

沉积物物源组成的定量判识方法 及其在冲绳海槽的应用*

杜德文 孟宪伟 王永吉 吴金龙

(国家海洋局第一海洋研究所 青岛 266003)

提要 用多元成分数据统计分析中的端元估计算法,处理混合源沉积物地球化学数据,定量判识沉积物物源端元的化学成分和比例。将该方法应用于已知端元的人工数据,端元的化学成分和含量的估计值与已知值非常接近。实验结果说明,这种成分数据分析算法是定量判识沉积物物源端元的有效方法。用此方法处理冲绳海槽中段表层沉积物地球化学数据集,成功地定量估计出陆源物质、火山源物质和生物源物质的平均化学成分;同时定量计算出该区底质沉积物中陆源物质、火山源物质和生物源物质的百分含量。最后,将实算结果与矿物学判识的物源分布进行对比,二者总趋势一致,前者的局部变化大。此方法用于物源组成的定量估计工作,既经济又快速。

关键词 物源端元 成分数据分析 地球化学数据 冲绳海槽

学科分类号 P736

海底混合源沉积物中各种端元物质的成分及其含量是海洋地质研究的基础信息。各种不同来源的物质,特别是陆源物质在混合源沉积物中的绝对份额或比例是大陆架专属经济区划界的重要科学依据。因此,定量估计海底沉积物端元物质组成及定量表达其时空分布已成为海洋地质的重要研究内容之一。

矿物、岩石学方法是传统的用于海区沉积物的物源判识方法,是用于海底沉积物物源端元判识的经济的、直观的方法(石学法等,1994),但不能作到完全定量,而且工作量大。同位素地球化学参数是近20年来发展起来的示源参数,它对定性示踪较为灵敏,但费用高昂。只有元素地球化学参数才能同时满足有效、经济、定量三条准则。目前,利用元素组合成因属性来定性识别沉积物物源属性已成为一种新趋势(赵一阳等,1981,1994;孟宪伟等,1997)。但迄今为止,还未进行过基于元素化学成分的定量估计沉积物物源端元成分及其含量的工作。本文综合利用成分数据统计分析算法,解决海底沉积物物源组成的定量估计问题。

据研究,冲绳海槽中段沉积物物源组分有四部分:陆源物质、生物源物质、火山源物质以及含量极少的诸如自生源物质的其它组分¹⁾。如果忽略第四部分,则认为冲绳海槽中段

* 国家863计划资助项目,863-820-01-02号。杜德文,男,出生于1966年10月,博士,副研究员。E-mail: dwdu@public.qd.sd.cn

1) 王永吉等,1995. 冲绳海槽中段沉积物特征及物质来源. 85-904-03-02专题勘察研究报告(内部)

收稿日期:1998-08-05, 收修改稿日期:1999-04-10

表面沉积物样品为前三组分按不同比例混合的产物。用“沉积物物源端元的定量判别方法”处理计算冲绳海槽中段表面沉积物样品数据, 定量估计陆源、生物源和火山源物质等端元, 获得各端元的平均化学成分及其在每个样品中的百分含量, 是具有重要意义的

1 沉积物物源端元的定量判别方法

将混合源沉积物样品的组分称为端元。若某一样品的 30 个元素化学含量按有序排列成一个行向量, 则 57 个行向量组成原始数据矩阵: $X_{57 \times 30}$ 。同样, nf 个端元组成端元成分矩阵: $B_{nf \times 30}$ 。若沉积物样品是端元按不同比例混合的产物, 则它们有如下线性组合关系: $X_{57 \times 30} \approx L_{57 \times nf} B_{nf \times 30}$ ($nf \ll 57$); $L_{57 \times nf}$ 的第 i 行向量元素为各端元在第 i 样品中的相对百分含量; 同时, 上式中的所有数据都是成分数据。 $X_{57 \times 30}$ 由海底取样和化学分析获得, 是已知数。若从 $X_{57 \times 30}$ 出发, 求得 $B_{nf \times 30}$ 和 $L_{57 \times nf}$, 便获得了各端元的化学成分和端元在样品中的百分含量。为求得端元的成分和含量, 采用以下 4 步骤。

1.1 数据的成分化

为保证数据 $X_{57 \times 30}$ 满足成分数据条件, 样品的化学指标至少应包括所有的常量元素, 同时, 原始数据应作成分化调整。

1.2 初始端元成分的求解

首先, 利用成分化 Q 型因子分析算法 (Miesch, 1976; Klovan *et al.*, 1976), 处理原始数据 $X_{57 \times 30}$ 。前三个因子的累计方差贡献为 89.67%, 同时根据“研究区内有三个主要物源端元”, 确定因子数为 3 (即 $nf = 3$), 获得三个成分化正交因子。然后, 用一种线性规划方法, 将具有负值的因子投影到估计空间的正象限 (Clarke, 1978), 获得 3 个具有非负数值的成分化斜交因子 $B_{3 \times 30}^0$ 。最后, 将 $B_{3 \times 30}^0$ 作为初始端元成分。

1.3 端元初始含量的求解

利用最小二乘法求端元的初始含量 (Renner *et al.*, 1993), 这时会发现 $L_{57 \times 3}^0$ 有负值, 由式 $X_{57 \times 30}^* = L_{57 \times 3}^0 B_{3 \times 30}^0$ 求得的原始数据的估计值中也有负值; 说明初始端元成分不合适, 需要调整。

1.4 调整初始端元获得最优端元与端元含量

将“限制最小二乘法” (Renner *et al.*, 1993) 与“端元调整算法” (Renner, 1993, 1996) 联合循环使用, 当循环次数为 21 时, 估计方差达到最小值: $\delta = 0.0001826$; 而且, 估计值 $X_{57 \times 30}^*$ 、端元成分 $B_{3 \times 30}$ 、端元含量 $L_{57 \times 3}$ 均为不含负值的成分数据。此时, 认为端元的成分及其含量是最优解。 $B_{3 \times 30}$ 和 $L_{57 \times 3}$ 正是作者感兴趣的估计端元成分和比例。

2 方法的验证

海底混合源沉积物实际上是诸如陆源、生物源和火山源等端元物质的混合物。实际工作中, 容易获得混合源沉积物的地球化学数据, 而沉积物的实际端元组成 (端元成分和端元含量) 是未知的, 从混合源沉积物数据 $X_{n \times m}$ 中定量计算出的端元成分和端元含量, 无法与实际端元成分和含量相对比, 也就无从验证定量估计方法的有效性。为了验证本文方法估计沉积物物源端元组成的有效性, 用 3 个已知成分的物源端元按一系列确定比例 (含量) 进行混合, 获得具有已知端元组成的混合源沉积物实验样品数据; 用本文方法处理实验样品数据, 获得统计意义的端元组成; 然后, 将计算结果与已知端元组成对比。这样

就可以检验方法的有效性了。具体做法如下:选取“长江入海口沉积物(D1)”、“大洋钙质软泥样品(D2)”和“冲绳海槽玄武岩(D3)”3个样品(分别代表海底沉积物的陆源、生物源和火山源3种物源端元)为已知端元(三端元的成分见表1),按表2中的一系列不同比例配制出12个人工混合样品,获得人工混合源沉积物实验样品数据(表3);利用“沉积物物源端元的定量判识方法”处理12个人工混合样品的成分数据,获得的估计端元成分(表4)及端元含量(表5)与实际端元成分(表1)及含量(表2)相比较。

表1 已知端元成分数据¹⁾

Tab.1 Known end-member compositions

端元编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	CO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	S	Sr	Cu	Zn	Cr
D1	70.27	11.76	2.39	2.62	2.96	2.19	2.13	4.67	0.88	0.09	53	150	17	72	65
D2	27.30	1.01	2.25	34.12	28.33	0.81	1.50	3.94	0.38	0.33	152	94	15	20	5
D3	51.48	15.77	7.89	11.02	0.08	3.11	0.39	8.87	1.09	0.15	760	241	77	107	303

1) 前10个化学成分单位是%,后5个为10⁻⁶,下同

表2 混合源沉积物实验样品中三端元的百分含量($P_{12 \times 3}$)Tab.2 Percentage of end-members in artificial mixtures ($P_{12 \times 3}$)

端元含量(%)	X 1	X 2	X 3	X 4	X 5	X 6	X 7	X 8	X 9	X 10	X 11	X 12
D1	0	10	80	10	30	60	50	50	0	33	70	20
D2	10	90	0	30	60	10	50	0	50	33	20	40
D3	90	0	20	60	10	30	0	50	50	34	10	40
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

表3 混合源沉积物人工样品数据($X_{12 \times 15}$)Tab.3 Data of artificial mixture samples ($X_{12 \times 15}$)

混合样品编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	CO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	S	Sr	Cu	Zn	Cr
X1	49.07	14.30	7.32	13.33	2.90	2.88	0.50	8.37	1.02	0.17	699	226	71	98	273
X2	31.60	2.09	2.26	30.97	25.79	0.95	1.56	4.01	0.43	0.31	142	100	15	25	11
X3	66.52	12.56	3.49	4.30	2.38	2.37	1.78	5.51	0.92	0.10	194	168	29	79	113
X4	46.11	10.94	5.65	17.11	8.84	2.33	0.90	6.97	0.86	0.20	507	188	52	77	190
X5	42.61	5.71	2.86	22.36	17.89	1.45	1.58	4.65	0.60	0.24	183	126	22	44	53
X6	60.34	11.89	4.02	8.29	4.63	2.33	1.55	5.86	0.89	0.13	275	172	35	77	130
X7	48.79	6.39	2.32	18.37	15.64	1.50	1.82	4.31	0.63	0.21	103	122	16	46	35
X8	60.88	13.77	5.14	6.82	1.52	2.65	1.26	6.77	0.98	0.12	406	195	47	89	184
X9	39.39	8.39	5.07	22.57	14.20	1.96	0.95	6.40	0.73	0.24	456	167	46	63	154
X10	49.69	9.52	4.18	15.92	10.45	2.04	1.34	5.83	0.78	0.19	322	162	36	66	124
X11	59.80	10.01	2.91	9.76	7.75	2.01	1.83	4.94	0.80	0.14	143	148	23	65	77
X12	45.57	9.07	4.53	18.58	11.96	2.01	1.18	6.06	0.76	0.21	375	164	40	65	136

表4 定量估计端元 ($B_{3 \times 15}$)

Tab.4 Estimated end-member compositions ($B_{3 \times 15}$)

端元号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	CO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	S	Sr	Cu	Zn	Cr
B1	73.08	11.88	2.01	0.74	2.10	2.18	2.27	4.40	0.88	0.07	0	146	13	71	51
B2	23.23	0.00	2.26	37.28	30.84	0.68	1.44	3.90	0.33	0.36	164	90	15	15	0
B3	51.52	15.79	7.89	11.00	0.06	3.11	0.39	8.87	1.09	0.15	760	241	77	107	303

表5 样品中三端元的定量估计含量 ($L_{12 \times 3}$)

Tab.5 Estimated percentages of end-members ($L_{12 \times 3}$)

含量 (%)	X 1*	X 2*	X 3*	X 4*	X 5*	X 6*	X 7*	X 8*	X 9*	X 10*	X 11*	X 12*
B1	0.7	16.3	73.5	11.5	32.1	55.2	49.4	45.2	4.0	33.0	65.1	21.1
B2	9.3	82.7	2.6	27.9	55.8	11.1	47.4	1.8	46.0	31.6	20.4	37.6
B3	90.0	0.9	24.9	60.6	12.1	33.7	3.2	53.0	50.0	35.4	14.5	41.3
ΣB	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

由表 5 中的数据 $L_{12 \times 3}$ 与表 2 中的数据 $P_{12 \times 3}$ 估计出的端元含量与实际端元含量的平均相对误差为: $C = 7.8\%$ 。从复杂的地质角度看, 这样的误差是可以接受的。利用向量夹角余弦求得‘估计端元’与‘已知端元’的相似系数(表 6)。7.8% 的端元含量估计误差和接近“1”的端元相似系数可以看出, 本文“物源端元组成定量判别方法”成功地分估计出了实验混合物的物源端元组成。

表6 计算出的端元与实际端元的相似系数

Tab.6 Correlation coefficient between known end-members and estimated ones

已知端元	估计端元	相似系数
D1	B1	0.999 51
D2	B2	0.994 43
D3	B3	1.000 00

3 物源定量判别方法应用于冲绳海槽

3.1 样品的分析

向阳红 16 号调查船, 在冲绳海槽中段范围内, 按棱形网格布局站位提取表层沉积物样品。按着国家海洋调查分析质量规范, 利用等离子发光光谱、原子吸收光谱等方法对 57 个沉积物样品进行化学分析, 获得如下 30 个化学成分: SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、CO₂、K₂O、Na₂O、MnO、Fe₂O₃、TiO₂、P₂O₅、S、Sr、Ba、Co、Cr、Ni、Pb、Cu、Zn、Rb、As、B、Zr、Hf、Ga、V、Sb、Ag、ΣREE; 实际采样站位坐标由 GPS 获得。最后获得具有地理坐标的原始数据 $X_{57 \times 30}$ 。以下的沉积物物源端元的定量判别工作由此数据开始。

3.2 冲绳海槽物源端元组成的估计结果

将冲绳海槽中段表面沉积物数据 $X_{57 \times 30}$ 代入上述数学模型中, 获得统计端元成分 $B_{3 \times 30}$ 如表 7 所示。获得三端元的百分含量 $L_{37 \times 3}$ (数值略去), 其等值线见图 1、2、3。

表7 冲绳海槽中段沉积物的定量估计端元的化学成分¹⁾($B_{3,30}$)

Tab.7 Estimated end-member composition of Okinawa Trough oceanic sedimentary($B_{3,30}$)

成份	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	CO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	S	Sr	Ba	Co
B1	77.11	13.30	1.13	0.96	0.95	0.96	1.29	2.90	0.72	0.01	0.057	0.038	307	248.25	2.60
B2	26.24	0.91	2.08	35.41	28.05	1.86	0.98	3.62	0.28	0.23	0.152	0.061	309	192.36	8.57
B3	61.17	16.36	2.99	0.63	2.01	4.68	3.32	5.89	0.39	1.04	0.276	0.124	148	576.39	20.41

成分	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn	Rb	As	B	Zr	Hf	Ga	V	Sb	Ag	ΣREE
B1	27.50	10.0	17.1	10.0	24.5	59	1.2	30	325	11.7	11.1	124.70	0.00	0.10	195.28
B2	27.57	22.6	25.6	26.3	54.6	34	12.2	70	151	0.0	12.5	52.31	1.28	0.27	83.35
B3	107.17	79.8	101.5	83.8	184.2	104	10.3	144	0	6.8	27.3	198.73	4.21	0.03	174.72

1) 前12种化学成分单位为%, 其它为10⁻⁶。CO₂由CaCO₃换算而来

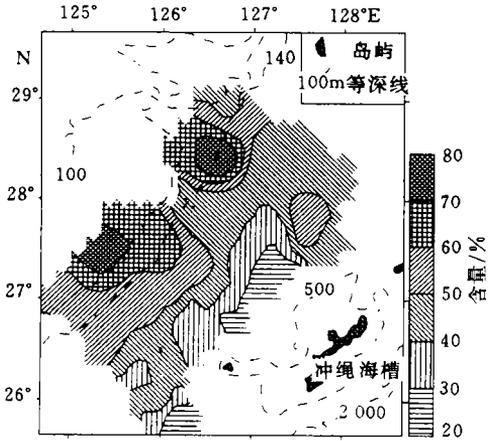


图1 陆源物质(端元1)含量(%)分布

Fig.1 Distribution of continental end-member

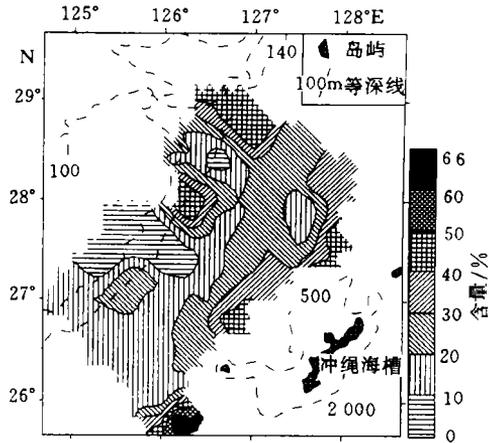


图2 生物源物质(端元2)含量(%)分布

Fig.2 Distribution of biologic end-member

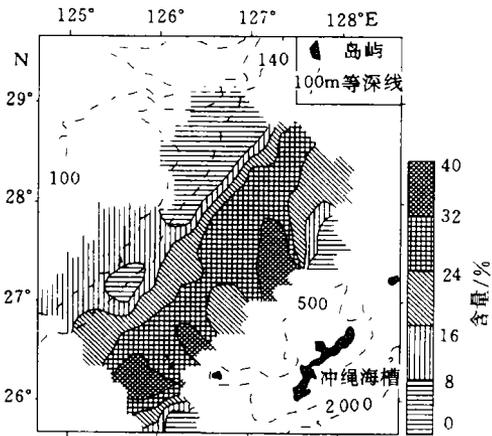


图3 火山物质(端元3)含量(%)分布

Fig.3 Distribution of volcanic end-member

由表7可看出, B1的成分以高SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、Sr、Zr、Hf、ΣREE、低CaO、CO₂为特征; B2以高CaO、CO₂和低SiO₂、Al₂O₃、ΣREE为特征; B3以高SiO₂、Al₂O₃、S、Ba、Co、Cr、Ni、Pb、Cu、Zn和低CaO、CO₂为特征。根据标准端元物质元素组合特征,可以认为:端元B1、B2、B3分别有陆源、生物源和火山源物质的特征。其含量范围分别为20.3%—81.2%、3.6%—64.9%和1.7%—38.1%。以冲绳海槽中轴线为参照,B1的含量靠大陆一侧高,靠冲绳岛一侧低。B3的含量分布正与之相反。B2的含量两侧局部高,中间相对无高值。三端元空间分布形式受大陆、火山岛控制的同时,似受海槽等深线控制。

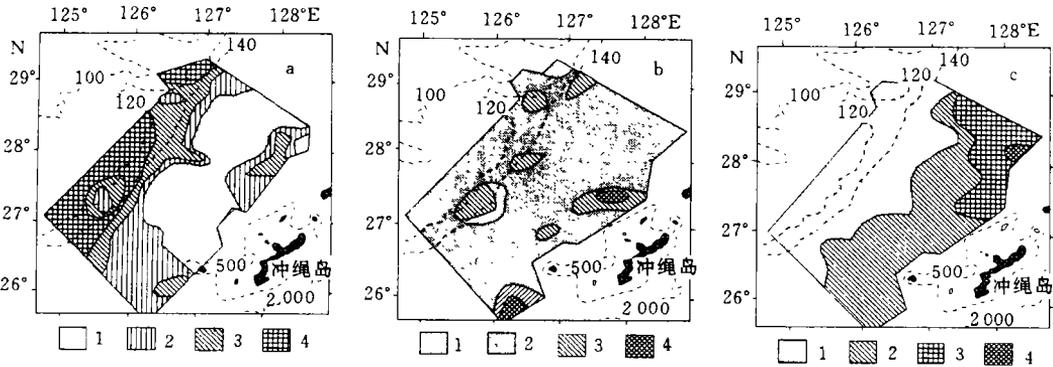


图4 物源碎屑含量分布图(据王永吉,1995)¹⁾

Fig.4 Distribution of sedimentary origin crumb

a. 为陆源碎屑含量分布; b. 为生物壳体含量分布; c. 为火山玻璃体含量分布

a. 图: 1. < 25%, 2. 25%—50%, 3. 50%—75%, 4. > 75%; b图: 1. 2%—10%, 2. 10%—30%, 3. 30%—50%, 4. > 50%; c图: 1. < 1%, 2. 1%—10%, 3. 10%—30%, 4. > 30%. 等深线为水深

王永吉等(1995)¹⁾和程振波等(1998)曾用矿物学方法,既用陆源碎屑、有孔虫壳体和火山玻璃体的相对含量,半定量地圈定过该海区的陆源碎屑、生物源和火山源物质的分布图(图4)。将端元估计分布图1、2、3分别与图4a、b、c相比较,发现它们之间虽然量值不同,分布形式却相似。

根据三端元的化学成分、分布特征及与先前工作成果的比较,认定端元B1、B2、B3分别代表陆源、生物源和火山源物质,表7是它们的化学成分的估计值,图1、2、3分别是它们的含量分布图。

由式 $X_{57 \times 30}^* = L_{57 \times 3} B_{3 \times 30}$ 求得原始成分数据的估计值。将全部样品的全部化学成分的估计值与对应的原始值分别作纵坐标和横坐标,进行投影,得二维散点图(图5)。可见全部 57×30 个点基本集中在‘ $X = X^*$ ’线左右,说明估计值与原始值非常近似。由此证明:式 $X_{57 \times 30} \approx L_{57 \times n_f} B_{n_f \times 30}$ 成立;定量估计出的端元成分 $B_{3 \times 30}$ 与含量 $L_{57 \times 3}$ 是合理的。

4 结语

实际应用效果表明‘沉积物物源端元的定量判别方法’是定量估计混合物物源端元组成的有效方法,是一种有效的定量估计海底沉积物物源组成的新方法。该方法,在污染源组成的估计等方面也有广泛的适用性。

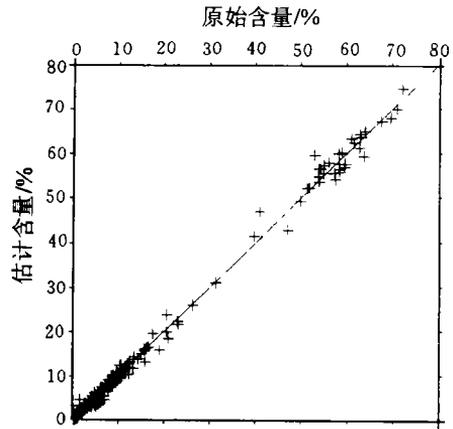


图5 地球化学成分原始数据与估计值的关系

Fig.5 Relative between geochemical composition and its estimated value

1) 同第532页脚注

本文获得的物源物质的空间分布,与矿物学方法获得物源物质分布相比,既相似又不同,从崭新角度丰富了对冲绳海槽中段表层沉积物陆源、生物源和火山源物质空间分布的认识。

致谢 本研究得到袁业立院士的关怀和指导,谨致谢忱。

参 考 文 献

- 石学法,陈丽蓉,李坤业,1994. 西菲律宾海沉积矿物组成及其地质意义. 海洋与湖沼, 25(3): 328—335
- 赵一阳,鄢明才,1994. 中国浅海沉积地球化学. 北京: 科学出版社, 107—200
- 赵一阳,1981. 中国海大陆架沉积地球化学的若干模式. 地质科学, (4): 307—314
- 孟宪伟,王永吉,1997. 冲绳海槽沉积地球化学分区及其物源意义. 海洋地质与第四纪地质, 17(3): 37—42
- 程振波,鞠小华,1998. 冲绳海槽中部表层沉积物中的放射虫. 海洋与湖沼, 29(6): 656—662
- Miesch A T, 1976. Q-model factor analysis of composition data. *Computer Geosc.* 1: 147—159
- Klován J E, Miesch A T, 1976. Extended cabfac and Q-model computer programs for Q-model factor analysis and compositional data. *Computer Geosc.* 1: 161—178
- Clarke T L, 1978. An oblique factor analysis solution for the analysis of mixtures. *Mathematical Geology*, 10(2): 225—241
- Renner R M, 1993. A constrained least-squares subroutine for adjusting negative estimated element concentrations to zero. *Computer Geosc.* 19(9): 1351—1360
- Renner R M, 1996. An algorithm for constructing extreme compositions. *Computer and Geology*, 22: 15—25
- Renner R M, Juke S R, 1993. End-member graphics. *J Math Geology*, 24(3): 287—303

METHOD OF ESTIMATING SEDIMENTARY END-MEMBERS AND ITS APPLICATION TO OKINAWA TROUGH REGION

DU De-wen, MENG Xian-wei, WANG Yong-ji, WU Jin-long

(*First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao, 266003*)

Abstract The method of composition data analysis used in estimating origin end-members from submarine sediment is introduced here. The method is demonstrated for known end-members artificial data; the estimated error between known and estimated proportion of end-members is 7.8%, correlation coefficient between the known and estimated end-members is close to 1, and their compositions are almost the same. These results have shown that the method is efficient in estimating end-members from submarine sedimentary samples. Further, the method is used for submarine sedimentary datasets of the Okinawa Trough Region. Three origin end-members are identified from the datasets successfully. These estimated end-members (Tab.7) represent continental, biologic and volcanic origin composition, respectively. Geochemical characters of the continental end-members are that SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Sr, Zr, Hf, and ΣREE are high, and CaO and CO_2 are low in

abundance; the biologic end-member has characters of high CaO and CO₂ and low SiO₂ and Al₂O₃ in abundance; the volcanic end-member is characterised by high Cu, Co, Ni, S and Cr contents. Estimated proportion range of continental, biologic and volcanic end members are 20.3%—81.2%, 3.6%—64.9% and 1.7%—38.1%, respectively. Estimated distribution figures of these end-members are presented (Fig.1, Fig.2, Fig.3) in this paper too. The distribution of estimated end-members are compared with that obtained by traditional method—petrology and mineralogy method; they are similar in the mass, but the former contains more detail. The method is also adaptable for petrology, pedology and water pollution studies.

Key words Sedimentary origin end-members Composition data analysis Geochemistry data
Okinawa Trough

Subject classification number P736

《海洋与湖沼》学报简介

《海洋与湖沼》学报遵循科学技术要面向经济建设的宗旨, 倡导不同学术观点的争鸣, 开展国内外学术交流, 以繁荣学术、提高研究水平; 报道最新科研成果, 为促进科学技术的发展和加速社会主义现代化建设服务; 发挥老科学家的指导作用、中年科技人员的骨干作用, 热情扶植青年学者, 以利于科技人才的尽快成长, 从而不断壮大科技力量。

《海洋与湖沼》学报, 系海洋湖沼科技领域综合性的学术刊物, 以报道基础研究、应用基础研究论文为主, 同时重视应用研究, 开发研究成果的发表; 论文涉及水圈范围内的物理学、化学、地质学、环境学、生物学等学科及其分支学科的研究报告、研究简报、高新技术、学术争鸣、综述、学术简讯、科学家简介、书评等栏目。对于发明创造和同国计民生有重大关系的研究成果、带有崭新学术观点的论文, 特别是青年学者的优秀论文, 将予以优先刊登。

《海洋与湖沼》学报选登学科前沿和生长点的论文, 以及发明创造、国家自然科学基金资助项目、国家重大攻关项目、各部委基金资助项目、填补空白项目的研究成果, 尤其欢迎不同学术观点交锋的论文。对具重大创见性的自选课题的论文同样重视。

《海洋与湖沼》学报于 1957 年创刊, 由中国海洋湖沼学会主办, 中国科学院海洋研究所承办, 第一任主编为中国科学院院士、第三世界科学院院士曾呈奎研究员, 第二任主编为中国科学院院士、中国科学技术协会全国委员会委员刘瑞玉研究员, 现任主编为中国科学院院士、国际第四纪委员会亚太地区副主席、中国海洋湖沼学会理事长秦蕴珊研究员。由于一向注重高水平、高质量, 为学术交流、国家建设、人才成长作出引人注目的贡献, 因而刊物在国内外均享有较高声誉。1988—1996 年获省部级以上优秀科技期刊奖 8 项, 最高为国家二等奖。双月刊, 定价: 12.00 元。

全国各地邮局发行, 邮发刊号 CN37-1149。

本刊编辑部