larger various than AI fraction, indicating different response with environment change to AI and AS fractions. Elements Al and Fe concentration of AI fraction have a negative correlation with quartz and a positive correlation with clay mineral, indicating the weathering information in basin was recorded by AI fraction. The total concentration of AS fraction was lower and had a strong correlation with carbonate concentration, indicating the AS fraction was authigenic in lake system. The correlations of Mg/Ca ratio in AS fraction with grain-size and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ were analyzed, Mg/Ca in AS was influenced by Mg/Ca value of bedrock and failed to be used as index of salinity. Using detrending method, Mg/Ca in AS by recalculated showed strong correlation with grain-size and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. So Mg/Ca was a reliable index of salinity in lake system. The chemical element analysis of AS and AI fractions was useful to extract and understand the climate signal recorded by lake sediment.

Key words: lacustrine sediment; mineral; major elements; Mg/Ca