

渤海湾百年来沉积物 Li/Ba 和 Rb/Sr 协同变化的地球化学特征与环境指示作用

宋金明¹, 徐亚岩², 段丽琴¹

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090)

摘要: 通过对渤海湾两根柱状沉积物中 Li、Rb、Sr、Ba 以及 Li/Ba 和 Rb/Sr 的系统研究, 阐明了百年来沉积物中 Li、Rb、Sr、Ba 的垂直变化特征, 发现了在不同年代沉积物中 Li/Ba 和 Rb/Sr 具有的协同变化规律, 揭示了沉积物 Li/Ba 和 Rb/Sr 作为近海区域性环境演变可能的指示作用。结果表明, 在 0~20 cm 沉积层间, Li、Rb 在 A2 和 A6 柱中均有随深度增加而增加的趋势, Sr 和 Ba 随着深度的增加而降低; 近百年来, 渤海湾沉积物 A2 和 A6 柱中 Li/Ba 和 Rb/Sr 垂直变化表现出惊人的协同变化特征, Li/Ba 和 Rb/Sr 在近河口的 A2 柱中, 基本呈现随深度的增加而增加的趋势, 而在远离河口区域的 A6 柱中, 其结果是 0~15 cm 段(1963~2008 年), Li/Ba 和 Rb/Sr 随深度的增加而增加, 15 cm 以下(1900~1963 年)则基本稳定, 在海洋过程作用下该区域沉积物 Li/Ba 和 Rb/Sr 变化发生在 45 a 时间段内; 沉积物中 Li/Ba 反映沉积物从河流进入海湾沉积过程中的变化, Rb/Sr 反映来源沉积物的化学风化历史并指示来源区的气候环境变迁过程。A2 沉积柱的 20~22 cm(20 世纪 30 年代)和 10~12 cm(20 世纪 60 年代), Li/Ba 出现极小值, 与 1939 年和 1963 年的海河流域大洪水相契合, 在 0~12 cm 段, 两柱样 Rb/Sr 随着深度的降低有明显减小的趋势, 对应 20 世纪 70 年代初至 2008 年这一区域百年来气温升高并持续高温的时段。

关键词: Li/Ba 和 Rb/Sr; 环境变化指示; 柱状沉积物; 渤海湾

中图分类号: P731

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2014)01-0079-06

doi: 10.11759/hykkx20130901002

Li、Rb、Sr、Ba 作为重要的碱金属和碱土金属, 其海洋环境地球化学特征研究并不多^[1-3]。Li 的离子半径比其他碱金属离子要小得多, 表现出与其他碱金属离子不同的化学性质, Li 在沉积物中的富集多是由于类质同像作用所致, 有报道发现 Li 可作为沉积物-水界面反应的灵敏指示剂^[4]。Rb 相对富集于黏土等细颗粒物质中, 在化学风化作用较强时, 沉积物中细颗粒含量较多, Rb 含量一般也较高^[4]。Sr 的离子半径与 Ca 相近, 易于发生类质同像替代, Sr 常呈分散状态进入富含 Ca 的矿物中, 且 Sr 与生物过程关系密切。Ba 与 Sr 的离子半径不同, 它们在内生和外生地质作用也不同, 但沉积物中 Ba 和 Sr 常有相似的分布特征, 他们都容易富集在钾长石中, 但在表生作用过程中, 从河流到海洋 Ba 常在河口混合作用过程以硫酸钡形式首先沉降进入沉积物中, Sr 则被迁移的距离要远。在化学风化过程中, Rb 与黏土具有强亲和性, 而 Sr 易被活化进入溶液, 结果使细粒硅酸盐碎屑沉积物具有很高的 Rb/Sr 值^[1-5]。因此, 探讨海洋沉积物中 Li、Rb、Sr、Ba 的环境地球化学特征对于揭示环境演化规律、追踪演变过程具有重要

的科学价值。

本文通过对渤海湾两根百年来沉积柱样中 Li、Rb、Sr、Ba 的系统研究, 探讨了百年来沉积物中 Li、Rb、Sr、Ba 的垂直变化特征和 Li/Ba 和 Rb/Sr 协同变化规律, 诠释了沉积物 Li/Ba 和 Rb/Sr 作为环境演变可能的指示作用。

1 样品采集与测定

于 2008 年 4 月在渤海湾用重力管采样器采集长度为 72 cm 位于海河口附近 A2 站(38.833°N, 118.087°E) 和长度为 82 cm 位于渤海湾中央 A6 站(38.571°N, 118.624°E) 的柱状沉积物(图 1), 按 2 cm 一层将柱状沉积物切割并装入自封袋中, 赶尽空气后立即在 4 °C 冷藏保存。将冷藏保存的沉积物样品 60 °C 烘干, 而后置于烘箱中 110 °C 烘 2 h, 研磨

收稿日期: 2013-09-01; 修回日期: 2013-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41306070)

作者简介: 宋金明(1964-), 男, 河北枣强人, 研究员, 博士生导师, 主要从事海洋生物地球化学过程研究, 电话: 0532-82898583, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

至200目, 准确称取40.00 mg 沉积物样品置于干净的Teflon消解罐中, 加入1 mL高纯硝酸和3 mL高纯氢氟酸, 密闭于加热板130℃消解72 h, 冷却后加入0.5 mL高纯高氯酸, 再于加热板120℃至白烟冒尽, 最后加入1 mL高纯硝酸和1 mL高纯去离子水, 密闭于加热板120℃溶解12 h, 冷却后用高纯去离子水稀释, 制备成Li、Rb、Sr、Ba和其他组分测试液, 用ICP-MS测定其含量。

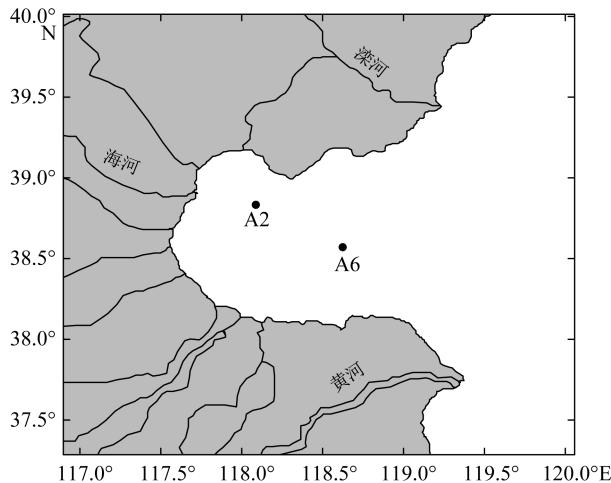


图1 渤海湾柱状沉积物采样站位

Fig.1 Sampling stations of core sediments from the Bohai Bay

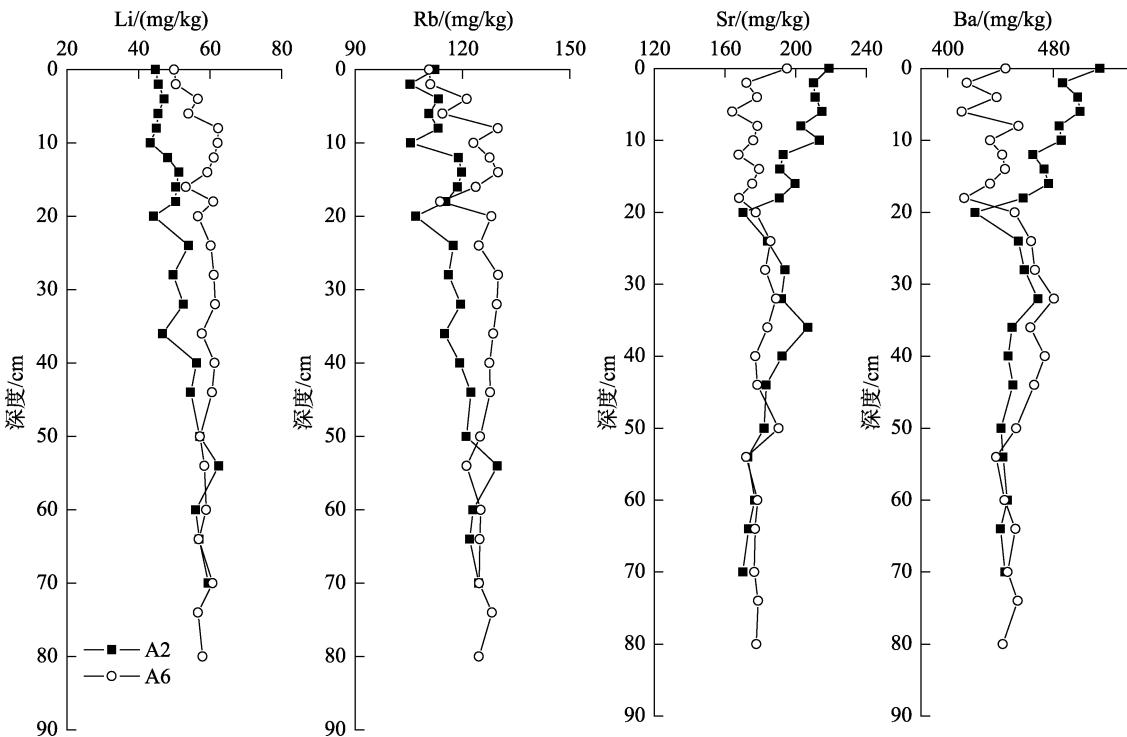


图2 渤海湾沉积物中碱金属和碱土金属元素的垂直分布

Fig.2 Vertical distributions of Li, Rb, Sr and Ba concentrations in the Bohai Bay sediments

柱状沉积物采用 ^{210}Pb 定年法, 具体测定方法及结果见Xu等^[6]。A2和A6站所取沉积物粒度较细, 其表层沉积物Md分别为7.8 ϕ 和7.15 ϕ , 黏土含量分别为50.6%和31.2%。

2 结果与讨论

2.1 柱状沉积物中Li、Rb、Sr、Ba的垂直变化特征

渤海湾柱状沉积物A2和A6中Li、Rb、Sr、Ba的垂直分布如图2, 其含量在20 cm以下变化较稳定。在0~20 cm, 碱金属Li、Rb在A2和A6柱中均有随深度增加而增加的趋势, 且在A2柱中的含量均低于其在A6柱中的含量。碱土金属Sr和Ba在A2柱20~30 cm段的含量随着深度的增加而增加, 在0~20 cm段则是随着深度的增加而降低。Sr和Ba在A6柱0~30 cm段一直随着深度的增加而增加, 但其在0~20 cm段的增加趋势比20~30 cm段有所减弱, 且Sr和Ba在A2柱0~20 cm段的含量明显高于其在A6柱对应沉积层的含量。

2.2 百年来沉积物Li/Ba和Rb/Sr协同变化的地球化学特征

图3是渤海湾沉积物A2和A6柱中Li/Ba和

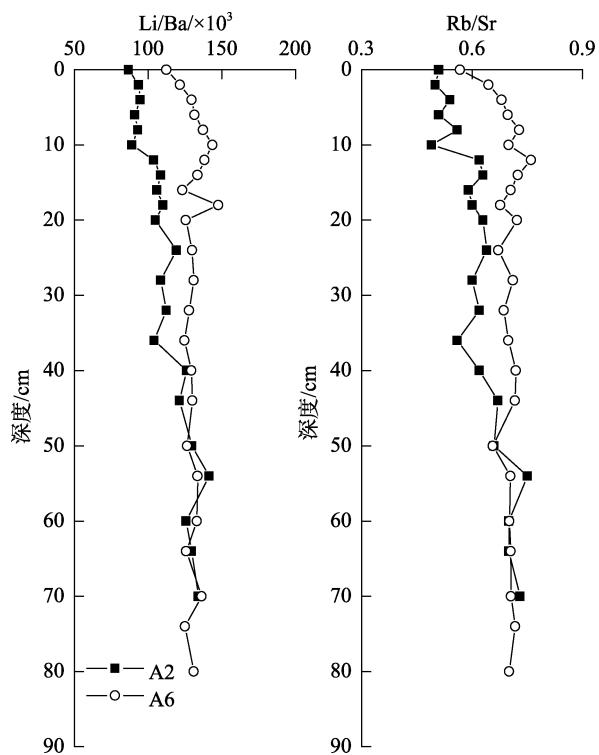


图3 渤海湾沉积物 A2 和 A6 柱中 Li/Ba 和 Rb/Sr 的垂直变化

Fig.3 Vertical variations of Li/Ba and Rb/Sr in the Bohai Bay sediments

Rb/Sr 垂直变化, 可见二者表现出惊人的协同变化, 无论是在近河口的 A2 中还是在远离河口区域的 A6 柱其变化几乎完全一致。Li/Ba 和 Rb/Sr, 在近河口的 A2 柱中, 基本呈现随深度的增加而增加的趋势, 表明百年来到达海河口的沉积物 Li 和 Rb 的滞留在减少, Ba 和 Sr 在增加, 而反映在远离河口区域的 A6 柱中, 其结果是 0~15 cm 段(1963~2008 年), 两个比值随深度的增加而增加, 15 cm 以下(1900~1963 年)则变化不大, 表明在海洋过程作用下, Li/Ba 和 Rb/Sr 变化发生在 45 a 时间段内, 超过 45 a, 至少他们的比值变化不大。

1) Li/Ba

沉积物从河流至海湾沉积物中经历着复杂的生物地球化学过程, 由于不同元素化学性质的差异, 在表生地球化学过程中表现了截然不同的地球化学行为, 主要表现为在河流至海湾沉积过程中富集和淋失的差异^[4, 7]。图 2 渤海湾沉积物 Li 和 Ba 的垂直分布表明, 在 0~30 cm 段 Li 和 Ba 含量可能受后期风化作用的调控而发生分离, Li 表现为残留富集的特点, 而 Ba 的变化相当显著, 随风化强度的增强而大量淋失, 导致其含量急剧减少。

Li 和 Ba 垂直分布在 0~30 cm 段分离主要由它

们在表生环境下的不同化学行为所致, 起决定性的因素是两种元素具有不同的化学性质。Li 的离子半径相比于其他碱金属离子小, Li^+ (0.068 nm)的离子半径同 Mg^{2+} (0.066 nm)和 Fe^{2+} (0.074 nm)相近而电价较低, 因此 Li 仅能被容纳在较晚结晶的镁铁矿物中, 尤其是 Li^+ 与 Mg^{2+} 在链状和层状硅酸盐中都可以置换, 比较富集于酸性岩或伟晶岩中, 结果使得 Li 含量相对较为稳定^[4]。自生黏土矿物如蒙皂石和钙十字沸石可以在八面体位置通过 Mg^{2+} 和 Li^+ 替代 Al^{3+} , 或 Li^+ 代替 Mg^{2+} 和/or Fe^{2+} 等类质同像反应从海水中吸附 $\text{Li}^{[2]}$, 从而对于 Li 的质量平衡起重要作用。

Ba 是典型的碱土金属分散元素, 主要以类质同像的形式进入主要造岩矿物。 Ba^{2+} (0.134 nm)的离子半径与 K^+ (0.133 nm)的离子半径接近但电价高, 因此 Ba 被捕获于早期结晶的含 K 的矿物中, 同 Sr^{2+} (0.112 nm)十分相似^[8]。表生作用中, 这些矿物分解可形成 Ba 的重碳酸盐、氧化物和硫酸盐, 其中 Ba 的重碳酸盐、氧化物易溶于水而释放出 Ba^{2+} , 释放出的 Ba^{2+} 能很快进入到表生作用循环中。尽管与 Li^+ 相似, 释放出的 Ba^{2+} 也能被黏土吸附而滞留在原地, 但由于其地球化学行为同 Sr^{2+} 十分相似, 所以较容易以游离 Ba 的形式随地表水进行迁移, 使得 Ba 在后期发生了较强的迁移, 导致渤海湾沉积物中 Ba 在 0~30 cm 段的逐渐富集。

所以, 由于 Li 和 Ba 不同的地球化学行为, 致使在后期的沉积过程中 Li 相对稳定而残留在原沉积相里, Ba 活动性较强而容易从土壤中流失进入海底沉积物中, 其结果是 Li 和 Ba 在沉积物垂直分布发生显著分离。相关分析表明, A2 中 Li/Ba 与 Ba 含量的变化具有较好的负相关关系($R^2=0.6233$, 图 4), 而 A6 由于距离河流入海口较远, 不易受径流输入的影响, 其相关性较差($R^2=0.0472$), 这充分表明沉积物中的 Li 和 Ba 在近岸区域主要受控于输运过程中的地球化学聚集/分散, Li 滞留在近河口的量小, 愈向海因吸附而得到更高的富集, 而 Ba 则被滞留在河口的量大, 愈向海因其被海洋作用过程而活化被释放迁移, 沉积物中的钡明显减少。

2) Rb/Sr

Rb 和 Sr 都是典型的分散元素, 在自然界中主要以类质同像的形式分布于各类造岩矿物中, 很少形成各自的独立矿物。由于 Rb 主要分散在含 K 的矿物中, 如黑云母、白云母、钾长石等, 而 Sr 则赋存于含 Ca 的矿物中, 包括硅酸盐和碳酸盐^[8-9]。在风化过

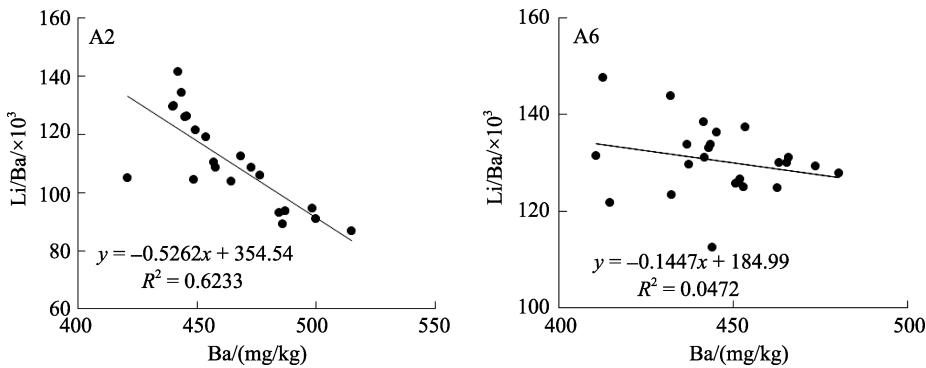


图4 渤海湾沉积物 Li/Ba 与 Ba 含量的相关关系
Fig.4 Relationship of Li/Ba and Ba in the Bohai Bay core sediments

程中,含K的矿物稳定性相对较高,因此在风化成壤过程中Rb吸附在钾长石、云母类风化而成的黏矿物(如蒙脱石、伊利石等)中,地球化学行为稳定,而含Ca和Sr的碳酸盐风化后将发生分解,因此Sr将呈离子形态与Ca²⁺一同进入溶液中,从而造成了Rb和Sr的分离。

图3的分布表明,渤海湾沉积物不同沉积层中的Rb/Sr有明显的变化,一般,高Rb/Sr由沉积物中低Sr含量决定,它通常与低TOC和低CaCO₃含量相对应,在化学风化程度较高的情况下,沉积物中有机物和黏土矿物含量较高,Rb被吸附的量就比较大,而在化学风化较弱的情况下,有机物和黏土矿物含量低,对Rb的吸附量较小。再加上Sr的离子半径较小,活动性比Rb强,不容易被吸附而易被地表水或地下水带走。所以,反映该阶段Sr淋溶量大,使得大量Sr迁移到渤海湾中。降雨量和径流量的增加会导致流域淋溶作用突出,可溶物质的迁移加剧,而这些物质通过吸附、沉降等各种途径进入到渤海湾沉积物中,使得渤海湾沉积物中Rb/Sr降低。总之,化学风化率和径流量的增大都会使更多的Sr从海河

流域进入渤海湾,Rb则被黏土矿物吸附,从而使渤海湾沉积物的Rb/Sr变小。Rb/Sr与Sr含量之间的负相关关系(图5)也证明了这一点,Rb/Sr与Sr在A2柱中的相关性远好于其在A6的相关性,说明相对A6柱,A2柱更容易受因化学风化或者径流量变化而引起的Sr淋溶量的影响。

2.3 沉积物 Li/Ba 和 Rb/Sr 的环境指示作用

上述的结果表明,沉积物 Li/Ba 和 Rb/Sr 在不同年代上协同变化,主要反映了其经历的化学风化、海洋过程等的差异,因此,在近海沉积柱中他们的比值变化可以用来推测来源沉积物所经历的影响风化的环境演化过程。

Li/Ba能较好地反映沉积物所经历的风化作用过程,低的Rb/Sr一般出现在气温高且雨水丰沛的时期,而且Li/Ba和Rb/Sr具有很好的协同变化特征,因此Li/Ba和Rb/Sr是再现过去气候环境变化的良好指标^[9-10]。Li/Ba更多地反映沉积物从河流进入海湾沉积过程中的变化,Rb/Sr指征环境气候变化,可以反映来源沉积物的化学风化历史并指示来源区的气候

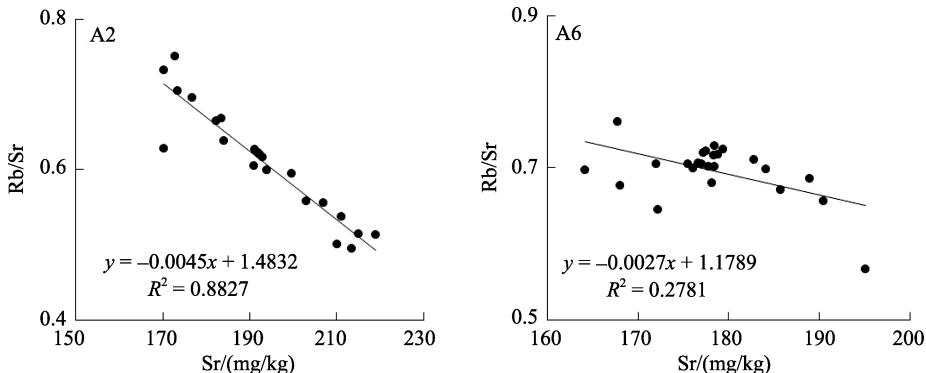


图5 渤海湾沉积物柱样 Rb/Sr 与 Sr 含量的相关关系
Fig.5 Relationship of Rb/Sr and Sr in the Bohai Bay core sediments

环境变迁过程。化学风化强度对气温变化相对敏感, 而与湿度的关系要与其他环境代用指标相结合后才能作出判断^[9]。

结合图3, A2沉积柱的20~22 cm(20世纪30年代)和A6沉积柱的20~22 cm(20世纪30年代), Li/Ba均出现极小值, A2沉积柱的10~12 cm(20世纪60年代), Li/Ba突然达到极小值, 以上极小值的出现均是Ba的淋溶量突然增大导致的, Ba淋溶增大主要由径流量增大所致, 与1939年和1963年的海河流域大洪水完全契合。A2沉积柱的0~10 cm段, Li/Ba维持在低值并小幅波动, 说明20世纪70年代之后源区的风化和海河流域的径流量都有小范围的变动, 导致Ba迁移量的变动。A6沉积柱对应Li/Ba的减小程度高于A2沉积柱, 说明Ba向渤海湾中央发生了一定程度的迁移。

无论是在A2还是A6沉积柱, 在0~12 cm段, Rb/Sr随着深度的降低有明显减小的趋势, 说明Sr的淋溶较强, 可能是因为对应的来源沉积物是在气温高且雨水丰沛有利于岩石风化条件下形成的, 这段时间对应20世纪70年代初至2008年, 是这一区域百年来气温升高并持续高温的时段。

根据柱状沉积物中Rb/Sr的变化可以反演来源河流流域内受气候制约的基岩化学风化率的变化过程。根据Rb、Sr含量垂直分布和Rb/Sr变化特点, 可将渤海湾沉积物源区的环境变化情况划分为三个阶段:

第I阶段, 36~14 cm(20世纪初至20世纪50年代末): Rb/Sr维持在0.6左右波动, 表明Sr的迁移量较高, 反映这一阶段化学风化作用较强, 海河径流量充裕。

第II阶段, 12~14 cm(20世纪60年代): Rb/Sr突然下降, Sr的迁移量有明显升高, 说明这一阶段径流量有明显的增大, 对应于1963年该区域的特大洪水事件, 径流量的大幅增长直接导致了Sr自陆地向海洋的迁移量增加。

第III阶段, 0~12 cm(20世纪70年代至21世纪初): Rb/Sr维持在低值并小幅波动, 说明之后源区的风化和海河流域的径流量有变动, 但都属于小幅度导致Sr迁移量的变动。且A6沉积柱对应Rb/Sr的减小程度高于A2沉积柱, 说明Sr向湾中央发生了一定程度的迁移。

3 结语

本文通过对渤海湾两根柱状沉积物中Li、Rb、Sr、Ba以及Li/Ba和Rb/Sr的系统研究, 阐明了百年来沉积物中Li、Rb、Sr、Ba的垂直变化特征, 发现

了在不同年代沉积物中Li/Ba和Rb/Sr的协同变化规律, 提出了沉积物Li/Ba和Rb/Sr作为近海区域性环境演变可能的指示作用, 获得的主要结论如下:

1) 沉积物中Li、Rb、Sr、Ba的垂直分布显示, 在0~20 cm间, Li、Rb在A2和A6柱中均有随深度增加而增加的趋势, 且在A2柱中的含量均低于其在A6柱的含量, 在20 cm以下含量变化较稳定。Sr和Ba在A2柱20~30 cm段的含量随着深度的增加而增加, 在0~20 cm段则是随着深度的增加而降低, 但其在0~20 cm段的增加趋势比20~30 cm段有所减弱, 且Sr和Ba在A2柱0~20 cm段的含量明显高于其在A6柱对应沉积层的含量。

2) 近百年来, 渤海湾沉积物A2和A6柱中Li/Ba和Rb/Sr垂直变化表现出惊人的协同变化特征, 无论是在近河口的A2还是在远离河口区域的A6柱其变化几乎完全一致。Li/Ba和Rb/Sr, 在近河口的A2柱中, 基本呈现随深度的增加而增加的趋势, 而在远离河口区域的A6柱中, 其结果是0~15 cm段(1963~2008年), 两个比值随深度的增加而增加, 15 cm以下(1900~1963年)则变化不大, 表明在海洋过程作用下, Li/Ba和Rb/Sr变化发生在45 a时间段内, 超过45 a, 至少他们的比值变化不大。

3) 沉积物中Li/Ba更多地反映了沉积物从河流进入海湾沉积过程中的变化, Rb/Sr反映来源沉积物的化学风化历史并指示来源区的气候环境变迁过程。A2沉积柱的20~22 cm(20世纪30年代)和10~12 cm(20世纪60年代), Li/Ba出现极小值, 与1939年和1963年的海河流域大洪水完全契合。在0~12 cm段, 两柱样Rb/Sr随着深度的降低有明显减小的趋势, 对应20世纪70年代初至2008年这一区域百年来气温升高并持续高温的时段。

参考文献:

- [1] 赵一阳, 郭明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1994: 28-49.
- [2] Huh Y, Chan L H, Zhang L B, et al. Lithium and its isotopes in major world rivers: Implications for weathering and the oceanic budget[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(12): 2039-2051.
- [3] Ingram B L, Sloan D. Strontium isotopic composition of estuarine sediments as paleosalinity-paleoclimate indicator[J]. Science, 1992, 255(5040): 68-72.
- [4] 宋金明, 张默, 李学刚, 等.胶州湾滨海湿地中的Li、Rb、Cs、Sr、Ba及碱蓬(*Suaeda salsa*)对其的“重力”

- 分馏”[J]. 海洋与湖沼, 2011, 42(5):670-675.
- [5] Zhang L B, Chan L H, Gieskes J M. Lithium isotope geochemistry of pore waters from Ocean Drilling Program Sites 918 and 919, Irminger Basin[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(14): 2437-2450.
- [6] Xu Yayan, Song Jinming , Duan Liqin, et al. Fraction characteristics of rare earth elements in the surface sediment of Bohai Bay, North China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184:7275-7292.
- [7] Dai J C, Song J M, Li X G, et al. Environmental changes reflected by sedimentary geochemistry in recent hundred years of Jiaozhou Bay, North China[J]. Environmental Pollution, 2007, 145(3): 656-667.
- [8] Kim G, Yang H S, Church T M. Geochemistry of alkaline earth elements (Mg, Ca, Sr, Ba) in the surface sediments of the Yellow Sea[J]. Chemical Geology , 1999, 153(1-4): 1-10.
- [9] 张俊, 孟宪伟, 夏鹏. 深海沉积物早期成岩过程中的 Ba 循环及其古海洋环境意义 [J]. 海洋科学进展, 2009, 27(2): 275-280.
- [10] 陈骏, 安芷生, 汪永进. 最近 800 ka 洛川黄土剖面中 Rb/Sr 分布和古季风变迁 [J]. 中国科学(D辑), 1998, 28(6): 498-504.

Geochemical covariation characteristics of Li/Ba and Rb/Sr and their environmental indication in recent hundred years of the Bohai Bay

SONG Jin-ming¹, XU Ya-yan², DUAN Li-qin¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China)

Received: Spe., 1, 2013

Key words: Li/Ba and Rb/Sr; environmental change indication; core sediments; the Bohai Bay

Abstract: Based on the researches on Li, Rb, Sr and Ba concentrations and Li/Ba and Rb/Sr in two sediment cores of the Bohai Bay, the vertical variations of Li, Rb, Sr and Ba concentrations in recent hundred years were studied, the covariation patterns of Li/Ba and Rb/Sr were found, and the environmental change indications of Li/Ba and Rb/Sr to the coastal waters were revealed in this paper. The results suggested that the Li and Rb concentrations increased with depth during 0~20 m in core A2 and A6, whereas the Sr and Ba concentrations decreased with depth. Surprisingly, the vertical distributions of Li/Ba and Rb/Sr displayed covariation characteristic in recent one hundred years, that was, Li/Ba and Rb/Sr increased with depth in core A2 near the Haihe Estuary whereas those in core A6 off the estuary increased with depth during 0~15 cm (corresponding to 1963~2008 years) and then remained stable below 15 cm (corresponding to 1900~1963 years). In conclusion, the changes of Li/Ba and Rb/Sr affected by marine processes mainly occurred in recent 45 years. Li/Ba mainly reflected the deposition process change of riverine sediments entering the Bohai Bay; however, Rb/Sr dominantly reflected the chemical weathering history of original sediments and indicated climate change of source region. In core A2, the minimum value of Li/Ba appeared in 20~22 cm (corresponding to 1930s) and 10~20 cm (corresponding to 1960s), according with the floods of the Haihe River in the years of 1939 and 1963. Rb/Sr decreased with depth during 0~12 cm in both cores, according with the temperature increase during early-1970s to 2008.

(本文编辑: 张培新)