

赵彬,姚鹏,杨作升,等.大河影响下的边缘海反风化作用[J].地球科学进展,2018,33(1):42-51. DOI:10.11867/j.issn.1001-8166.2018.01.0042.
[Zhao Bin, Yao Peng, Yang Zuosheng, et al. Reverse weathering in river-dominated marginal seas[J]. Advances in Earth Science, 2018, 33(1): 42-51. DOI: 10.11867/j.issn.1001-8166.2018.01.0042.]

大河影响下的边缘海反风化作用*

赵彬^{1,2},姚鹏^{1,3*},杨作升⁴,于志刚^{1,3}

(1.中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室,山东 青岛 266100;

2.中国海洋大学化学化工学院,山东 青岛 266100; 3.青岛海洋科学与技术国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室,山东 青岛 266071; 4.中国海洋大学海洋地球科学学院,山东 青岛 266100)

摘要:在河口与边缘海区域,大量陆源风化产物的输入和强烈的有机物再矿化作用加速了自生硅酸盐矿物和碳酸盐矿物的生成,这一过程与陆地风化作用相反,被称为反风化作用(Reverse weathering)。反风化作用所导致的自生矿物形成通常在短时间内完成,被认为是平衡大气二氧化碳含量,控制海洋中元素平衡的重要过程。反风化作用的研究方法主要分为直接观察法和化学检测法,前者主要用于自生矿物的结构和元素组成的分析,后者则用于自生铝硅酸盐矿物等定量的研究。反风化作用对海洋环境中碳、硅、常量离子(F^- , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等)和金属元素(Fe, Mn和Al等)等的循环具有重要影响,并促使它们在海洋沉积物中长久埋藏。富含金属氧化物的风化产物的输入,大量易降解有机物和生物硅的沉降,强烈的再矿化作用和次氧/厌氧的成岩条件使得河口与边缘海区域成为反风化作用发生的主要场所。

关键词:边缘海;反风化作用;自生矿物形成;铝硅酸盐矿物;碳酸盐矿物

中图分类号:P734 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-8166(2018)01-0042-10

1 引言

海洋沉积物中的早期成岩作用包含一系列化学、物理和生物过程,这些过程能够改变上层沉积物中有机物的含量和组成,并向间隙水释放营养盐、金属离子、 H_2S 和二氧化碳(CO_2)等氧化还原产物,促使新的矿物生成^[1]。自生矿物的形成是海洋早期成岩过程中的重要阶段,尤其是自生黏土矿物(铝硅酸盐矿物)的形成。由于其在形成过程中能够释放 CO_2 ,并结合多种海洋环境中的重要元素,因而对全球碳循环及其他元素循环均具有重要影响^[2]。对于碳酸盐矿物,由于其相对快速的风化和沉积,在

长时间尺度上($>10^6$ 年)对大气 CO_2 的影响较小;然而,在短时间尺度上($10^2\sim 10^5$ 年),尤其是在近几百年来人类活动输送大量 CO_2 进入大气的背景下,碳酸盐矿物的风化与沉积对于气候变化的影响也不可忽视^[3-5]。研究表明,海洋自生矿物的形成受到物质来源、沉积速率、氧化还原条件和底层水温等多种因素的影响^[6,7]。在沉积速率较低的开阔大洋中,自生矿物的形成通常需要经历千年甚至万年^[6,8]。然而,在沉积速率较高的陆缘海的早期成岩过程中,大量陆源风化产物的输入和强烈的有机物再矿化作用加速了这一过程,使沉积物中的多种元素快速地通过化学反应结合到一起重新形成新的自生矿物,这一过程与

收稿日期:2017-07-18;修回日期:2017-12-13.

* 基金项目:国家自然科学基金面上项目“长江口—东海内陆架沉积有机碳的再矿化作用研究”(编号:41676063);国家自然科学基金重点国际(地区)合作研究项目“长江口及邻近海域沉积有机碳的保存机制研究”(编号:41620104001)资助.

作者简介:赵彬(1988-),男,山东青岛人,博士研究生,主要从事海洋有机生物地球化学研究.E-mail: zhaobin1988@hotmail.com

* 通信作者:姚鹏(1977-),男,山东菏泽人,教授,主要从事海洋有机地球化学和生物地球化学研究.E-mail: yaopeng@ouc.edu.cn

陆地上的矿物风化作用恰好相反,因此被称为反风化作用(Reverse weathering)^[6]。

反风化理论在 20 世纪 60 年代就已经提出,随着近年来对有机碳在河口与边缘海中再矿化作用研究的逐步深入,反风化作用越来越受到人们的重视^[6,7,9~12]。前人的研究大多集中于铝硅酸盐矿物的反风化过程,而对于碳酸盐矿物,由于其在河口与边缘海的生产量只占海洋中总生产量的小部分(约 11%)^[13],所以河口与边缘海自生碳酸盐矿物的形成过程长期被忽略。然而,近期的研究表明,在河口与边缘海区域的移动泥带,沉积物中存在快速的自生碳酸盐矿物的形成,碳酸盐矿物的反风化作用同样也很重要^[11,12,14~16]。另外,全球河流每年都会携带大量元素(如 K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, F, Li 和 Si 等)进入海洋,同时沉积有机碳的降解过程会产生大量 HCO_3^- ,反风化作用有效地将这些元素沉积,并调节了海水的酸碱平衡,使海水的元素组成在长时间尺度下保持稳定^[17,18]。近年来的研究发现,在温带、亚热带和热带河口,尤其是河口移动泥带,强烈的有机碳再矿化过程可能加速了反风化作用的发生,一方面促进了碳酸盐矿物的生成,另一方面在生成铝硅酸盐黏土矿物的过程中有效地结合了 F, K 和 Si 等元素,促进了它们在海洋环境中的埋藏^[7,19~23]。但是,目前对于反风化作用的相关定量研究并不多见,对于温带和亚热带河口反风化作用的特性(如

速率、过程和机制的时空变化及影响因素)及其对元素循环的影响还不清楚。本文针对海洋环境中硅酸盐和碳酸盐反风化作用的机理和研究方法进行了总结和分析,以期更好地理解反风化作用对全球元素地球化学循环的影响。

2 反风化作用机理及其影响因素

早在 50 多年前, Mackenzie 等^[17]发现河流会携带大量风化产物进入海洋,但海洋中这些元素的浓度和海水酸碱度却能保持长时间的稳定,因此推断出海洋环境中存在这些元素的去除过程,并根据海水中的元素质量守恒首次发现了反风化作用的存在。海洋环境中的反风化作用是指经陆地风化作用而分解形成的各种离子或简单矿物成分在输送到海洋之后重新结合,形成新的自生矿物的过程^[17]。以硅酸盐反风化作用为例,河流带来的无定型铝硅酸盐与碱性阳离子、 HCO_3^- 和溶解二氧化硅(SiO_2)反应生成富含阳离子的铝硅酸盐矿物,同时释放 CO_2 进入大气^[17]。由于碱性阳离子、 HCO_3^- 和溶解 SiO_2 等是硅酸盐风化的重要产物,它们与硅酸盐矿物颗粒重新合成新的铝硅酸盐矿物的过程,与硅酸盐风化作用正好相反(图 1)^[18,24]。对于碳酸盐反风化作用来说,快速的海洋碳酸盐矿物沉积过程,同样结合了多种碱性阳离子,如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 等,并同时释放 CO_2 ^[4,14](图 1)。

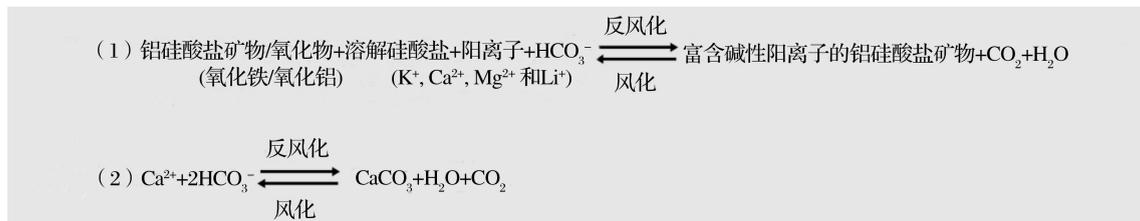


图 1 硅酸盐和碳酸盐风化和反风化作用反应机理^[4,18]

Fig.1 The mechanisms of reverse weathering and weathering of silicate and carbonate minerals^[4,18]

图中碳酸盐矿物以 CaCO_3 为例

Taking CaCO_3 as an example for carbonate minerals in the figure

与大多数自生矿物的形成一致,物质供给、温度和氧化还原条件等是反风化作用的主要影响因素^[6,7]。其中,氧化物/铝硅酸盐矿物、溶解硅酸盐、碱性阳离子和 HCO_3^- 等物质的供给尤为重要^[4,6]。研究表明,反风化作用主要发生在河口和边缘海的环境。由于河流水体富含阳离子、 SiO_2 和氧化铝,这些元素的输入为反风化作用提供了反应原料;并且,河口移动泥区有机碳强烈的再矿化作用释放了

大量金属离子(如铁、锰和铝)、硅酸盐和碳酸氢根,为反风化作用提供了底物,促进了反风化作用的发生,其自生矿物形成时间通常在几十年甚至几年或更短的时间^[6,19~21,25]。因此,快速的反风化作用使河流入海元素重新结合到固体矿物中,是其重要归宿,并保持了海水中元素含量的长时间平衡,而其消耗作为弱酸的碳酸氢根(生成 CO_2) 还有效调节了海水中的酸碱度,维持了海水 pH 的长期稳定。

3 反风化作用的研究方法

海洋环境中自生矿物在沉积物中所占的比例很小,很难检测出其在沉积物中的含量,因此通常运用一些间接方法来证明反风化作用的发生,这些方法主要包括直接观察法和化学检测法 2 类。

3.1 直接观察法

直接观察法是研究反风化作用的重要手段,该方法通常是运用显微镜、扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和透射电镜(Transmission Electron Microscope, TEM)观察不同化合物在反风化作用中的变化。例如,Michalopoulos 等^[6]将不同材料的颗粒,如石英颗粒、玻璃颗粒(用以模仿硅藻细胞壁)和带有氧化铁(FeOOH)涂层的石英颗粒附着在丙烯酸板上,并将其插入装有亚马逊三角洲沉积物的小瓶中,在厌氧和常温条件下进行了沉积物培养实验(12~36 个月),发现石英颗粒的缝隙生成了富含阳离子的铝硅酸盐矿物,表层的氧化铁涂层转化成含铝硅铁的混合物,玻璃颗粒则发生了明显的溶解,这些结果表明陆源风化的颗粒会与二价铁、溶解硅和阳离子快速生成新的矿物。Michalopoulos 等^[26]之后又运用相似的方法,将带有硅藻的聚碳酸酯片插入到沉积物中,观察了硅藻细胞的成岩转化过程。进一步地,Michalopoulos 等^[7]通过显微镜对亚马逊三角洲上层沉积物(0~80 cm)中新鲜的硅藻细胞和被自生矿物改变的硅藻细胞分别进行计数,将沉积物中改变的硅藻细胞数和总硅藻细胞数之比定义为硅藻细胞改变指数 AI(Alteration Index),以此来评价反风化作用的强度,结果表明在某些富含硫酸铁的深层沉积物中,AI 值可达 1,表明几乎所有的硅藻细胞都发生了成岩改变,证明了亚马逊沉积物中强烈的反风化作用。

相同的方法也被应用于自生碳酸盐矿物生成的研究中,通过能量色散 X 射线光谱(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)和 TEM 等技术可以直接观察不同种类的自生碳酸盐矿物的生成。如 Wang 等^[27]通过 SEM 观察了长江口存在明显的自生方解石和白云石的生成。直接观察的结果与 X 射线衍射技术相结合,还可以估算不同种类碳酸盐矿物的质量分数。例如,杨克红等^[28]通过 X 射线衍射技术研究了南海甲烷渗漏区自生碳酸盐的种类,发现该区域沉积物中存在晶形完好的自生高镁方解石和文石矿物,这些矿物都是典型的冷泉自生碳酸盐,表明该海域的自生碳酸盐矿物的形成受甲烷

渗漏作用影响很大。不过,直接观察法主要用于定性研究,只能得到反风化作用的强度和自生矿物的结构特征及元素组成,自生矿物的定量分析还需要结合化学检测法进行。

3.2 化学检测法

化学检测法是研究反风化作用最常用的手段。由于反风化作用发生时结合大量的常量离子、金属离子和硅酸盐等,所以沉积物间隙水中溶质随深度或培养时间变化明显,不仅能够定性地有效检测出反风化作用的信号,还可以定量地计算反风化作用对不同元素的消耗速率。常量离子的间隙水剖面受到底层水盐度的影响,所以最常用的定性方法是以常量离子与 Cl^- 的比值,或者不同元素之间的比值(如 K^+/F^- 和 K/Si)来去除盐度的影响。如 Zhao 等^[12]通过测定长江口沉积物间隙水中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 随深度不断减少,发现了该区域沉积物中存在显著的自生碳酸盐的生成,而 K^+/Cl^- 的减少则暗示了铝硅酸盐矿物的生成。

对于定量的研究,由于间隙水剖面还受到诸如溶质扩散、平流输运和生物扰动等多种输运和扰动过程影响^[29],因此通常借助早期成岩模型去除传输过程对溶质剖面的扰动,或者利用稳态沉积物培养的方法准确地计算不同元素的消耗速率。例如,对亚马逊河口的研究表明,沉积物间隙水中 F^- 和 K^+ 的扩散通量之比与 EDS-TEM 的结果一致,表明类似铝硅酸盐矿物的形成^[6,19]。长江口的沉积物培养实验的结果显示,伴随着间隙水中溶解无机碳(Dissolved Inorganic Carbon, DIC)含量随着培养时间的延长而增加, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 存在显著的降低,表明有机碳的降解加快了自生碳酸盐的形成^[11]。根据不同元素的消耗速率还可以推测不同区域反风化作用所形成矿物的化学式,如 Mackin 等^[21]分析了长江口和邻近东海陆架表层沉积物间隙水中溶解 Al-Si-H⁺ 的关系,根据不同离子间的比例,推测出长江口反风化作用生成的自生铝硅酸盐矿物的平均组成为 $\text{EX}_{0.91}\text{Mg}_{0.77}\text{Al}_{5.0}\text{Si}_{2.7}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (EX 指可交换的阳离子)。值得注意的是,间隙水中元素随深度和培养时间的变化虽然可以对自生矿物进行定量的研究,但元素浓度通常受到吸附作用的影响或者与其他矿物结合生成新的矿物,如 Mg^{2+} 可以与碳酸钙反应生成白云石^[11], K^+ 可以被高电荷的伊利石或蒙脱石固定^[30],这些都不是反风化作用。因此,在利用间隙水溶质剖面探讨反风化作用时,需要根据不同区域的矿物种类特征以及不同元素间化学计量关系等

(如之前提到的 K^+/F^- 和 K/Si), 通过仔细地分析和计算, 排除这些因素的影响^[7]。

活性硅的早期成岩改造是硅酸盐反风化作用的重要指示。如图2所示, 生物硅向铝硅酸盐矿物的转化主要分为3个过程, 最初细胞膜之间存在明显的孔洞结构, 细胞膜也较完整; 之后自生铝硅酸盐矿物逐步填充了孔洞并且替代了部分的细胞膜; 最后大部分的细胞膜被自生矿物所替代, 孔洞结构也完全被自生矿物所填满(图2)^[26]。在传统生物硅提取方法中, 早期成岩改造后的生物硅并没有被提取, 因此严重地低估了硅在沉积物中的埋藏^[7]。Micha-

lopoulos 等^[7]结合前人的方法, 用 0.1 mol/L 的盐酸(弱酸提取)和 0.1 mol/L 的碳酸钠(弱碱提取)对亚马逊三角洲沉积物的活性硅(生物硅+早期成岩改造的生物硅)进行了连续提取, 并定义了生物硅早期成岩指数: $(TR_{Si} - B_{Si})/TR_{Si}$ 。式中 TR_{Si} 代表沉积物在弱酸和弱碱的连续提取下的活性硅总值; B_{Si} 为弱碱单独提取的值, 只代表生物硅的含量。结果表明, 亚马逊河口沉积物中生物硅早期成岩指数为 0.31, 硅藻细胞改变指数为 0.90, 证明了反风化作用有效地增强了活性硅的埋藏, 从而影响了硅在近岸环境中的地球化学循环^[7]。

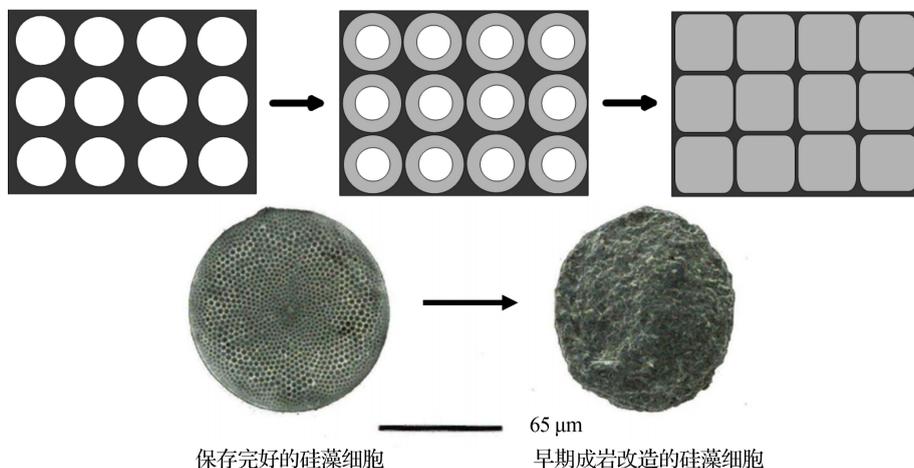


图2 生物硅向自生铝硅酸盐矿物转化不同阶段的示意图(据参考文献[26]修改)

Fig.2 Interpretive schematic diagram that different stages of biogenic silica alteration process (modified after reference[26])

近年来, 同位素分析的应用丰富了反风化研究的手段。 ^{32}Si 进入海洋后绝大部分被硅藻等浮游植物吸收, 并逐步转化为硅质介壳, 少量的 ^{32}Si 会随着硅质介壳的溶解进入到水体中, 而大量的 ^{32}Si 能够以生物硅的形式进入到沉积物中, 并且伴随着生物硅的矿化过程进入到自生黏土矿物中^[20,31,32]。 ^{32}Si 的丰度不会因生物硅的早期成岩改造而造成损失, 通过计算可以同时得到生物硅和经历早期成岩改造后的生物硅的含量, 因此运用 ^{32}Si 的丰度研究海洋环境中活性硅的保存更加准确。Rahman 等^[20]对亚马逊三角洲沉积物研究后发现, 以 ^{32}Si 的丰度计算出的早期成岩改造的生物硅含量为 $933 \mu\text{mol Si/g}$, 远高于弱酸弱碱提取法的结果(约 $300 \mu\text{mol Si/g}$), 进一步证明了反风化作用对活性硅埋藏的重要性。对于自生碳酸盐矿物的同位素示踪, 现阶段的研究大多集中于深海和生物壳体, 如深海冷泉区甲烷成因的自生碳酸盐矿物的 $\delta^{13}C$ 值较亏损, 大多介于

$-70\text{‰} \sim 20\text{‰}$, 而 $\delta^{18}O$ 值则较富集, 通常为正值, 因此可以指示深海冷泉自生碳酸盐矿物的形成^[33,34]。由于沉积物中自生碳酸盐矿物在近岸的生产量只占海洋中总生产量的小部分, 所以对于河口与边缘海区域由强烈的有机碳再矿化作用引起的自生碳酸盐矿物的研究长期被忽略^[13], 其碳、氧同位素的分馏机制还不清楚, 亟待进一步的探索。

4 反风化作用对海洋环境中元素循环的影响

反风化作用对海洋环境中 C、Si、常量离子 (K^+ , Mg^{2+} , Li^+ 和 F^-)、金属元素 (Fe 和 Al) 的循环具有重要影响, 促使它们在海洋沉积物中长久埋藏。

4.1 碳

反风化作用对全球碳循环和平衡海水酸碱度具有重要意义^[6,18]。陆地岩石的风化作用会吸收大量

大气 CO_2 , 并将其转化为 HCO_3^- 随河流进入海洋, 海洋中, 作为弱酸的 HCO_3^- 的积累会导致海水 pH 降低, 而反风化作用的发现表明, 该过程消耗了 HCO_3^- , 这解释了海水长期保持酸碱平衡的原因^[17,18]。海洋沉积物中存在多种形式的碳转化, 当河流输入和初级生产所产生的有机碳进入沉积物后会通过一系列化学和生物降解过程转化为无机碳, 这些产生的无机碳一部分会通过扩散或者生物/物理扰动进入到上层水体^[12,15], 而另一部分则会与 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 等离子生成铝硅酸盐矿物和碳酸盐矿物埋藏在沉积物中^[11,12,15]。在河口及边缘海, 大量活性有机碳的沉降造成了次氧或厌氧的早期成岩环境, 并且移动泥的存在也加强了有机碳的再矿化作用, 这些条件都加速了沉积物中的碳循环, 同时促进了碳酸盐矿物和铝硅酸盐矿物的生成^[6,7,9,12]。例如, 在长江口泥质区开展的沉积物再

矿化培养的结果表明, 表层间隙水 DIC 浓度随时间不断增加, 而深层的间隙水中 DIC 浓度则随时间变化逐渐降低, 同时伴随着 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 也逐渐减少, 这表明自生碳酸盐矿物的形成(方解石或白云石); 而 Mg^{2+} 和 K^+ 的消耗速率显著高于 Ca^{2+} 的消耗速率, 这也证明了该区域同样存在快速的自生铝硅酸盐矿物的生成(图 3)^[11]。长江口沉积物厌氧培养的结果表明 Ca^{2+} 的消耗速率为 $-7.1 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 这与 DIC 的产生速率相近 ($9.1 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)^[11], 假设总沉积有机碳的降解速率为 DIC 产生速率与 Ca^{2+} 的消耗速率之和 ($16.2 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$), 河口及边缘海大约有 25% 的自生碳酸盐矿物会溶解再次进入到水体(以 Ca^{2+} 的消耗速率计算, 约 $1.8 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)^[13], 也就是说保存下来的约占 75%, 那么, 总的来说, 再矿化作用产生的 DIC 中有超过 30% ($7.1 \times 75\% / 16.2 \approx 33\%$) 会以碳酸盐的形式保存

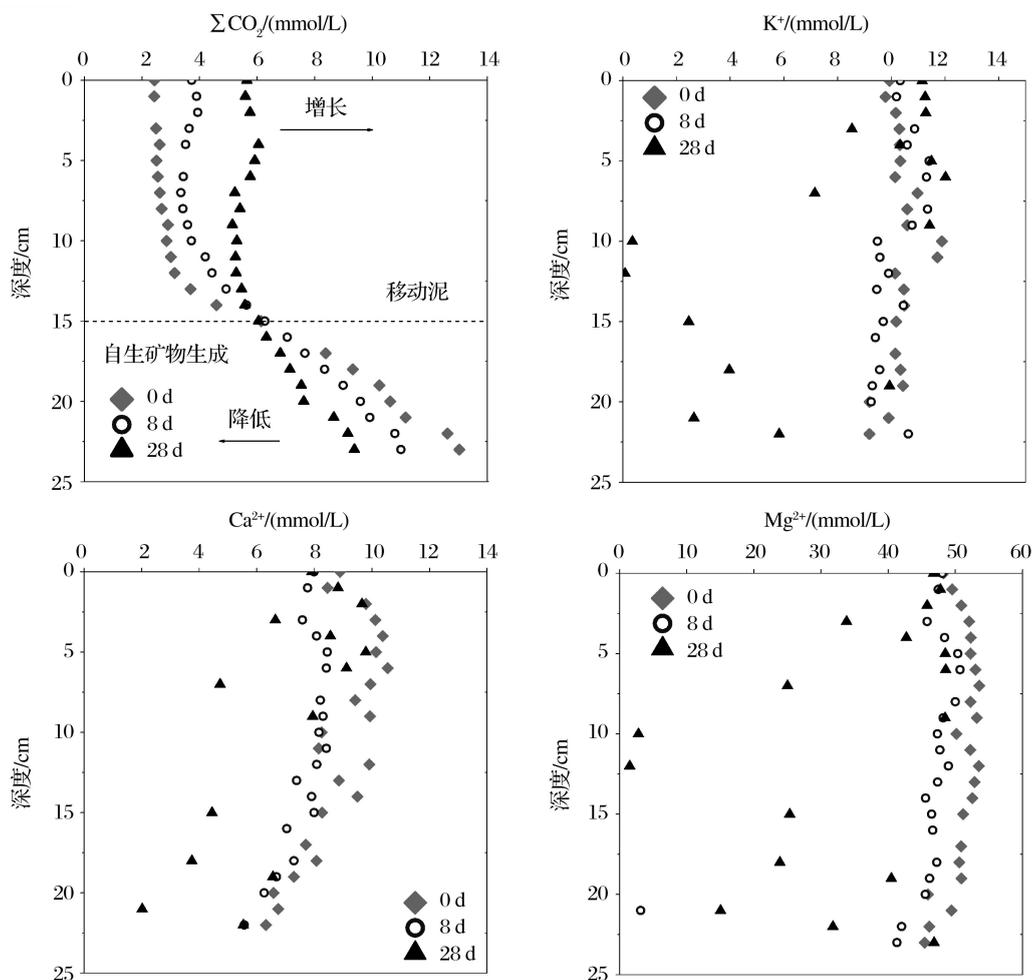


图 3 长江口泥质区沉积物时间序列厌氧培养过程中间隙水溶质的变化(据参考文献[11]修改)

Fig.3 The change of pore-water solutes with time in sediments of anoxic incubation experiments (modified after reference[11])

在沉积物中。因此,反风化作用与有机碳的再矿化作用具有密切联系,是沉积物中碳循环的重要组成部分。

4.2 硅

海洋硅藻能够吸收河流输送的硅酸盐并将其转化为生物硅,少部分的生物硅会在沉降过程中溶解,重新生成硅酸盐进入到水体中,而大部分则会进入到沉积物中^[35]。反风化作用在生成新的铝硅酸盐矿物时,会结合大量硅酸盐,而这些硅酸盐主要来自于沉积物中生物硅的溶解^[6,17,36]。在早期成岩过程中,生物硅可以快速转化为铝硅酸盐矿物,这种生物硅的快速转化反应控制着沉积物中溶解硅的浓度和通量;并且,由于河流会带来大量富含铁和铝元素的风化岩石碎屑,足以支持反风化作用的发生,所以生物硅的溶解成为自生铝硅酸盐矿物形成的主要控制因素^[6,20]。据估算,在亚马逊河口约有 22% 的生物硅是通过反风化作用保存下来,如果将这一比例应

用于其他热带河口,由于热带河口贡献了全球河流入海硅总量的 74%,那么在全球尺度上热带河口埋藏的硅占河流入海总量的 15%^[7]。从目前的结果来看,反风化作用有效地吸收了陆地来源的硅酸盐,极大地限制了陆地硅酸盐向大洋的输送,是影响生物硅在海洋中保存的重要因素。据估算,在全球范围内,有 $4.5 \times 10^{12} \sim 4.9 \times 10^{12}$ Tmol/a 的 Si 通过反风化作用埋藏在近岸沉积物中,因此被称为“硅失汇”(The Missing Silica Sink)^[32]。近期的研究显示,在亚热带河口—长江河口和密西西比河口生物硅早期成岩指数为 0.4 左右,与亚马逊河口的结果(0.31)相近,表明在这些区域沉积物中生物硅同样经历了早期成岩作用的改造^[22,37]。由于这些亚热带河口每年同样会输送与热带河口相同量级的硅酸盐入海(表 1),并发生快速的反风化作用,因此现阶段的分析也可能严重低估了活性硅在温带、亚热带河口的埋藏,亟待深入研究。

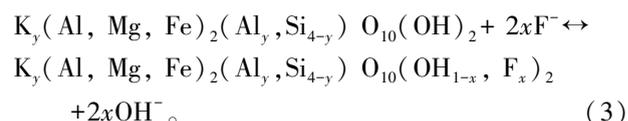
表 1 不同河口活性硅的埋藏通量和生物硅早期成岩指数

Table 1 The burial fluxes and diagenetic alteration ratios of reactive silica in different estuarine regions

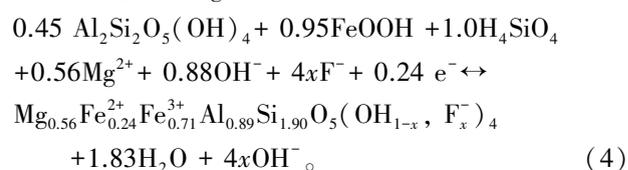
| 区域 | 河流输入硅酸盐通量/(mol Si/a) | 活性硅埋藏通量/(mol Si/a) | 生物硅早期成岩指数 | 参考文献 |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------|---------|
| 亚马逊三角洲 | 7.67×10^{11} | 1.70×10^{11} | 0.31 | [7] |
| 密西西比河口三角洲 | 1.06×10^{11} | 1.45×10^{10} | 0.40 | [22,38] |
| 长江口及东海内陆架 | 7.29×10^{11} | 2.66×10^{11} | 0.42 | [37,39] |

4.3 常量离子

铝硅酸盐矿物和碳酸盐矿物的形成会吸收大量常量离子,所以反风化作用是海洋环境中重要的离子消耗机制^[6,17]。在亚马逊河口、长江口、卡内奥赫湾和鄂霍次克海等陆海交界区域的研究表明,沉积物间隙水中 F^- , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子浓度随深度显著减少^[19,21,36]。对于硅酸盐的反风化作用,其过程对常量离子的吸收大致可分为 2 类,一类是与铝硅酸盐矿物原组分的交换,如 F^- 替换伊利石中的 OH^- ^[25]:



另一类是黏土碎屑的转化和重组,如高岭石碎屑转化成带有 Mg-Fe-Al 层的硅酸盐矿物^[40]:



在上述 2 个公式中,根据不同的矿物类型,通常 $y < 1$, x 在 0.25~0.5 之间^[19,25]。对于碳酸盐的反风化作用,一方面 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会直接与无机碳生成方解石或高镁方解石;另一方面,方解石还可以与间隙水中 Mg^{2+} 进一步反应生成白云石^[11,41]。由于强烈的反风化作用,河流输送的离子大都在河口及三角洲区域埋藏。例如,在巴布亚湾的研究显示, Li^+ 的吸收扩散通量占当地河流入海总量的 60%^[6,7]。在亚马逊三角洲的研究表明,通过反风化作用每年 K^+ 的埋藏通量为 1.24×10^{11} mol,占亚马逊河入海总量的 84% (1.48×10^{11} mol),占全球河流 K^+ 入海总量的 10%^[6,42];每年 F^- 离子的埋藏通量为 0.34×10^{10} mol,假设把亚马逊三角洲的埋藏比例应用于所有的热带河口,那么 F^- 通过反风化作用在热带河口的埋藏量占海洋环境中总埋藏量的接近 40%^[19]。因此,反风化作用对保持海水中离子浓度的平衡与稳定具有重要作用,自生铝硅酸盐矿物是这些离子在海洋环境中的重要归宿。

4.4 金属元素

铝硅酸盐矿物的沉积常伴随着金属元素的吸

收,生物硅在早期成岩改造过程中也会在其细胞膜表面生成富含 Fe 和 Al 的矿物表面,之后再逐步转化为铝硅酸盐矿物(图 2),而碳酸盐矿物生成时可以直接结合间隙水中的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} ,生成菱铁矿和菱锰矿,因此反风化作用对金属元素在河口与边缘海的循环也具有重要影响^[7,15,26]。Mackin 等^[21]的沉积物培养实验表明,间隙水中溶解态铝处于过饱和状态,并且能够与 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和阳离子(Na^+ , Mg^{2+} 和 K^+ 等)快速生成自生铝硅酸盐矿物,证明了在自生矿物形成的过程中会吸收大量溶解态铝。反风化作用在生成自生矿物时还可以结合二价铁,是海洋沉积物中高活性铁的重要保存手段^[14~16]。Zhu 等^[16]检测了东海内陆架沉积物中不同形态二价铁的含量,结果显示,碳酸铁和硫化铁只占了早期成岩二价铁总量的 45%~79%,这表明存在大量的二价铁参与到硅酸盐的反风化作用中,形成了富铁的硅酸盐矿物。河口及三角洲会接收大量来自陆源的富含铁、锰和铝氧化物的风化产物,一方面,这些风化产物本身即可以与其他离子结合生成新的铝硅酸盐矿物;另一方面,河口移动泥的存在加强了这些金属氧化物的还原作用,使更多的铁和锰进入到间隙水中,与有机碳降解生成的无机碳生成碳酸盐矿物。

5 长江口反风化作用研究进展

大河影响下的陆架边缘海(River-dominated Ocean Margins, RiOMars)一直被认为是存在反风化作用的重要区域,一般具有以下特征:河流输送丰富的活性金属氧化物,有大量活性有机质的输入和较高的再矿化速率,存在大量生物硅的沉降以及碱金属和碱土金属等离子体的持续供给,次氧化或厌氧的

成岩条件等^[9,10,43~45]。因此,RiOMars 是反风化作用研究的重要区域(图 4)。

我国长江口及邻近陆架是典型的 RiOMars 系统,大量陆源风化碎屑的输入提供了富含铁和铝的氧化物^[16];长江口及东海内陆架频繁发生藻华,并且硅藻是其中的主要藻类^[46],从而产生了大量易降解的海源有机质和生物硅的沉降^[46];强烈的有机碳再矿化作用提供了足够的 HCO_3^- (图 4)^[11,12];随季节变化的水动力条件形成了由长江口至浙闽沿岸的移动泥带,其较强的物理扰动增强了金属元素在沉积物中的循环效率^[11,12,47],以上这些因素都为反风化作用的发生提供了有利条件。现有的研究证据也表明了长江口反风化作用的存在。例如,早期 SEM 的结果表明,长江口存在明显的自生方解石、白云石和类似海绿石的富铁自生黏土矿物,它们在河口和陆架沉积物中含量较高,在不同区域这种自生矿物的结构存在显著差异^[30,48]。最近的研究显示,长江口沉积物间隙水的中常量离子(K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+})随着溶解无机碳的增加而减少,这表明强烈的再矿化作用可能加速了反风化作用的发生^[11,12]。另外,依据现有文献中的数据,长江口活性硅的埋藏比例可以被估算出来。长江口表层沉积物中的活性硅的平均含量为 $112 \mu\text{mol Si/g}$ ^[46],沉积物的埋藏速率为 $0.99 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ^[49],长江口及东海内陆架的面积约为 $2.4 \times 10^{11} \text{ m}^2$,那么该区域河口活性硅埋藏通量达 $2.66 \times 10^7 \text{ mol Si/a}$,占长江输送硅酸盐通量的 37%(表 1),如果再与早期成岩指数(0.42)相乘,那么长江口通过反风化作用去除的硅酸盐与亚马逊三角洲的量级相同。尽管以上只是粗略的估计,但是仍能反映出反风化作用对长江口活性硅埋藏的重要性。

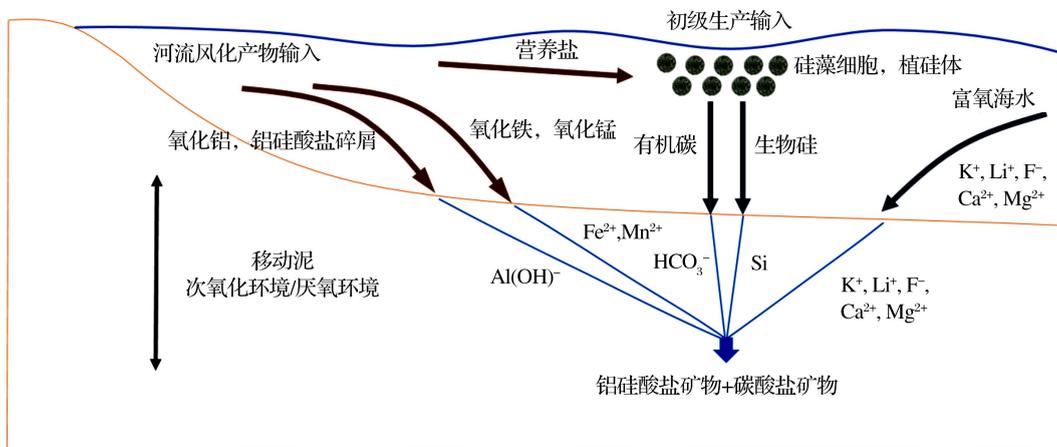


图 4 大河影响下的边缘海反风化作用示意图

Fig.4 Interpretive schematic diagram of reverse weathering in RiOMars

6 总结与展望

总的来说,反风化作用相较于开阔大洋自生矿物的形成,通常在短时间内完成。反风化作用的研究方法可分为直接观察法和化学分析法,前者主要用于自生铝硅酸盐矿物和碳酸盐矿物的结构和元素组成分析,后者则用于自生矿物定量的研究。反风化作用对多种元素的地球化学循环过程具有重要影响,自生铝硅酸盐矿物和碳酸盐矿物是生物硅、常量离子(F^- , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+})和金属元素(Fe , Mn 和 Al)在海洋环境中的重要归宿,并有效地将 HCO_3^- 转化为 CO_2 ,维持海水酸碱平衡。

目前对热带河口反风化作用的机制已经有所了解,但研究主要聚焦于亚马逊河口,针对温带、亚热带河口的反风化作用的研究还很少见。与热带河口相比,亚热带和温带河流受陆地风化作用影响较大、河流输送的陆源有机碳年龄较老、水动力条件季节变化明显、人类活动所引起的赤潮和低氧现象更加频繁,这些因素可能使亚热带和温带河口具有不同的反风化作用特征^[10-12,50-52]。尽管初步的研究结果表明这些河口也存在显著的反风化作用^[10-12,21,37],但对于温带、亚热带河口反风化作用对全球不同元素的地球化学循环的影响还不清楚,许多问题亟待解决。例如,控制亚热带、温带河口控制反风化作用的主导因素是什么?亚热带、温带河口通过反风化作用生成的自生矿物特征是什么?是否与热带河口有所区别?人类活动是如何影响河口的反风化作用?河口移动泥带具有频繁的物理和生物扰动,对反风化作用有何影响?自生铝硅酸盐矿物与自生碳酸盐矿物在有机碳再矿化过程中是如何竞争和共存的?这些问题都是今后需要深入研究的重点,也是深入理解不同元素在海洋环境中循环与平衡的关键。

参考文献 (References):

[1] Berner R A. Early Diagenesis: A Theoretical Approach[M]. New Jersey: Princeton University Press, 1980.

[2] Church T M. Marine chemistry in the coastal environment: Principles, perspective and prospectus[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2016, 22(4): 1-15.

[3] Martin J B. Carbonate minerals in the global carbon cycle[J]. *Chemical Geology*, 2017, 449: 58-72.

[4] Liu Zaihua, Dreybrodt W, Liu Huan. Atmospheric CO_2 , sink: Silicate weathering or carbonate weathering? [J]. *Quaternary Sciences*, 2011, 31(3): 426-430. [刘再华, Dreybrodt W, 刘涓. 大

气 CO_2 汇: 硅酸盐风化还是碳酸盐风化的贡献? [J]. 第四纪研究, 2011, 31(3): 426-430.]

[5] Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO_2 budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms[J]. *Earth Science Reviews*, 2010, 99(3/4): 162-172.

[6] Michalopoulos P, Aller R C. Rapid clay mineral formation of Amazon delta sediments: Reverse weathering and oceanic elemental cycles[J]. *Science*, 1995, 270(5 236): 614-617.

[7] Michalopoulos P, Aller R C. Early diagenesis of biogenic silica in the Amazon delta: Alteration, authigenic clay formation, and storage[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(5): 1 061-1 085.

[8] Higgins J A, Schrag D P. Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(17): 5 039-5 053.

[9] Yao Peng, Yu Zhigang, Guo Zhigang. Research progress in transport, burial and remineralization of organic carbon at large river dominated ocean margins[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2013, 33(1): 153-160. [姚鹏, 于志刚, 郭志刚. 大河影响下的边缘海沉积有机碳运输与埋藏及再矿化研究进展[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2013, 33(1): 153-160.]

[10] Yao Peng, Guo Zhigang, Yu Zhigang. Research process in transport, burial and remineralization of organic carbon at large river dominated ocean margins[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, 36(2): 23-32. [姚鹏, 郭志刚, 于志刚. 大河影响下的陆架边缘海沉积有机碳的再矿化作用[J]. 海洋学报, 2014, 36(2): 23-32.]

[11] Yao P, Zhao B, Bianchi T S, et al. Remineralization of sedimentary organic carbon in mud deposits of the Changjiang Estuary and adjacent shelf: Implications for carbon preservation and authigenic mineral formation[J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 91: 1-11.

[12] Zhao B, Yao P, Bianchi T S, et al. Early diagenesis and authigenic mineral formation in mobile muds of the Changjiang Estuary and adjacent shelf[J]. *Journal of Marine Systems*, 2017, 172: 64-74.

[13] Milliman J D. Production and accumulation of calcium carbonate in the ocean: Budget of a non-steady state[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1993, 7(4): 927-957.

[14] Aller R C, Hannides A, Heilbrun C, et al. Coupling of early diagenetic processes and sedimentary dynamics in tropical shelf environments: The Gulf of Papua deltaic complex[J]. *Continental Shelf Research*, 2004, 24(19): 2 455-2 486.

[15] Aller R C, Heilbrun C, Panzeca C, et al. Coupling between sedimentary dynamics, early diagenetic processes, and biogeochemical cycling in the Amazon-Guianas mobile mud belt: Coastal French Guiana[J]. *Marine Geology*, 2004, 208(2/4): 331-360.

[16] Zhu M X, Chen K K, Yang G P, et al. Sulfur and iron diagenesis in temperate unsteady sediments of the East China Sea inner shelf and a comparison with tropical Mobile Mud Belts (MMBs) [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2016, 121(11): 2 811-2 828.

- [17] Mackenzie F T, Garrels R M. Chemical mass balance between rivers and oceans[J]. *American Journal of Science*, 1966, 264(7): 507-525.
- [18] Mackenzie F T, Kump L R. Reverse weathering, clay mineral formation, and oceanic element cycles[J]. *Science*, 1995, 270(5 236): 586-587.
- [19] Rude P D, Aller R C. Fluorine uptake by amazon continental shelf sediment and its impact on the global fluorine cycle[J]. *Continental Shelf Research*, 1994, 14(7/8): 883-907.
- [20] Rahman S, Aller R C, Cochran J K. Cosmogenic ^{32}Si as a tracer of biogenic silica burial and diagenesis: Major deltaic sinks in the silica cycle[J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(13): 7 124-7 132.
- [21] Mackin J E, Aller R C. Dissolved Al in sediments and waters of the East China Sea: Implications for authigenic mineral formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(2): 281-297.
- [22] Presti M, Michalopoulos P. Estimating the contribution of the authigenic mineral component to the long-term reactive silica accumulation on the western shelf of the Mississippi River Delta[J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28(6): 823-838.
- [23] Aller J Y, Aller R C, Kemp P F, et al. Madrid Fluidized muds: A novel setting for the generation of biosphere diversity through geologic time[J]. *Geobiology*, 2010, 8: 169-178.
- [24] Zhang Qianzhu, Tao Zhen, Gao Quanzhou, et al. A review of the biogeochemical cycles of dissolved silicon in rivers[J]. *Advances in Earth Science*, 2015, 30(1): 50-59. [张乾柱, 陶贞, 高全洲, 等. 河流溶解硅的生物地球化学循环研究综述[J]. 地球科学进展, 2015, 30(1): 50-59.]
- [25] Mackin J E, Aller R C. The effects of clay mineral reactions on dissolved Al distributions in sediments and waters of the Amazon continental shelf[J]. *Continental Shelf Research*, 1986, 6(1/2): 245-262.
- [26] Michalopoulos P, Aller R C, Reeder R J. Conversion of diatoms to clays during early diagenesis in tropical, continental shelf muds[J]. *Geology*, 2000, 28(12): 1 095-1 098.
- [27] Wang C H, Xu L Z, Jin J C. An initial study of relationship between sulfate reduction and carbonate mineralization[C] // Proceedings of the International Symposium on Sedimentation on the Continental Shelf, With Special Reference, 1983: 795-806.
- [28] Yang Kehong, Chu Fengyou, Ye Liming, et al. Implication of methane seeps from sedimentary geochemical proxies (Sr/Ca & Mg/Ca) in the Northern South China Sea[J]. *Journal of Jilin University*, 2014, 44(2): 469-479. [杨克红, 初凤友, 叶黎明, 等. 南海北部甲烷渗漏的沉积地球化学指标 (Sr/Ca 和 Mg/Ca) 识别[J]. 吉林大学学报, 2014, 44(2): 469-479.]
- [29] Boudreau B P. Diagenetic Models and Their Implementation; Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments[M]. Berlin: Springer, 1997.
- [30] Hover V C, Walter L M, Peacor D R. K uptake by modern estuarine sediments during early marine diagenesis, Mississippi Delta Plain, Louisiana, U.S.A. [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2002, 72(6): 775-792.
- [31] Zhou Peng, Li Dongmei, Liu Guangshan, et al. Study on a cosmic-ray-produced silicon-32 as a tracer for ocean processes[J]. *Journal of Isotopes*, 2015, 28(1): 7-19. [周鹏, 李冬梅, 刘广山, 等. 应用宇生放射性同位素硅-32 示踪海洋过程的研究[J]. 同位素, 2015, 28(1): 7-19.]
- [32] Rahman S, Aller R C, Cochran J K. The missing silica sink: Revisiting the marine sedimentary Si cycle using cosmogenic ^{32}Si [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2017, 31: 1 559-1 578.
- [33] Tong H, Feng D, Cheng H, et al. Authigenic carbonates from seeps on the northern continental slope of the South China Sea: New insights into fluid sources and geochronology[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 43(946): 260-271.
- [34] Chen Duofu, Chen Xianpei, Chen Guangqian. Geology and geochemistry of cold seepage and venting-related carbonates[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(1): 34-40. [陈多福, 陈先沛, 陈光谦. 冷泉流体沉积碳酸盐岩的地质地球化学特征[J]. 沉积学报, 2002, 20(1): 34-40.]
- [35] Demaster D J, Pope R H. Nutrient dynamics in Amazon shelf waters: Results from AMASSEDS[J]. *Continental Shelf Research*, 1996, 16(3): 263-289.
- [36] Ristvet B L. Reverse Weathering Reactions Within Recent Near-shore Marine Sediments, Kaneohe Bay, Oahu[D]. New Mexico: Kirtland Air Force Base, Test Directorate Field Command, 1978: 314.
- [37] Wang C, Zhu H, Wang P, et al. Early diagenetic alterations of biogenic and reactive silica in the surface sediment of the Yangtze Estuary[J]. *Continental Shelf Research*, 2015, 99: 1-11.
- [38] Turner R E, Rabalais N N, Alexander R B, et al. Characterization of nutrient, organic carbon, and sediment loads and concentrations from the Mississippi River into the northern Gulf of Mexico[J]. *Estuaries and Coasts*, 2007, 30(5): 773-790.
- [39] Chen Y, Shi M L, Zhao Y G. The Ecological and Environmental Atlas of the Three Gorges of the Changjiang[M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [40] Rude P D, Aller R C. Early diagenetic alteration of lateritic particle coatings in Amazon continental shelf sediment[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1989, 59(5): 704-716.
- [41] Li J F, He Q, Xiang W H, et al. Fluid mud transportation at water wedge in the Changjiang Estuary[J]. *Science in China (Series B)*, 2001, 44: 47-56.
- [42] Bales R C. The Global Water Cycle: Geochemistry and Environment[M]. New Jersey: Prentice-Hall, 1989.
- [43] Bianchi T S, Allison M A. Large-river delta-front estuaries as natural "recorders" of global environmental change[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(20): 8 085-8 092.
- [44] McKee B A, Aller R C, Allison M A, et al. Transport and transformation of dissolved and particulate materials on continental margins influenced by major rivers: Benthic boundary layer and seabed processes[J]. *Continental Shelf Research*, 2004, 24(7): 899-926.
- [45] Zhao Bin, Yao Peng, Yu Zhigang. The effect of organic carbon-i-

- ron oxide association on the preservation of sedimentary organic carbon in marine environments [J]. *Advances in Earth Science*, 2016, 31 (11): 1 151-1 158. [赵彬, 姚鹏, 于志刚. 有机碳—氧化铁结合对海洋环境中沉积有机碳保存的影响[J]. 地球科学进展, 2016, 31(11): 1 151-1 158.]
- [46] Zhou M J, Shen Z L, Yu R C. Responses of a coastal phytoplankton community to increased nutrient input from the Changjiang (Yangtze) River [J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28(12): 1 483-1 489.
- [47] Liu J P, Li A C, Xu K H, *et al.* Sedimentary features of the Yangtze River-derived along-shelf clinoform deposit in the East China Sea [J]. *Continental Shelf Research*, 2006, 26 (17/18): 2 141-2 156.
- [48] Zhang Guijia, Li Congxian. Formation and distribution of green grains in the Yangtze River [J]. *Oil and Gas Geology*, 1989, 10 (2): 145-153. [张桂甲, 李丛先. 长江口地区自生绿色颗粒的形成和分布[J]. 石油与天然气地质, 1989, 10(2): 145-153.]
- [49] Deng B, Zhang J, Wu Y. Recent sediment accumulation and carbon burial in the East China Sea [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, 20(3): 466-480.
- [50] Li D J, Zhang J, Huang D J, *et al.* Oxygen depletion off the Changjiang (Yangtze River) Estuary [J]. *Science in China (Series D)*, 2002, 45(12): 1 137-1 146.
- [51] Zhu J R, Zhu Z, Lin J, *et al.* Distribution of hypoxia and pycnocline off the Changjiang Estuary, China [J]. *Journal of Marine Systems*, 2015, 154: 28-40.
- [52] Wang X, Ma H, Li R, *et al.* Seasonal fluxes and source variation of organic carbon transported by two major Chinese Rivers: The Yellow River and Changjiang (Yangtze) River [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26(2): 2 025.

Reverse Weathering in River-dominated Marginal Seas^{*}

Zhao Bin^{1,2}, Yao Peng^{1,3*}, Yang Zuosheng⁴, Yu Zhigang^{1,3}

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3. Laboratory of Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China; 4. College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: In estuarine regions and marginal seas, reverse weathering refers to the formation of authigenic aluminosilicate and carbonate minerals promoted by large inputs of terrestrial weathering products and intense remineralization of Sedimentary Organic Carbon (SOC), which is opposite to land weathering process. Compared with the process in open ocean, the formation of authigenic aluminosilicate and carbonate minerals caused by reverse weathering in estuarine regions and marginal seas is rather rapid, playing an important role in the maintenance of ocean acidity and elements cycles. At present, there are two research methods regarding the reverse weathering process, *i. e.*, direct observation and chemical detection. The first method is used to study the structure and chemical composition of authigenic minerals and the second is mainly used to do quantified studies of authigenic minerals. The reverse weathering is very important to the cycles of Si, C, major ions (F^- , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}), and alkali metal cations (Fe, Mn and Al) in marine environments, which promotes the burial of these elements in marine sediments. Due to large inputs of weathering products rich in Fe, Mn and Al oxides, precipitation of labile OC and biogenic silica, intense remineralization process and suboxic/anoxic conditions, estuarine and marginal seas are suitable sites for reverse weathering studies. The reverse weathering studies in sub-tropical and temperate estuaries should be emphasized in the future.

Key words: Marginal seas; Reverse weathering; Formation of authigenic minerals; Aluminosilicate minerals; Carbonate minerals.

* **Foundation item:** Project supported by the National Natural Science Foundation of China “Remineralization of sedimentary organic carbon in the Changjiang Estuary-East China Sea inner shelf” (No.41676063); The Major International Joint Research Project of National Science Foundation of China “Preservation mechanisms of sedimentary organic carbon in the Changjiang Estuary and adjacent shelf” (No.41620104001).

First author: Zhao Bin (1988-), male, Qingdao City, Shandong Province, Ph.D student. Research areas include oceanography and biogeochemistry. **E-mail:** zhaobin1988@ hotmail.com

* **Corresponding author:** Yao Peng (1977-), male, Heze City, Shandong Province, Professor. Research areas include oceanography and biogeochemistry. **E-mail:** yaopeng@ouc.edu.cn