锂同位素定量提取河流碎屑沉积物中大陆风化信号

曹昉¹, 杨守业^{1*}, 杨承帆¹, 郭玉龙¹, 毕磊^{1,2}, 李雨泽³

1. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092;

2. 中国极地研究中心, 上海 200136;

3. 复旦大学数学科学学院, 上海 200433

* 通讯作者, E-mail: syyang@tongji.edu.cn

收稿日期: 2021-01-11; 收修改稿日期: 2021-06-11; 接受日期: 2021-06-30; 网络版发表日期: 2021-08-30

国家自然科学基金项目(批准号: 41991324、41730531、40830107)资助

摘要 化学风化调控全球表生物质循环及气候长期演化, 但受沉积物粒径和再旋回等因素干扰, 基于沉积物全岩地球化学组成的风化指标存在多解性, 影响化学风化信号提取以及对风化过程和机制的深入理解. 本研究分析长江入海悬浮物和表层沉积物的元素及锂同位素($\delta^7\text{Li}$)组成, 应用质量平衡模型定量提取当前大陆风化信号. 研究揭示, 长江口沉积物主要来自于流域基岩的侵蚀(比例>60%), 当前风化产物不超过40%; 粗粒表层沉积物中未风化成岩碎屑含量占63~84%, 当前风化产物仅占4~18%; 而细粒悬浮物主要源自流域剥蚀的页岩(占52~66%), 当前风化产物约占21~40%. 对比沉积物不同组分比例与化学蚀变指数(CIA)和 $\delta^7\text{Li}$ 值发现, 大河流域的表生风化信号传递过程复杂, 未风化成岩碎屑含量越高, 沉积物风化程度越低; 受继承性风化产物(如页岩)的影响, CIA值越高或 $\delta^7\text{Li}$ 值越低并不代表沉积物中当前风化产物越多, 但细粒沉积物更适合用来示踪流域风化过程. 本研究深化了对沉积物化学风化指标包括Li同位素组成的解读, 对大河流域的风化过程和物质循环研究有借鉴意义.

关键词 锂同位素, 长江口, 沉积物, 化学风化, 沉积旋回

1 引言

化学风化是连接地球各圈层系统的纽带, 显著影响和调控全球物质循环、气候演化及地形地貌塑造等过程(Raymo和Ruddiman, 1992; Hilton等, 2015; Murphy等, 2016). 河流沉积物作为大陆风化信息的重要载体, 被广泛研究关注; 但由于大河流域原岩的复杂性以及沉积再旋回等因素的影响, 河流沉积物中不但携带

了当前风化产物和未风化的岩石碎屑, 还含有大量的继承性风化产物, 后者由于经历过较强的风化作用, 易迁移元素已大量流失, 但其风化信息会继承性地传递到河流沉积物中, 影响流域当前风化信号的提取, 也导致基于河流沉积物地球化学组成的常用风化指标具有多解性. 因此, 流域化学风化研究亟需解决如何有效提取现代沉积物化学风化信号的问题(Nesbitt和Young, 1989; Gaillardet等, 1999; Dellinger等, 2014;

中文引用格式: 曹昉, 杨守业, 杨承帆, 郭玉龙, 毕磊, 李雨泽. 2021. 锂同位素定量提取河流碎屑沉积物中大陆风化信号. 中国科学: 地球科学, 51(10): 1742–1752, doi: [10.1360/SSTe-2021-0011](https://doi.org/10.1360/SSTe-2021-0011)

英文引用格式: Cao F, Yang S, Yang C, Guo Y, Bi L, Li Y. 2021. Using lithium isotopes to quantitatively decode continental weathering signal: A case study in the Changjiang (Yangtze River) Estuary. Science China Earth Sciences, 64(10): 1698–1708, <https://doi.org/10.1007/s11430-021-9811-5>

Guo等, 2018).

锂(Li)同位素被认为是示踪化学风化的重要指标. Li主要赋存于硅酸盐矿物中, 碳酸盐岩组分影响较弱(Rudnick等, 2004; Kısakürek等, 2005; Liu等, 2013). 在表生地球化学过程中, Li价态单一(+1价), 不受氧化还原环境影响, 生物过程也不会造成显著的Li同位素分馏(Lemarchand等, 2010). 近年来, Li同位素被用于研究沉积物再旋回过程. 例如, Dellinger等(2014)分析亚马孙河、麦肯齐河以及恒河-布拉马普特拉河沉积物Li同位素组成, 结合质量平衡模型估算了河流沉积物中继承性风化产物比例, 并认为入海沉积物中当前风化产物不超过35%.

作为亚洲最大的河流, 长江年均搬运约400Mt沉积物入海(1950~2000年, 即三峡大坝建成前)(Xu等, 2006), 显著控制和影响东亚大陆边缘主要沉积体系的形成、物质循环与海陆环境演变(Yang等, 2009; Gao和Collins, 2014). 长江流域内原岩类型多样, 火成岩和沉积岩广泛分布, 是研究地表沉积再旋回作用理想场所. 同时, 大河流域内化学风化研究具有全球尺度的意义, 但需要精确辨别继承性风化产物的影响. 目前, 长江流域Li同位素研究主要集中于溶解态组分(汪齐连等, 2008; Liu等, 2011; Wang等, 2015; Ma等, 2020). Wang等(2015)研究认为长江悬浮物Li同位素组成可以反映被侵蚀的基岩与当前风化产物的混合, 但该研究仅定性描述. 如何定量准确地提取长江入海沉积物中当前旋回化学风化信号, 依然没有解决.

本研究选择长江口悬浮物及表层沉积物样品为研究对象, 分析主微量元素和Li同位素组成, 利用质量平衡模型(Dellinger等, 2014)定量估算长江入海沉积物中不同组分(即当前风化产物、再旋回物质及未风化碎屑)的比例, 提取长江流域当前化学风化信号, 并探讨继承性风化产物对当前硅酸盐岩风化信号提取的影响.

2 研究区概况

长江起源于青藏高原唐古拉山北麓, 干流全长6300km, 经崇明岛注入东海. 长江流域大部分地区属于亚热带季风气候, 上游受印度季风影响显著; 中下游受东亚季风影响, 气候温暖湿润, 年平均降雨量为1000~1400mm. 长江流域基岩岩性复杂, 从元古界至

第四系均有出露. 上游沉积岩以古生代碳酸盐岩为主, 红色砂岩主要分布在四川盆地, 源头地区分布有较多的蒸发岩和中酸性火成岩, 但上游火成岩以二叠纪峨眉山玄武岩为特征; 中下游平原主要为松散的第四纪沉积物和古生代沉积岩, 火成岩以中-酸性花岗岩为主; 长江流域高级变质岩并不发育, 仅在上游攀枝花一带有所出露, 浅变质岩多分布于下游地区(Vezzoli等, 2016).

长江河口平面形态呈喇叭型, 自徐六泾向下被崇明岛分为南支和北支, 形成“三级分汊、四口入海”的格局, 入海物质基本由南支下泄. 本次研究区为长江口南支-南港-南槽(图1), 水深5~25m. 表层沉积物从口门内向外依次为细砂、粉砂质砂、砂质粉砂和黏土质粉砂, 分选程度呈现好-中等-差的变化特征(Beardsley等, 1985).

3 样品采集与分析方法

3.1 样品采集与测试

2017年7~8月, 依托长江口到东海陆架的YEC航次进行系统采样, 包括6个表层沉积物和8个悬浮物样品(图1; 表1). 在长江口使用箱式抓斗采集表层沉积物, 用干净的Teflon小铲取上部5cm沉积物. 悬浮物的采样位置为河道中心并避免船体干扰, 用酸洗后的25L水桶采集水面1m以下的水体, 随后用预先清洁处理的0.45 μ m醋酸纤维滤膜现场过滤, 获得悬浮物. 野外所有样品均低温保存, 实验室内在烘箱中40℃烘干.

样品首先利用超纯水(Milli-Q)进行洗盐, 烘干后研磨至200目以下, 准确称取700mg样品, 运用X射线荧光光谱仪(XRF)熔片法测试主量元素. 然后, 将剩余研磨后的样品在马弗炉中600℃灼烧2h, 去除有机质. 称取约50mg样品至Teflon坩埚中, 加入1mL的HNO₃+1mL的HF混合酸, 置于烘箱中190℃加热48h, 冷却蒸干后加入1mL的HNO₃再次蒸干, 随后加入2mL的30% HNO₃, 再次放入烘箱中190℃加热12h, 待冷却后将消解完毕的溶液转移至聚乙烯小瓶中, 加入2% HNO₃稀释至适当浓度, 运用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测试微量元素含量. 实验过程中使用的HNO₃和HF均为优级纯酸经过二次蒸馏所得, 实验用水均为Milli-Q超纯水. 通过分别与标样GSR-05、GSR-01以及标样GSP-2、BHVO-2和BCR-2对比分析表明, 主量

图1 长江口悬浮物和表层沉积物采样点平面及剖面示意图

修改自何中发等(2019). 中国地图的底图来源: 中国分省地图——上海市1:100万32开, 审图号: GS(2019)3266

元素的分析误差为2%, 微量元素的分析误差为10%。
Li同位素测试前采用AG 50W-X12(100-200目)阳离子交换树脂对Li元素进行纯化, 过柱流程参考苟龙飞等(2017), 过柱接取的淋洗液蒸干后加入2%的HNO₃重溶, 在海洋地质国家重点实验室使用多接受电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)(Thermo Fisher Scien-

tific, 型号NEPTUNE Plus)测试Li同位素, 方法为标样样品间插法(SSB, Sample-Standard-Bracketing), 所用标准样品为IRMM-016. 本研究采用玄武岩标样BCR-2来监控Li同位素数据质量, 多次测量Li同位素平均值为(2.7±0.3)‰(2SD, n=5), 与推荐值(3±1.1)‰接近(GeoReM database: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>). 样品的Li同位素组成公式如下:

$$\delta^7\text{Li}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{标样}} - 1 \right] \times 1000. \quad (1)$$

3.2 Li同位素质量平衡模型

河流碎屑沉积物是流域不同基岩及其风化产物的混合物, 长江流域高级变质岩零星出露, 对流域入海沉积物贡献较小, 而碳酸盐岩中Li含量极低(1~2μg g⁻¹; Millot等, 2010), 比硅酸盐岩中Li含量约低1~2个数量级(Kisakürek等, 2005); 同时, 前人研究表明浅变质岩Li同位素组成并未因变质作用发生显著的改变(Qiu等, 2009), 因此本研究仅考虑了火成岩、沉积岩(以页岩为代表)及其风化产物作为端元. 由于在化学风化过程中Al元素不易迁移, 本研究运用Li同位素质量平衡模型计算出流域不同端元对河流沉积物中Al的贡献, 从而代表不同端元对河口沉积物的贡献(Dellinger等, 2014). 具体计算公式如下:

表1 长江口悬浮物和表层沉积物样品主量和微量元素的含量及Li同位素组成^{a)}

样品名称	经度	纬度	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	Na ₂ O(%)	K ₂ O(%)	Li(μg g ⁻¹)	δ ⁷ Li(‰)
YE-SPM-1	121.12°E	31.74°N	55.8	18.7	2.4	0.7	3.1	73.6	-1.4±0.1
YE-SPM-2	121.21°E	31.68°N	54.7	19.8	2.0	0.7	3.2	78.3	-1.5±0.1
YE-SPM-4	121.43°E	31.51°N	55.0	18.5	2.4	0.7	3.0	89.9	-1.1±0.1
YE-SPM-5	121.56°E	31.41°N	56.8	17.7	2.9	0.9	2.9	73.7	-1.5±0.5
YE-SPM-7	121.80°E	31.23°N	55.9	17.7	2.8	0.9	3.0	70.4	-0.9±0.2
YE-SPM-8	121.92°E	31.14°N	58.7	16.0	3.1	1.1	2.8	65.3	-0.6±0.3
YE-SPM-9	122.15°E	31.02°N	54.9	18.3	3.2	1.0	3.3	82.2	-0.6±0.2
YE-SPM-10	122.23°E	30.96°N	-	-	-	-	-	75.1	-0.3±0.0
YE-SS-1	121.12°E	31.74°N	72.7	9.9	3.6	1.9	2.1	31.9	1.6±0.3
YE-SS-4	121.43°E	31.51°N	70.3	9.3	4.7	1.8	1.9	18.1	1.9±0.6
YE-SS-7	121.80°E	31.23°N	68.3	11.8	3.8	1.6	2.2	24.7	0.6±0.2
YE-SS-8	121.92°E	31.14°N	64.0	9.9	4.9	1.6	1.6	22.9	-
YE-SS-9	122.15°E	31.02°N	68.7	11.7	3.5	1.7	2.4	34.1	0.8±0.0
YE-SS-10	122.23°E	30.96°N	57.4	15.9	3.8	1.3	2.9	63.3	-0.2±0.3

a) “-”代表未测数据, 样品名称里的SPM代表悬浮物, SS代表表层沉积物

对于河流粗粒碎屑组分:

$$\left(\frac{\text{Li}}{\text{Al}}\right)_{\text{粗粒}} = \sum_i \left(\frac{\text{Li}}{\text{Al}}\right)_i \times \gamma_i(\text{Al}), \quad (2)$$

$$\left(\frac{\text{Na}}{\text{Al}}\right)_{\text{粗粒}} = \sum_i \left(\frac{\text{Na}}{\text{Al}}\right)_i \times \gamma_i(\text{Al}), \quad (3)$$

$$\delta^7\text{Li}_{\text{粗粒}} = \sum_i \delta^7\text{Li}_i \times \left(\frac{(\text{Li}/\text{Al})_i}{(\text{Li}/\text{Al})_{\text{粗粒}}}\right) \times \gamma_i(\text{Al}), \quad (4)$$

$$\sum_i \gamma_i(\text{Al}) = 1, \quad (5)$$

式中, γ_i 表示粗粒每个端元中 Al 的比例, i 代表不同基岩端元(即火成岩和页岩). 由于当前风化产物对粗粒物质的贡献很小, 在对粗粒部分计算时, 这部分可以忽略.

对于细粒组分:

$$\left(\frac{\text{Li}}{\text{Al}}\right)_{\text{细粒}} = \sum_j \left(\frac{\text{Li}}{\text{Al}}\right)_j \times \beta_j(\text{Al}), \quad (6)$$

$$\left(\frac{\text{Na}}{\text{Al}}\right)_{\text{细粒}} = \sum_j \left(\frac{\text{Na}}{\text{Al}}\right)_j \times \beta_j(\text{Al}), \quad (7)$$

$$\delta^7\text{Li}_{\text{细粒}} = \sum_j \delta^7\text{Li}_j \times \left(\frac{(\text{Li}/\text{Al})_j}{(\text{Li}/\text{Al})_{\text{细粒}}}\right) \times \beta_j(\text{Al}), \quad (8)$$

$$\sum_j \beta_j(\text{Al}) = 1, \quad (9)$$

其中, β_j 表示细粒每个端元中 Al 的比例, j 代表不同基岩端元及其各自的风化产物.

对于来自河流深度剖面的任何样品, 可视为粗粒和细粒成分的混合物:

$$\left(\frac{\text{Li}}{\text{Al}}\right)_{\text{样品}} = \left(\frac{\text{Li}}{\text{Al}}\right)_{\text{粗粒}} \times \mu_{\text{粗粒}}(\text{Al}) + \left(\frac{\text{Li}}{\text{Al}}\right)_{\text{细粒}} \times \mu_{\text{细粒}}(\text{Al}), \quad (10)$$

$$\left(\frac{\text{Na}}{\text{Al}}\right)_{\text{样品}} = \left(\frac{\text{Na}}{\text{Al}}\right)_{\text{粗粒}} \times \mu_{\text{粗粒}}(\text{Al}) + \left(\frac{\text{Na}}{\text{Al}}\right)_{\text{细粒}} \times \mu_{\text{细粒}}(\text{Al}), \quad (11)$$

$$\delta^7\text{Li}_{\text{样品}} = \delta^7\text{Li}_{\text{粗粒}} \times \left(\frac{(\text{Li}/\text{Al})_{\text{粗粒}}}{(\text{Li}/\text{Al})_{\text{样品}}}\right) \times \mu_{\text{粗粒}}(\text{Al}) + \delta^7\text{Li}_{\text{细粒}} \times \left(\frac{(\text{Li}/\text{Al})_{\text{细粒}}}{(\text{Li}/\text{Al})_{\text{样品}}}\right) \times \mu_{\text{细粒}}, \quad (12)$$

$$\mu_{\text{粗粒}} + \mu_{\text{细粒}} = 1, \quad (13)$$

其中 $\mu_{\text{粗粒}}$ 和 $\mu_{\text{细粒}}$ 分别表示粗、细组分中 Al 含量的相对比例.

需要注意的是, 质量平衡方程组中的“粗粒”和“细粒”并不是指某种特定粒度区间的沉积物, 而是根据质量平衡原理所构建的端元. 同理, 当前风化产物端元是基岩完全风化的产物, 是岩石经历化学风化最终的理想状态. 本文在假设 Na 元素按照化学风化趋势逐渐降低至完全耗尽的情况下, 推算出细粒端元的 Li/Al 和 $\delta^7\text{Li}$ 值.

4 结果

长江口悬浮物和表层沉积物的 Li 含量差异较大, 较细的悬浮物 Li 含量总体上高于较粗的表层沉积物. 悬浮物样品的 Li 含量在 $65.3 \sim 89.9 \mu\text{g g}^{-1}$ (表 1), 与长江中下游干流 Li 含量相似 ($61.9 \sim 79.4 \mu\text{g g}^{-1}$; Wang 等, 2015). 从口门内向陆架, 悬浮物 Li 含量波动变化, 无明显趋势. 表层沉积物的 Li 含量在 $18.1 \sim 63.3 \mu\text{g g}^{-1}$, 总体上略高于上地壳平均值 ($24 \sim 46 \mu\text{g g}^{-1}$; Teng 等, 2004), 自长江口向外海 Li 含量逐渐增加 (图 2a).

长江口悬浮物样品的 Li 同位素组成较表层沉积物偏轻. 悬浮物 $\delta^7\text{Li}$ 值变化范围为 $-1.5 \sim -0.3\text{‰}$ (表 1), 向外海方向逐渐变高, 平均值为 -1.0‰ , 变化范围较小, 与长江中下游干流悬浮物 ($-2.6 \sim -0.2\text{‰}$; Wang 等, 2015)、麦肯齐河下游干流悬浮物 ($-1.9 \sim -1\text{‰}$; Dellinger 等, 2014) 的 Li 同位素组成类似, 但变化幅度小于亚马孙河下游悬浮物 ($-3.6 \sim 1.9\text{‰}$; Dellinger 等, 2014). 表层沉积物的 $\delta^7\text{Li}$ 值在 $-0.2 \sim 2.0\text{‰}$ 变化, 平均值为 0.9‰ , 变化范围略小于麦肯齐河下游干流沉积物 ($-1.4 \sim 4\text{‰}$; Dellinger 等, 2014) 与亚马孙河下游沉积物 ($-1.4 \sim 3.9\text{‰}$; Dellinger 等, 2014). 长江口表层沉积物的 $\delta^7\text{Li}$ 值变化趋势与悬浮物相反, 向口门外逐渐变低 (图 2b).

5 讨论

5.1 粒径和岩性对沉积物 Li 同位素组成的影响

由于沉积物中矿物本身粒度大小、密度以及形状等差异, 河流沉积物搬运过程中, 在水动力分选的作用下, 石英和长石等原生矿物 (Si 含量较高) 倾向于富集在

图2 长江口悬浮物和表层沉积物的Li元素含量(a)和 $\delta^7\text{Li}$ 值(b)随经度的变化

粗粒中,而次生黏土矿物(富Al)则富集在细粒中,因此,沉积物Al/Si被认为是矿物分选或粒度的重要指标,Al/Si比值越高表示粒度越细(Bouchez等, 2011, 2012; Lupker等, 2011)。Lupker等(2012)研究发现,恒河流域沉积物的Me/Si vs. Al/Si(Me指易迁移元素)二元图可以区分水动力分选效应和化学风化作用,前者Me/Si表现出随Al/Si线性变化的趋势,而后者则在Al/Si稳定的情况下,Me/Si降低。

长江口沉积物样品的 $\delta^7\text{Li}$ 值和Li/Si均呈现与Al/Si线性相关的变化,随着颗粒变细(Al/Si比值增大), $\delta^7\text{Li}$ 值逐渐降低(图3a),而Li/Si比值逐渐升高(图3b)。现代流域研究表明,全球入海Li通量中约80%赋存在颗粒态,以黏土矿物为主(Misra和Froelich, 2012)。黏土矿物富铝贫硅、Li含量较高,且在化学风化及水岩反应过程中会优先吸附较轻的 ^6Li ,因此黏土矿物具有较高的Li/Si与较轻的锂同位素组成(Huh等, 2001; Pogge von Strandmann等, 2010; Wang等, 2015; Weynell等, 2017)。由此可以推测出,长江沉积物 $\delta^7\text{Li}$ 及Li/Si随Al/Si比值的变化反映了水动力分选作用对河流沉积物组成的影响,细粒悬浮物中含有更多的黏土矿物,而粗粒级沉积物中未风化岩屑含量更高。

如前所述,长江流域碎屑沉积物是火成岩、沉积岩及各自风化产物的混合物。一般而言,火成岩具有较高的Na含量和较重的Li同位素组成,而Li含量较低;作为硅酸岩质沉积岩的代表,页岩中含有较多的继承性风化产物,Na含量较低,Li同位素值较低,但Li含量较高(Dellinger等, 2014)。利用Al元素含量标准化可以

校正沉积物中石英、碳酸盐岩及有机物对易迁移元素的稀释作用(Bouchez等, 2012)。不同端元的 $\delta^7\text{Li}$ vs. Li/Al和Na/Al vs. Li/Al二元图判别结果表明(图4),大部分表层沉积物样品靠近火成岩端元,且落在火成岩和页岩混合线上;而悬浮物样品更靠近页岩端元,但分布范围位于端元混合线下,这与Wang等(2015)研究数据结果一致。这表明粗粒的表层沉积物中当前风化产物较少,且含有更多未风化的火成岩碎屑;而细粒的悬浮物中含有较多的当前风化产物,但也更多地受到沉积再旋回(也就是页岩端元)的影响。以上研究结果表明,长江流域沉积物化学组成显著地受到粒径和岩性的影响,这和其他河流(Lupker等, 2012; Dellinger等, 2014)的观测结果一致。因此,利用Li同位素及其他风化指标指示化学风化过程必须要考虑粒径和岩性的影响。

5.2 长江口沉积物中不同端元组份贡献的定量计算

质量平衡模型方程组如前文2.2所述,各端元参数的选取参考Dellinger等(2014),具体参数见表2。通过蒙特卡罗模拟结合凸优化反演模型(CVX反演模型优化算法)对数据进行无限次迭代,计算出长江口沉积物中页岩原岩、火成岩原岩、页岩风化产物和火成岩风化产物这四种端元组成相对贡献比例的最优解(表3;图5)。计算结果平均误差为 $\pm 6\%$,其中火成岩部分平均误差 $\pm 3\%$,页岩部分平均误差 $\pm 9\%$ 。

计算结果显示长江河口沉积物以未风化火成岩和

图 3 长江口悬浮物和表层沉积物Li同位素(a)和Li/Si比值(b)与Al/Si比值变化

灰色虚线为线性拟合线, 灰色实线内部代表95%置信区间

图 4 $\delta^7\text{Li-Li/Al}$ (a)以及 Na/Al-Li/Al (b)的混合图解

长江干流悬浮物数据来自Wang等(2015), 火成岩及页岩的 Na/Al 、 Li/Al 和 $\delta^7\text{Li}$ 变化范围来自Dellinger等(2014)。灰色实线为火成岩及页岩原岩的混合趋势线, 灰色阴影为混合趋势线95%置信区间的范围

表 2 质量平衡模型端元参数^{a)}

端元	$\delta^7\text{Li}(\text{‰})$	$\text{Li/Al}(\times 10^{-3})$	Na/Al
页岩原岩	-0.5 ± 2.0	1.00 ± 0.20	0.06 ± 0.03
火成岩原岩	3.5 ± 2.0	0.25 ± 0.15	0.32 ± 0.05
页岩风化产物	-7.0 ± 4.0	0.71 ± 0.16	0
火成岩风化产物	-4.0 ± 4.0	0.20 ± 0.20	0

a) 参考自Dellinger等(2014)

页岩为主, 当前风化产物比例不超过40%, 表明长江入海沉积物中大部分来自于流域基岩的物理侵蚀。这与

Dellinger等(2014)利用质量平衡模型对亚马孙河等大河流域的计算结果相似, 也与Gaillardet等(1999)通过计算河流颗粒态与溶解态中易迁移元素比例对长江流域再旋回性的估算结果相似。粗粒表层沉积物中火成岩原岩占主导(63~84%), 而风化产物仅占4~18%, 且由陆到海风化产物比例逐渐增加, 可能是黏土粒级沉积物絮凝沉淀导致。YE-10站位表层样品中细粒含量较高(约38%), 页岩含量也达55%, 更接近悬浮物组成。河流沉积物在向海外搬运的过程中, 粗粒物质先沉积; 同时, 该站位接近长江口最大浑浊带, 在强烈的水动力

表 3 质量平衡模型估算长江口悬浮物和表层沉积物中不同原岩端元相对贡献

样品	粗粒	细粒	页岩原岩	火成岩原岩	页岩风化产物	火成岩风化产物
YE-SPM-1	31%	69%	53%	11%	31%	4%
YE-SPM-2	28%	72%	52%	8%	37%	3%
YE-SPM-4	41%	59%	66%	9%	21%	4%
YE-SPM-5	30%	70%	53%	15%	27%	5%
YE-SPM-7	42%	58%	56%	17%	23%	4%
YE-SPM-8	52%	48%	55%	23%	18%	3%
YE-SPM-9	51%	49%	63%	15%	18%	3%
YE-SS-1	94%	6%	28%	69%	3%	1%
YE-SS-4	88%	12%	12%	84%	3%	1%
YE-SS-7	81%	19%	26%	66%	6%	1%
YE-SS-9	78%	22%	28%	63%	7%	2%
YE-SS-10	62%	38%	55%	27%	15%	3%

图 5 质量平衡模型计算长江口沉积物中四种端元(页岩原岩、火成岩原岩、页岩风化产物和火成岩风化产物)的相对贡献

作用下, 悬浮物和表层沉积物的组成逐渐趋向一致。

不同于表层沉积物样品, 悬浮物样品以页岩贡献为主(52~66%)。现代水文监测表明, 长江入海悬浮物中约70%来自于上游(Xu等, 2006), 以流域沉积岩剥蚀

贡献为主, 这也间接表明本研究计算结果的可靠性。悬浮物中未风化火成岩比例仅为8~23%, 远低于表层沉积物, 而当前风化产物占21~40%, 则远高于表层沉积物, 且火成岩原岩含量与粗粒比例具有较好的相关性

(图6a). 这一结果支持了Guo等(2018)的结论, 即悬浮物或黏土粒级组分更能反映流域平均风化强度, 细粒样品含有更多的当前风化产物, 较少受到未风化火成岩原岩的影响.

从图6b中可以看出, 粗粒含量与Al/Si比值之间呈现良好的负相关关系, 表明随着Al/Si比值增大, 粗粒含量逐渐减少. 由于本研究中粗粒端元是质量平衡模型假设的端元, 并没有实际的样品与粒度区间, 代表的是样品的相对粗细, 而Al/Si比值是样品实际粒度的替代性指标. 因此, 两个指标高度相关(相关系数 $R^2=0.91$)也表明本文计算结果可靠, 以及该质量平衡模型可以准确计算长江入海沉积物中不同端元的比例.

5.3 长江入海沉积物不同组分含量对当前风化信号识别的影响

质量平衡模型计算结果表明长江流域沉积物中既有当前风化产物, 又有继承性风化产物, 尤其是悬浮物受到沉积岩再旋回的影响较为显著, 继承性风化产物在地质历史时期大多经历过较强的风化作用, 会对风化指标的解读产生较大的影响, 从而影响到对流域当前风化状态的判断(Chetelat等, 2013; Bi等, 2015). 下文中以化学蚀变指数(CIA)和锂同位素为例探讨不同组分可能产生的影响.

化学蚀变指数(CIA)被广泛用于研究大陆硅酸盐岩化学风化程度, 可以反映流域较长时间尺度上的累积化学风化历史(Li和Yang, 2010); 其计算方法为: $CIA = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O + K_2O + CaO^*) \times 100$ (Nesbitt和

Young, 1982), 式中 CaO^* 指硅酸盐中的Ca元素含量, 计算校正采用McLennan和Scott(1993)的方法. CIA越高, 说明硅酸盐矿物中Na、K、Ca元素淋失越多, 化学风化程度越强(Nesbitt和Young, 1984). 将长江入海沉积物中不同组分比例与CIA进行对比, 发现继承性风化产物和当前风化产物比例与CIA有良好的正相关性, 而未风化火成岩岩屑比例与CIA负相关(图7a). 硅酸盐岩风化过程中的Li同位素分馏主要是由黏土矿物吸附所导致的, 6Li 倾向于进入黏土矿物晶格或吸附在颗粒外表面, 而 7Li 主要进入液相, 因此相对于原岩, 黏土矿物Li同位素组成偏轻(Huh等, 2001; Pogge von Strandmann等, 2006); 随着河流沉积物中风化产物含量的增多, 沉积物Li同位素值逐渐变低, 因此沉积物Li同位素组成可以指示流域风化强度. 如图7b所示, 长江入海沉积物中各组分比例与 δ^7Li 值相关性较好, 随着风化产物含量的增加, δ^7Li 值变低, 而未风化火成岩的存在会导致 δ^7Li 值偏高.

沉积物不同组分比例与CIA和 δ^7Li 值的相关分析揭示, 沉积物中未风化火成岩含量越高, 沉积物风化程度越低(低CIA值, 高 δ^7Li 值). 同时, 风化程度越高并不代表当前风化产物含量越高, 长江沉积物中的继承性风化产物含量明显高于当前风化产物, 对风化指标CIA和 δ^7Li 值的影响更大. 前人研究已经表明, 流域化学风化研究需要校正粒径和岩性的影响, 而且细粒悬浮物或黏土沉积物更能反映流域尺度的平均风化程度(Guo等, 2018; Yang等, 2021). 本研究进一步指出, 粒径对风化指标的影响主要体现在未风化火成岩含量的多少, 粗粒沉积物(如表层沉积物)中含有更多的未风化

图6 粗粒比例与火成岩原岩比例(a)以及质量平衡模型计算结果有效性验证: 粗粒比例与粒度指标Al/Si图(b)
灰色虚线为一次回归趋势线, 灰色实线内部代表95%置信区间

图7 表层沉积物与悬浮物中页岩原岩、火成岩原岩及当前风化产物组分比例与CIA(a)和 $\delta^7\text{Li}$ (b)值的关系图
彩色虚线为不同组分各自的回归趋势线, 彩色实线内部代表不同组分各自的95%置信区间

火成岩岩屑, 风化程度较低; 在利用细粒沉积物研究化学风化过程时需要校正继承性风化产物的影响(邵菁清和杨守业, 2012)。否则, 在不同流域, 由于原岩的不同, 流域沉积物风化程度可能不具有可比性, 并不能真正地反映当前风化程度的强弱。

6 结论

长江口悬浮物的Li含量较高($65.3\sim 89.9\mu\text{g g}^{-1}$), $\delta^7\text{Li}$ 偏负($-1.5\sim -0.3\text{‰}$), 从陆到海 $\delta^7\text{Li}$ 逐渐升高。而表层沉积物的Li含量较低($18.1\sim 63.3\mu\text{g g}^{-1}$), $\delta^7\text{Li}$ 偏正($-0.2\sim 2.0\text{‰}$), 变化趋势与悬浮物相反。沉积物的 $\delta^7\text{Li}$ 和Li/Si与粒度指标Al/Si比值相关性较好, 反映水动力分选影响较大, 河口沉积物是粗细粒物质的混合物。基于Li同位素的质量平衡模型计算表明, 长江入海沉积物主要源自流域基岩的物理侵蚀(占>60%), 当前风化产物不超过40%; 悬浮物中以页岩贡献为主(约60%), 而表层沉积物中火成岩碎屑贡献约70%。

长江口沉积物中不同组分比例与粒度、化学蚀变指数(CIA)和 $\delta^7\text{Li}$ 值的相关性分析表明, 粒度越粗, 未风化火成岩含量越高, 沉积物风化程度越低。受继承性风化产物(如页岩)的影响, 沉积物风化程度越高并不代表当前风化产物越多。因此, 在利用各类化学风化指标进行硅酸盐岩化学风化以及气候演化研究时, 应考虑含有更多风化产物的细粒沉积物, 但需要校正继承性风化产物(尤其是泥岩或页岩)的干扰。本研究表明,

Li同位素结合质量平衡模型可以定量提取具有复杂原岩组成和源汇沉积过程的大河沉积物中的大陆风化信号。该研究对硅质碎屑沉积记录中的古风化重建研究有重要参考价值。

致谢 本研究样品来自同济大学海洋地质国家重点实验室资助的航次(航次编号: YEC2017)。感谢“浙海科1号”全体船员及科考人员在样品采集中给予的帮助。感谢李绘和徐娟老师在样品测试和数据分析中的帮助, 感谢两位匿名审稿人的宝贵意见。

参考文献

- 苟龙飞, 金章东, 邓丽, 孙贺, 于慧敏, 张飞. 2017. 高效分离Li及其同位素的MC-ICP-MS精确测定. 地球化学, 46: 528–537
- 何中发, 杨守业, 赵宝成, 李晓, 谢建磊, 温晓华. 2019. 长江口地区近1500年以来沉积物重金属含量变化及其对流域环境响应. 海洋地质与第四纪地质, 39: 24–33
- 邵菁清, 杨守业. 2012. 化学蚀变指数(CIA)反映长江流域的硅酸盐岩化学风化与季风气候? 科学通报, 57: 933–942
- 汪齐连, 刘丛强, 赵志琦, Chetelat B, 丁虎. 2008. 长江流域河水和悬浮物的锂同位素地球化学研究. 地球科学进展, 23: 952–958
- Beardsley R C, Limeburner R, Yu H, Cannon G A. 1985. Discharge of the Changjiang (Yangtze River) into the East China Sea. *Cont Shelf Res*, 4: 57–76
- Bi L, Yang S, Li C, Guo Y, Wang Q, Liu J T, Yin P. 2015. Geochemistry of river-borne clays entering the East China Sea indicates two contrasting types of weathering and sediment transport

- processes. *Geochem Geophys Geosyst*, 16: 3034–3052
- Bouchez J, Gaillardet J, Lupker M, Louvat P, France-Lanord C, Maurice L, Armijos E, Moquet J S. 2012. Floodplains of large rivers: Weathering reactors or simple silos? *Chem Geol*, 332–333: 166–184
- Bouchez J, Gaillardet J, France-Lanord C, Maurice L, Dutra-Maia P. 2011. Grain size control of river suspended sediment geochemistry: Clues from Amazon River depth profiles. *Geochem Geophys Geosyst*, 12: Q03008
- Chetelat B, Liu C Q, Wang Q, Zhang G. 2013. Assessing the influence of lithology on weathering indices of Changjiang River sediments. *Chem Geol*, 359: 108–115
- Dellinger M, Gaillardet J, Bouchez J, Calmels D, Galy V, Hilton R G, Louvat P, France-Lanord C. 2014. Lithium isotopes in large rivers reveal the cannibalistic nature of modern continental weathering and erosion. *Earth Planet Sci Lett*, 401: 359–372
- Gaillardet J, Dupré B, Allègre C J. 1999. Geochemistry of large river suspended sediments: Silicate weathering or recycling tracer? *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 4037–4051
- Gao S, Collins M B. 2014. Holocene sedimentary systems on continental shelves. *Mar Geol*, 352: 268–294
- Guo Y, Yang S, Su N, Li C, Yin P, Wang Z. 2018. Revisiting the effects of hydrodynamic sorting and sedimentary recycling on chemical weathering indices. *Geochim Cosmochim Acta*, 227: 48–63
- Hilton R G, Galy V, Gaillardet J, Dellinger M, Bryant C, O'Regan M, Gröcke D R, Coxall H, Bouchez J, Calmels D. 2015. Erosion of organic carbon in the Arctic as a geological carbon dioxide sink. *Nature*, 524: 84–87
- Huh Y, Chan L H, Edmond J M. 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Earth Planet Sci Lett*, 194: 189–199
- Kisakürek B, James R H, Harris N B W. 2005. Li and $\delta^7\text{Li}$ in Himalayan Rivers: Proxies for silicate weathering? *Earth Planet Sci Lett*, 237: 387–401
- Lemarchand E, Chabaux F, Vigier N, Millot R, Pierret M C. 2010. Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (Strengbach, Vosges Mountains, France). *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 4612–4628
- Li C, Yang S. 2010. Is chemical index of alteration (CIA) a reliable proxy for chemical weathering in global drainage basins? *Am J Sci*, 310: 111–127
- Liu C Q, Zhao Z Q, Wang Q, Gao B. 2011. Isotope compositions of dissolved lithium in the rivers Jinshajiang, Lancangjiang, and Nujiang: Implications for weathering in Qinghai-Tibet Plateau. *Appl Geochem*, 26: S357–S359
- Liu X M, Rudnick R L, McDonough W F, Cummings M L. 2013. Influence of chemical weathering on the composition of the continental crust: Insights from Li and Nd isotopes in bauxite profiles developed on Columbia River basalts. *Geochim Cosmochim Acta*, 115: 73–91
- Lupker M, France-Lanord C, Lavé J, Bouchez J, Galy V, Métyvier F, Gaillardet J, Lartiges B, Mugnier J L. 2011. A rouse-based method to integrate the chemical composition of river sediments: Application to the Ganga Basin. *J Geophys Res*, 116: F04012
- Lupker M, France-Lanord C, Galy V, Lavé J, Gaillardet J, Gajurel A P, Guilmette C, Rahman M, Singh S K, Sinha R. 2012. Predominant floodplain over mountain weathering of Himalayan sediments (Ganga Basin). *Geochim Cosmochim Acta*, 84: 410–432
- Ma T, Weynell M, Li S L, Liu Y, Chetelat B, Zhong J, Xu S, Liu C Q. 2020. Lithium isotope compositions of the Yangtze River headwaters: Weathering in high-relief catchments. *Geochim Cosmochim Acta*, 280: 46–65
- McLennan S M, Scott M. 1993. Weathering and global denudation. *J Geol*, 101: 295–303
- Millot R, Vigier N, Gaillardet J. 2010. Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 3897–3912
- Misra S, Froelich P N. 2012. Lithium isotope history of cenozoic seawater: Changes in silicate weathering and reverse weathering. *Science*, 335: 818–823
- Murphy B P, Johnson J P L, Gasparini N M, Sklar L S. 2016. Chemical weathering as a mechanism for the climatic control of bedrock river incision. *Nature*, 532: 223–227
- Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299: 715–717
- Nesbitt H W, Young G M. 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochim Cosmochim Acta*, 48: 1523–1534
- Nesbitt H W, Young G M. 1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. *J Geol*, 97: 129–147
- Pogge von Strandmann P A E, Burton K W, James R H, van Calsteren P, Gislason S R, Mokadem F. 2006. Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain. *Earth Planet Sci Lett*, 251: 134–147
- Pogge von Strandmann P A E, Burton K W, James R H, van Calsteren P, Gislason S R. 2010. Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain. *Chem Geol*, 270: 227–239
- Qiu L, Rudnick R L, McDonough W F, Merriman R J. 2009. Li and $\delta^7\text{Li}$ in mudrocks from the British Caledonides: Metamorphism and source influences. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 7325–7340

- Raymo M E, Ruddiman W F. 1992. Tectonic forcing of late cenozoic climate. *Nature*, 359: 117–122
- Rudnick R L, Tomascak P B, Njo H B, Gardner L R. 2004. Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina. *Chem Geol*, 212: 45–57
- Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, Dalpé C, Tomascak P B, Chappell B W, Gao S. 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 4167–4178
- Vezzoli G, Garzanti E, Limonta M, Andò S, Yang S. 2016. Erosion patterns in the Changjiang (Yangtze River) catchment revealed by bulk-sample versus single-mineral provenance budgets. *Geomorphology*, 261: 177–192
- Wang Q L, Chetelat B, Zhao Z Q, Ding H, Li S L, Wang B L, Li J, Liu X L. 2015. Behavior of lithium isotopes in the Changjiang River system: Sources effects and response to weathering and erosion. *Geochim Cosmochim Acta*, 151: 117–132
- Weynell M, Wiechert U, Schuessler J A. 2017. Lithium isotopes and implications on chemical weathering in the catchment of Lake Donggi Cona, northeastern Tibetan Plateau. *Geochim Cosmochim Acta*, 213: 155–177
- Xu K, Milliman J D, Yang Z, Wang H. 2006. Yangtze sediment decline partly from Three Gorges Dam. *Eos Trans AGU*, 87: 185–196
- Yang C, Vigier N, Yang S, Revel M, Bi L. 2021. Clay Li and Nd isotopes response to hydroclimate changes in the Changjiang (Yangtze) basin over the past 14,000 years. *Earth Planet Sci Lett*, 561: 116793
- Yang S, Wang Z, Guo Y, Li C, Cai J. 2009. Heavy mineral compositions of the Changjiang (Yangtze River) sediments and their provenance-tracing implication. *J Asian Earth Sci*, 35: 56–65
- (责任编辑: 谢树成)