



不同化学淋滤方法对沉积物碎屑组分中REE和Sr-Nd同位素测试的影响

赖伟波, 李超, 马松阳, 郭玉龙, 岳伟, 贺茂勇, 万世明, 杨守业

The impact of different chemical leaching methods on REE and Sr-Nd isotopes analysis of sediment detrital components

LAI Weibo, LI Chao, MA Songyang, GUO Yulong, YUE Wei, He Maoyong, WAN Shiming, and YANG Shouye

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2024020201>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新西兰Hikurangi俯冲带沉积物成岩作用示踪研究：来自孔隙流体Sr同位素证据

A tracing study of sediment diagenesis in the Hikurangi subduction zone, New Zealand: Evidence from Sr isotope of pore fluid
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 115–123

冲绳海槽唐印热液区中硬石膏的化学及其硫同位素组成

Chemical and sulfur isotopic compositions of anhydrite from the Tangyin hydrothermal field in the Okinawa Trough
海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(5): 1–16

冷泉环境自生矿物多硫同位素特征及应用

Characteristics and application of multiple sulfur isotopes of authigenic minerals in cold-seep environment
海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(3): 62–75

西太平洋暖池区沉积物源示踪研究进展

Research progress of tracing sediment sources in the Western Pacific Warm Pool
海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(5): 148–159

西太平洋海山区构造分区图编制及玄武岩Nd同位素填图

Compilation of tectonic map and Nd isotopic mapping for basalts in the seamount area of Western Pacific Ocean
海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(1): 180–191

马里亚纳海沟沉积物物源示踪和沉积环境分析

Preliminary study on source and sedimentary environment in the Mariana Trench
海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(4): 84–95



关注微信公众号，获得更多资讯信息

赖伟波, 李超, 马松阳, 等. 不同化学淋滤方法对沉积物碎屑组分中 REE 和 Sr-Nd 同位素测试的影响 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(2): 203-214.

LAI Weibo, LI Chao, MA Songyang, et al. The impact of different chemical leaching methods on REE and Sr-Nd isotopes analysis of sediment detrital components[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(2): 203-214.

不同化学淋滤方法对沉积物碎屑组分中 REE 和 Sr-Nd 同位素测试的影响

赖伟波¹, 李超¹, 马松阳^{1,2}, 郭玉龙¹, 岳伟³, 贺茂勇⁴, 万世明⁵, 杨守业¹

1. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

2. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广州 510760

3. 江苏师范大学地理测绘与城乡规划学院, 徐州 221116

4. 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710000

5. 中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室, 青岛 266071

摘要: 沉积物是一种成分复杂的混合物, 不同地学研究往往需要提取沉积物中不同的化学组分。顺序淋滤是区分沉积物不同组分较为常用的方法, 但目前开展的顺序淋滤实验往往只针对单一类型沉积物样品开展探索, 其淋滤效果是否也广泛适用其他类型沉积物样品并不清楚。本研究选取了来自长江、黄土高原以及南海的 3 种不同类型沉积物样品, 借鉴目前应用较多的两种顺序淋滤流程以及本文改进的流程共计 3 种方法对样品进行淋洗, 评估不同淋洗方法对样品中碎屑组分 REE 和 Sr-Nd 同位素测试的影响。研究证实 1.5 mol/L 盐酸会过度去除样品中的碳酸盐组分, 导致部分主量元素 (Mn、Fe 和 Mg) 和 REE 元素的损失达 50% 以上, 还可能会造成包括黏土矿物在内的部分硅酸盐碎屑组分溶解; 酸性较适中的 1 mol/L 醋酸钠缓冲溶液更利于准确去除沉积物中的碳酸盐组分。非碎屑组分的去除会导致沉积物 Sr 同位素升高, 影响碎屑组分 Sr 同位素组成的主要是碳酸盐组分。对 Nd 同位素, 非碎屑组分的去除会导致沉积物碎屑组分 ϵ_{Nd} 降低 1—2 个单位, 但是 Nd 的淋失率与碎屑组分 ϵ_{Nd} 的变化关系更加复杂, 过度的震荡和延长反应时间对不同类型沉积物 ϵ_{Nd} 的影响机制仍有待进一步研究。

关键词: 化学淋洗; 非碎屑组分; REE; Sr-Nd 同位素; 方法比较

中图分类号: P736

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2024020201

The impact of different chemical leaching methods on REE and Sr-Nd isotopes analysis of sediment detrital components

LAI Weibo¹, LI Chao¹, MA Songyang^{1,2}, GUO Yulong¹, YUE Wei³, He Maoyong⁴, WAN Shiming⁵, YANG Shouye¹

1. State Key Laboratory of Marine Geology (Tongji University), Shanghai 200092, China

2. Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological Survey, Guangzhou 510760, China

3. School of Geography, Geomatics & Planning, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China

4. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710000, China

5. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

Abstract: Sediments are complex mixtures, and different geological studies often require the extraction of different chemical components from sediments. Sequential leaching is a commonly used method to differentiate different components of sediments. However, the effectiveness of sequential leaching experiments conducted so far is often explored only for a single type of sediment sample. It is unclear whether the leaching effect is also widely applicable to other types of sediment samples. In this study, three types of sediment samples from the Yangtze River, the Loess Plateau, and the South China Sea were selected. Three methods, including two commonly used sequential leaching procedures and an improved procedure proposed in this study, were applied to leach the samples. The aim was to assess the impact of different leaching methods

资助项目: 国家重点研发计划项目“亚洲大陆边缘晚新生代风化沉积模式及碳汇效应”(2022YFF0800504); 国家自然科学基金项目“根据河流沉积物 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) 计算流域尺度的平均侵蚀速率”(42273057), “晚更新世以来巽他陆架暴露对沉积物输运模式和风化沉积记录的影响”(42076063); 上海市自然科学基金项目“基于 ^{230}Th 标准化的南海西南部质量累积速率校正和古生产力重建”(21590712700)

作者简介: 赖伟波 (1998—), 男, 硕士研究生, 从事海洋沉积学研究, E-mail: wblai@tongji.edu.cn

通讯作者: 李超 (1983—), 男, 副教授, 从事海洋沉积地球化学研究, E-mail: cli@tongji.edu.cn

收稿日期: 2024-02-02; **改回日期:** 2024-03-05. 张现荣编辑

on the REE and Sr-Nd isotopes analysis of the sediment detrital components. Results show that 1.5 M hydrochloric acid tends to excessively remove carbonate components from the samples, leading to a loss of over 50% of some major elements (Mn, Fe, and Mg) and REE elements. It could also cause the dissolution of some silicate detrital components, including clay minerals. 1 M sodium acetate buffer solution with moderate acidity was shown more favorable for accurately removing carbonate components from all sediments. The removal of non-detrital components resulted in an increase of Sr isotopes in all the sediments. The main component influencing the isotopic composition of Sr in detrital components was the carbonate fraction. For Nd isotopes, the removal of non-detrital components led to a decrease in ϵNd of sediment detrital components by 1—2 units. However, the relationship between the loss of Nd and the changes in detrital component ϵNd is more complex, and the effects of excessive shaking and prolonged reaction time on the ϵNd of different types of sediments still require further investigation.

Key words: chemical leaching; non-detrital components; REE; Sr-Nd isotopes; comparative methods

沉积物的组成相当复杂,不同地学研究往往需要提取沉积物中不同的化学组分。沉积物中稀土元素(Rare Earth Element, REE)及 Sr-Nd 同位素组成主要取决于源岩,受风化剥蚀、沉积、成岩及变质作用影响小,因而成为常用的沉积物地球化学物源示踪指标。然而,要精确测试这些地球化学指标,首先要去除沉积物中非碎屑组分的干扰,准确提取沉积物中的碎屑组分。顺序淋滤法是常见的沉积物碎屑组分离方法, Tessier^[1]首次提出顺序淋滤法,并将沉积物分为 5 个化学相态:可交换态、碳酸盐态、铁锰氧化物态、有机态和残渣态。一般认为,去除掉前面 4 种相态之后的残渣态,其主要组成就是沉积物中的碎屑组分。自该方法提出以来,广大学者围绕不同提取相态和淋洗试剂的选择开展了大量探索^[2-11]。Rauret^[2-3]和 Ure^[4]在 Tessier 的基础上先后提出了应用更加广泛的 BCR 三步提取法,并被欧共体标准物质局采纳。Poulton 和 Canfield^[5]在前人的基础上总结并改进了针对 Fe 的化学相态的七步提取法,进一步细化了不同的化学相态区分和定义。Bayon^[6]针对海洋沉积物中铁锰氧化物结合态和碎屑组分的 Sr-Nd 同位素测试,提出了更为细致的提取流程,成为当前广泛应用的淋洗流程。然而,这些工作往往只针对单一沉积物类型的样品开展研究,其淋滤效果是否也适用其他类型样品并不明确。不同类型沉积物(如湖泊沉积物、海洋沉积物和冰川沉积物等)的非碎屑成分千差万别,找到一种较通用的非碎屑组分去除方法或明确某种淋洗方法的适用性,有助于沉积物碎屑组分地球化学组成的测试和相关应用研究。

本研究选取了长江钻孔沉积物、黄土沉积物、南海钻孔沉积物为主要研究对象,参考 Dosseto^[8]和 Francke^[11]提出的两种常用沉积物非碎屑组分化学淋洗方法(以下根据作者姓氏首字母分别简称为 D 和 F 流程),结合本研究改进的淋洗方法(简称 L 流程),对比以上 3 种不同化学淋洗方法对不同类

型沉积物 REE 和 Sr-Nd 同位素测试的影响,为沉积物碎屑组分提取提供借鉴和参考。

1 样品和方法

1.1 样品来源

本文选取来自不同沉积环境下的样品共计 9 个,其中长江口钻孔沉积物 3 个,黄土沉积物 3 个,南海钻孔沉积物 3 个(见表 1)。长江口钻孔 LQ24 沉积物采样地点为崇明岛(31°48'16"N、121°19'35"E), Y1 为黄色粉砂质黏土, Y2 为灰黑色粉砂质砾石, Y3 为灰黄色砂质砾石, 3 个样品均比较松散,未发生固结。黄土沉积物采自甘肃灵台剖面(35°00'33"N、107°30'33"E), L1、L2、L3 均为松散沉积物。南海钻孔沉积物 S1、S2、S3 来自 ODP184 航次的 1143 站位钻孔(9°21'43"N、113°17'7"E),三个样品性质相似,均为青灰色黏土,在钻孔中的深度分别约为 166、170 和 171 m。样品测试分析选择现代河流沉积物标准物质 GSD-9 和玄武岩标准物质 BCR-2 为标样监控分析精度。

1.2 样品前处理方法

本研究使用 64 μm 孔径电成型筛对所有样品进行湿筛,该过程可对海洋沉积物样品进行洗盐,湿筛后收集样品中粉砂及以下粒径组分,低温烘干待用。分别取 0.5 g 混合均匀的样品按照 D、F 和 L 流程进行化学淋洗,具体淋洗步骤见表 2。其中, D 流程在处理碳酸盐态时使用了 1.5 mol/L 的盐酸,而 F 流程使用的是 1 mol/L 醋酸钠缓冲溶液。根据 Li 等^[10]研究,超声振荡可能会破坏碎屑组分,因此建议手动振荡可以更好地促进化学反应的操作。L 流程在 F 流程的基础上,去掉了一些超声步骤,增加了反应时间(3 h 或 5 h),并且进行了更频繁的手动摇晃,如去除可交换态时手摇 30 min,后续流程

表 1 样品信息
Table 1 Samples information

编号	样品	位置	岩性
Y1	长江沉积物	31°48'16"N、121°19'35"E	黄色粉砂质黏土, 重矿物以辉石和磁铁矿为特征
Y2			灰黑色粉砂质砾石, 重矿物以角闪石和石榴石为特征
Y3			灰黄色砂质砾石, 重矿物以角闪石和石榴石为特征
L1	黄土沉积物	35°00'33"N、107°30'33"E	褐色粉砂, 矿物以石英、长石为主
L2			
L3			红色粉砂, 矿物以石英、长石为主
S1	南海沉积物	9°21'43"N、113°17'7"E	
S2			黏土, 矿物以黏土矿物和碳酸盐为主
S3			

表 2 沉积物碎屑组分提取方法
Table 2 Leaching methods for sediment detrital components

Dosseto等 ^[8] (简称为D流程)		Francke等 ^[11] (简称为F流程)	本文流程 (简称L流程)
可交换态		①8 mL 1 M的 $Mg(NO_3)_2$, 室温条件下超声3 min	①8 mL 1 M的 $Mg(NO_3)_2$, 室温条件下振荡箱摇晃50 min, 手动摇晃30 min
可酸溶态	②20 mL 1.5 M HCl, 室温条件下手动摇晃6 h	②20 mL 1M的 CH_3COONa (pH = 5, CH_3COOH 调节), 室温条件下超声反应5 min×3	②10 mL 1 M的 CH_3COONa (pH = 5, CH_3COOH 调节), 室温条件下振荡箱摇晃5 h, 期间每隔30 min手动摇晃一次
可还原态	③20 mL 0.04 M $NH_2OH \cdot HCl$ (pH = 2, CH_3COOH 调节), 室温条件下手动摇晃6 h	③20 mL 0.1 M 的 $NH_2OH \cdot HCl$ (pH = 2, CH_3COOH 调节), 80 °C条件下超声反应6 min × 2	③20 mL 0.1 M 的 $NH_2OH \cdot HCl$ (pH = 2, CH_3COOH 调节), 90 °C条件下保温反应3 h, 期间每隔30 min 摇晃一次并超声5 min
可氧化态	①置入马弗炉550 °C 灼烧8 h	④20 mL 15% H_2O_2 (pH = 2, 0.02 M HNO_3 调节), 80 °C条件下超声反应3 min × 2; 5 mL 3.2 M的 NH_4OAc (通过20% HNO_3 溶解), 室温条件下手动摇晃1 min	④5 mL 30% 的 H_2O_2 , 80 °C条件下保温反应3 h, 期间每隔30 min 摇晃一次并超声5 min

注: ①表示淋洗流程中的第一步, 后续序号以此类推。

样品反应时每 30 min 进行一次手摇, 使化学反应更加充分和完全。经过 3 种不同淋洗流程后, 剩余残渣态样品冻干待用。另外, 取各种沉积物样品 0.5 g, 不经过任何化学淋洗, 同上述淋洗后样品一起进行后续处理, 作为对比和参照。将上述 3 种化学淋洗后的残渣态样品和未经化学淋洗的原始样品转移至玛瑙研钵, 研磨至 200 目以下; 再将样品转移至坩埚中, 用马弗炉在 600 °C 条件下灼烧, 灼烧后的样品保存于 1.5 mL 离心管中待用。

1.3 元素和同位素测试

称取约 100 mg 样品, 转移至 15 mL 聚四氟乙烯消解罐中, 采用高温高压消解法 ($HNO_3 + HF$, 190 °C) 进行消解, 具体消解流程详见文献 [12]。取消解完全的样品溶液约 5 mg, 用 2% 硝酸稀释至 10 g 左右用于主、微量元素分析。取 50 mg 消解液

过柱, 用于 Sr、Nd 同位素测试。本文 Sr、Nd 元素的分离采取三柱联合分离方法^[13]。其中, Sr 元素的分离使用 Sr 特效树脂, REE 的分离使用 AG50W-X12 阳离子交换树脂, Nd 元素的分离使用 LN 特效树脂。岩石标样 BCR-2 过柱回收率分别为 Sr > 90%, Nd > 85%, 均满足放射性 Sr、Nd 同位素的测试需求。

主量元素采用电感耦合等离子体光谱仪 ICP-OES(IRIS Advantage) 测试, 微量元素由 ICP-MS (Agilent 7900) 测试。仪器测试过程中, 分别加入 BCR-2 和 GSD-9 两种标样监测测试精度, 结果显示主量元素测试误差低于 5%, 微量元素测试误差低于 10%。Sr-Nd 同位素测试使用 MC-ICP-MS(Neptune Plus) 完成, 测试过程中仪器的短期漂移通过标样-样品间插法监控 (standard-sample bracketing, SSB), Sr、Nd 同位素测试标样分别为 NBS987($^{87}Sr/^{86}Sr = 0.710248$)、JNdi($^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512116$)。本文标样

测试结果分别为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710238\pm 13(n=18, 2\text{SD})$ 、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.511940\pm 107(n=15, 2\text{SD})$, 其测试值及精度均达到要求。以上实验全部在同济大学海洋地质国家重点实验室完成。

2 结果

2.1 样品质量损失率和主量元素淋失率

表 3 为不同样品经 3 种流程淋洗后的质量损失率。整体上看, 南海沉积物的质量损失率最高(约 47.24%), 其次是黄土(约 23.73%), 长江沉积物质量损失最少(约 15.20%)。对于南海沉积物, S2 与 S3 的质量损失率相近且高于 S1。黄土沉积物不同样品淋洗后的质量损失率相差不大。对于长江沉积物, Y1 和 Y2 的质量损失率相近且高于 Y3。不同淋洗方法之间的差异比较显示, 样品经 D 流程淋洗后的质量损失率普遍高于 F 和 L 流程。黄土样品经三种流程淋洗后的质量损失率接近。南海沉积物经 D 流程淋洗后的质量损失率最高, 经 F 流程与 L 流程淋洗后的质量损失率较低且差别不大。

为了评价每种元素在不同淋洗流程中的淋失情况, 我们将样品未淋洗时某元素的含量($W1$)减去淋洗后残渣态测得的该元素含量($W2$), 二者之差经 $W1$ 校正 $[(W1-W2)/W1]$ 计算得到该元素的淋失率。结果显示, 三种样品经淋洗后主量元素都有不同程度的下降, 但不同淋洗流程造成的元素下降程度存在差异(图 1)。长江沉积物 3 个样品的元素淋失情况差异较明显, 总体表现为 Y1 的各主量元素

淋失最多, Y2 次之, Y3 最少, 而黄土和南海样品之间元素淋失率差异都较小。在所有主量元素中, Ca 的淋失率最高, 其中南海沉积物中的 Ca 几乎全部淋失, 黄土样品 Ca 的淋失率也在 90% 以上, 相比之下长江沉积物 Ca 的淋失略低一些。除了 Ca 元素, Mn、Fe 和 Mg 三个元素的淋失率也较高。Mn 在南海沉积物中淋失率最高, 其次是长江沉积物, 黄土中 Mn 的淋失率相对低一些。Fe 和 Mg 在三种沉积物中淋失率低于 Mn, 但是不同样品间的差异比较大。相比前面 4 种元素, Al、K、Ti 和 Na 的淋失率普遍较低。但值得注意的是, 与黄土和长江沉积物不同, Na 在南海沉积物中的淋失率非常高, 达到 75% 左右。

对比不同的淋洗方法, 不同元素之间也存在一定差别。例如 Fe 和 Mg 元素经 D 流程淋洗的淋失率明显比 F 和 L 流程的元素淋失率高。对南海沉积物来说, D 流程对 Al 和 K 的淋失率也异常高。对长江沉积物, F 和 L 流程淋洗后样品的 Al、K、Ti 和 Na 几乎没有淋失; 对黄土样品, 这 4 种元素淋失率略有升高, 但还是明显低于南海沉积物。对南海沉积物, Na 的淋失率异常高, 而且 F 和 L 流程对 Na 的淋失率反而高于 D 流程。

2.2 稀土元素

除长江钻孔沉积物样品 Y3 外, 其余样品未经过化学淋洗时的 REE 含量均大于或约接近上陆壳(UCC)的 REE 含量, 并且相对富集 MREE(Sm–Ho)和 HREE(Er–Lu)(图 2)。样品经过不同流程淋洗后, 其 REE 含量均下降至 UCC 以下(Y1 除外), 并且 MREE 富集现象减弱(图 2)。长江沉积物 Y3 显示出极低的 REE 含量, 无论是淋洗前还是淋洗后, 都显著低于 UCC 的 REE 含量。样品 Y3 经不同流程淋洗后, REE 的配分模式变化不大。

长江沉积物淋洗后的 MREE 富集现象减弱, 且三个样品的 REE 含量明显不同, REE 含量表现为 $Y1>Y2>Y3$ 。不同方法淋洗后的 REE 含量也有显著差别, 总的来说 L 流程淋洗后 ΣREE 与 F 流程淋洗后 ΣREE 含量相似, 但都高于 D 流程淋洗后的 ΣREE 。对于黄土样品, 其淋洗后 REE 配分模式基本保持不变, 仍为 HREE 富集, 且 L 流程淋洗后的 REE 含量最高。南海沉积物经不同方法淋洗后 REE 的含量有较大差别, L 流程淋洗后 ΣREE 最高, F 流程淋洗后 ΣREE 次之, D 流程淋洗后的 REE 含量最低。另一方面在配分模式上, 南海沉积物经过 L 和 F 流程淋洗后的 REE 模式基本不变, 但 D

表 3 样品质量淋失率
Table 3 The leaching mass loss rate of the samples

样品编号	质量损失率/%			
	D流程	F流程	L流程	平均值
Y1	25.6	18.15	19.22	15.20
Y2	21.8	14.17	16.27	
Y3	7.68	7.2	6.7	
L1	25.35	26.37	21.69	23.73
L2	24.45	23.77	22.49	
L3	20.44	24.08	24.97	
S1	51.05	35.48	33.98	47.24
S2	62.37	46.11	43.53	
S3	62.05	45.62	44.96	

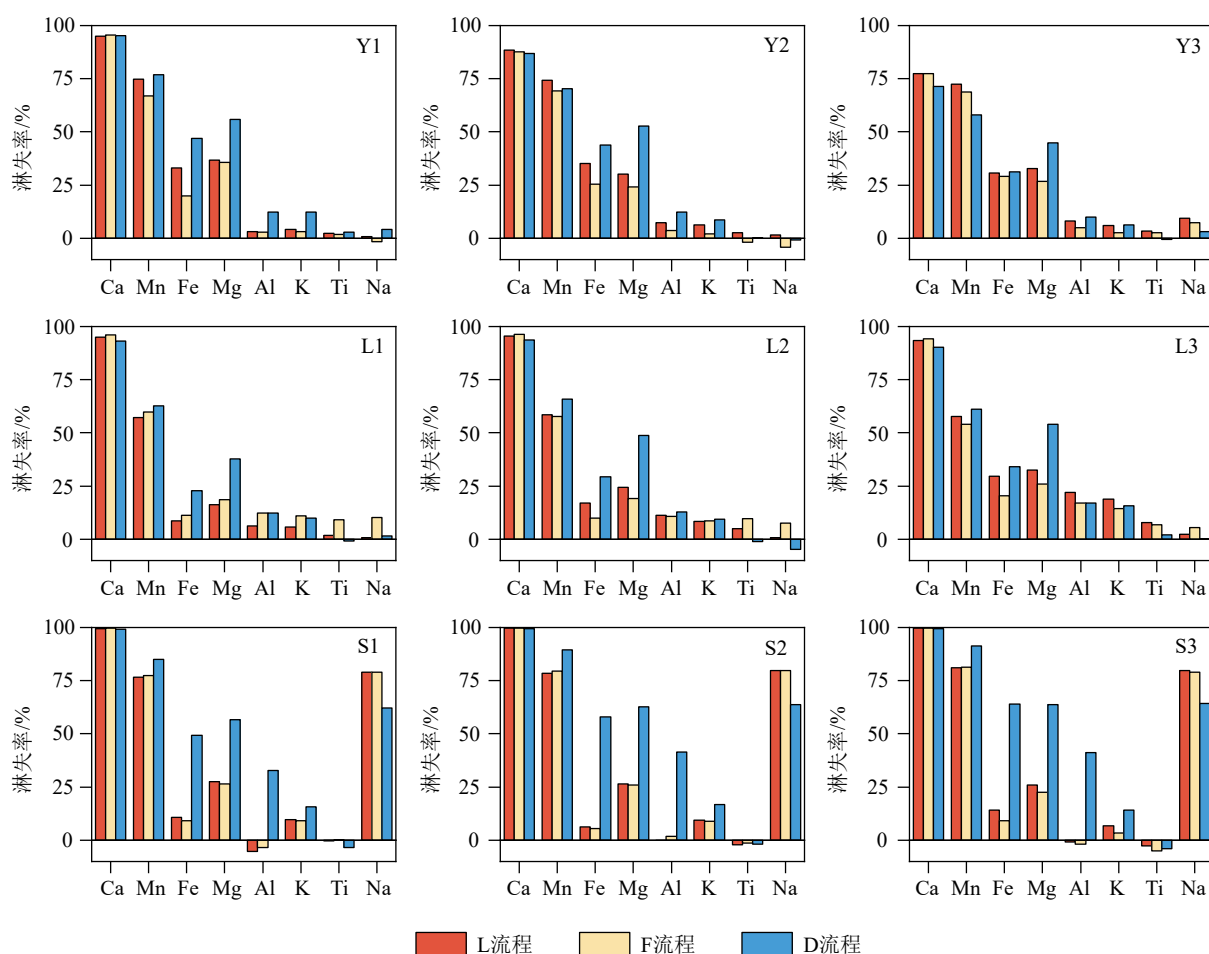


图 1 主要元素淋失率

Fig.1 The leaching lost rate of the major elements

流程淋洗后的 REE 配分有明显变化, 表现为 LREE (La-Nd) 亏损。

2.3 Sr 同位素

样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测试结果见图 3a-c, 所有样品经不同流程淋洗后 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 均有所升高。本研究中岩石标样 BCR-2 的重复测试结果误差范围为 $\pm 0.000037 (n=3, 2\sigma)$, 本文以此结果作为样品的全流程分析误差范围, 对于样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测试结果相差在 ± 0.000037 之内的, 认为没有明显差别。

长江沉积物淋洗前 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均为 0.715631, 经淋洗后残渣态的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为 0.719742。3 个长江沉积物样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 经不同流程淋洗后变化程度不同, Y1、Y2、Y3 分别平均升高 0.009099、0.002754、0.000479。考虑本文 Sr 同位素的全流程分析误差, Y1 样品不同方法淋洗后差别最大, Y2 次之, Y3 的上升最小。而对于同一样品, 经不同流程淋洗后长江沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 差别并不明显。

黄土沉积物淋洗前 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均为 0.717839, 经

淋洗后残渣态的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均为 0.722811。3 个黄土样品经不同流程淋洗后 Sr 同位素的变化大致相似, L1、L2、L3 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 分别平均升高 0.004527、0.005023、0.005364。其中, 3 个样品经不同流程淋洗后的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 没有明显差别。整体而言, 经不同流程淋洗后, 3 个黄土沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的变化大致相似。

南海沉积物淋洗前 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均为 0.710613, 经淋洗后 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 普遍明显升高, 残渣态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均为 0.728749 (0.727120~0.732755)。3 个南海样品淋洗后的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 差别较小。3 个南海样品经 L 和 F 流程淋洗后 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 没有明显差别, 但经过 D 流程淋洗后有较高的上升, 尤其是 S2 和 S3 两个样品上升最明显。

2.4 Nd 同位素

样品淋洗前后的 Nd 同位素结果见图 3d-f, 所有样品经不同流程淋洗后 ϵNd 均有所降低。本研究中对岩石标样 BCR-2 全流程重复测试结果误差范

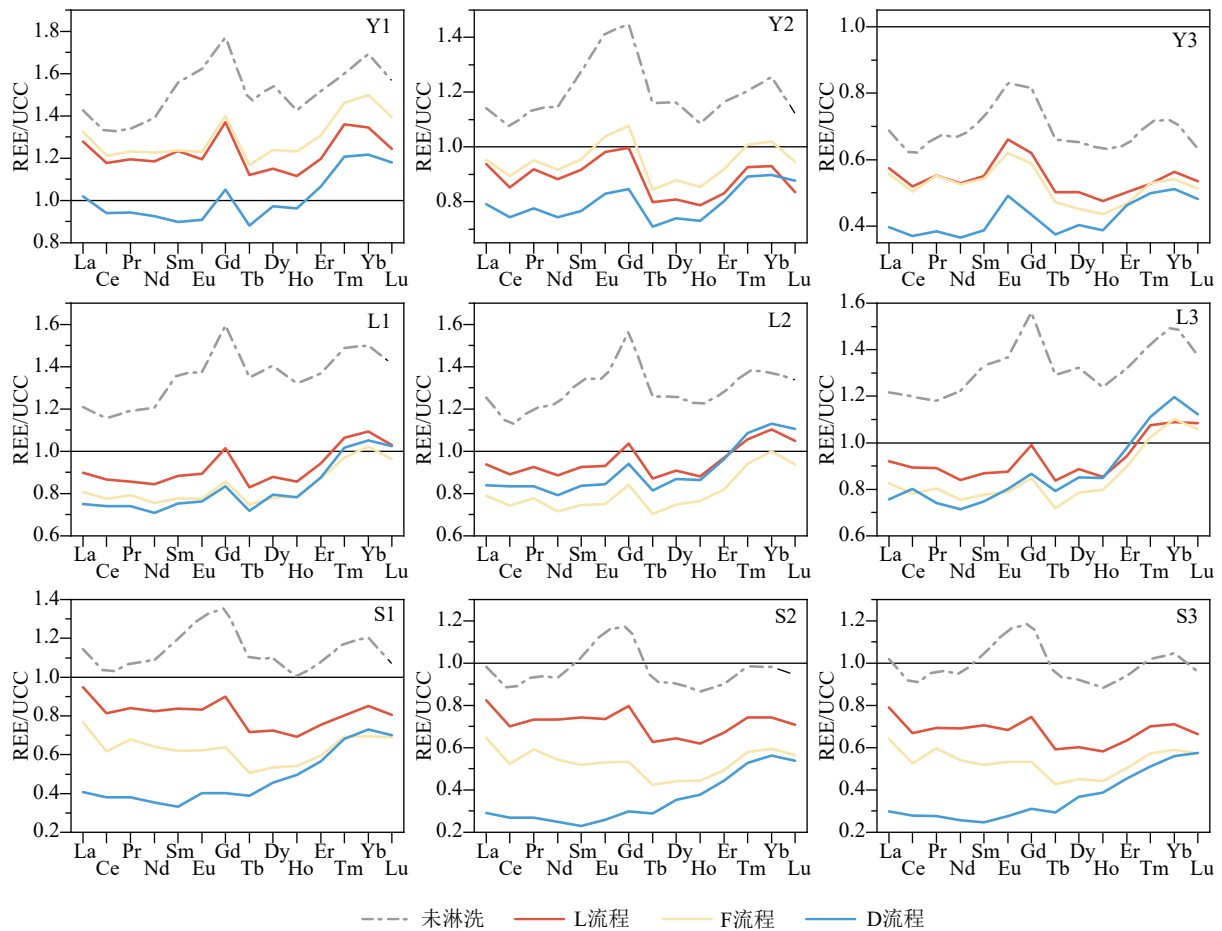


图 2 3 种沉积物淋洗前后的 REE 配分模式图

UCC 为上陆壳, 数据参考文献 [14]。

Fig.2 REE distribution patterns before and after leaching of the three types of sediments

UCC (Upper Continental Crust) data are from reference [14].

围为 ± 0.25 ($n=3, 2\sigma$), 因此对于样品 ϵNd 测试结果相差在 ± 0.25 范围内的认为其没有明显差别。

长江沉积物淋洗前 ϵNd 平均约为 -10.9 , 经淋洗后残渣态的 ϵNd 平均约为 -11.7 。Y1、Y2、Y3 三个样品经不同流程淋洗后的 ϵNd 分别平均降低 0.7、0.8、0.6。同一样品经不同流程淋洗后的差别较大。对 Y1 和 Y2 样品, 经 D 流程淋洗后残渣态 ϵNd 的降低最大, 而其他流程淋洗后 ϵNd 的降低基本一致。

黄土样品淋洗前 ϵNd 平均约为 -9.9 , 经淋洗后 ϵNd 平均约为 -10.8 。L1、L2、L3 三个样品经不同流程淋洗后 ϵNd 分别平均降低 1.0、0.6、1.0。不同流程淋洗后黄土沉积物 ϵNd 变化有所不同, 其中 F 流程淋洗后降低最多。

南海沉积物淋洗前 ϵNd 平均约为 -9.4 , 经淋洗后平均约为 -11.0 , 降低最多。南海样品经淋洗后 ϵNd 变化程度基本一致, S1、S2、S3 的 ϵNd 分别平均降低 1.6、1.5、1.8。南海沉积物经不同流程淋洗后 ϵNd 的差异最明显, D 流程淋洗后的 ϵNd 下降

最多。

3 讨论

3.1 不同方法淋洗后主量元素的淋失情况

由表 1 可知, 3 种类型的沉积物组成差异明显。长江沉积物和黄土以陆源碎屑矿物为主, 长江沉积物相对于黄土粒度更粗、3 个样品间差异更大; 而黄土沉积物多为粉砂、粒度较为均一。南海沉积物矿物组成上多为深海黏土和碳酸盐矿物, 粒度很细, 多为黏土, 3 个样品比较均一。不同类型沉积物淋洗后的差异较为明显 (图 1), 总体表现为南海沉积物的 Ca、Mn 的淋失率高于黄土和长江沉积物, 而 Al、K、Ti 等元素的淋失率低于其他两种沉积物。

一般来说, 碳酸盐中容易富集 Ca 和 Mg, 而 Mg 在黏土矿物等硅酸盐矿物中也同样富集。铁锰(氢)氧化物中富集 Fe 和 Mn, 但这两者的赋存形式并不

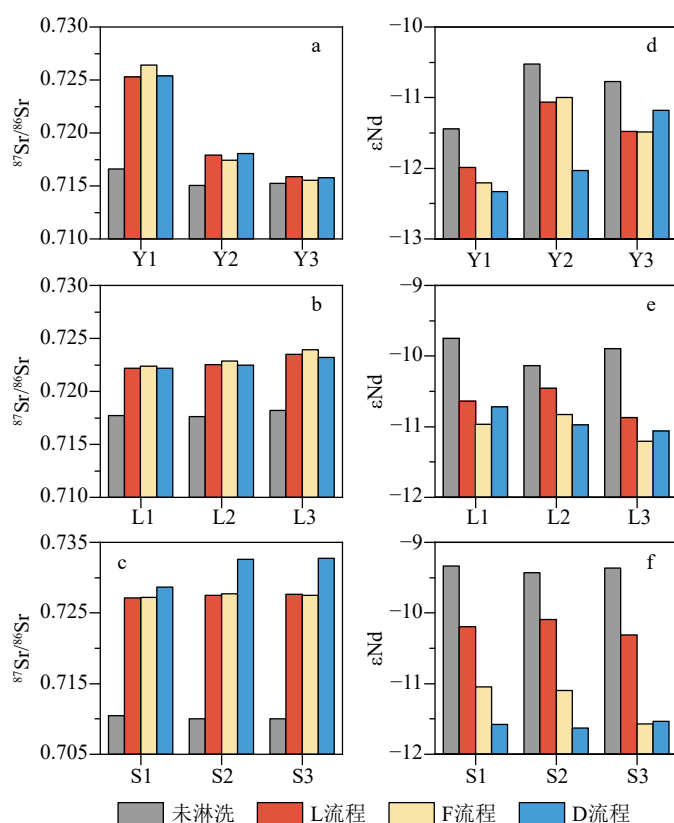


图 3 沉积物淋洗前后的 Sr-Nd 同位素组成

Fig.3 Sr-Nd isotopic composition before and after sediment leaching

相同。沉积物中铁的赋存形式十分复杂^[15-17], 前人研究显示在河流、三角洲、大陆边缘和深海沉积物中, 化学淋洗无法溶解的弱活性铁和不活性铁占总铁含量的 55% 以上^[18-22]。与 Fe 不同, 大部分的 Mn 赋存于氧化物或氢氧化物中 (>80%), 赋存在残渣态中的占比不足 15%^[23]。因此, 在讨论 Mg 和 Fe 的淋失情况时其影响因素太多, 而淋洗前后 Ca 和 Mn 的组成差异在很大程度上主要反映了沉积物中碳酸盐和铁锰(氢)氧化物的相对含量。本研究所有元素中 Ca 的淋失率最高, 尤其是南海沉积物, 在黄土中次之, 而长江沉积物中最低(图 1), 说明相对于其他沉积物, 海洋沉积物中的碳酸盐含量最高(表 2)。前人数据^[24]显示, 本研究使用的南海 1143 岩芯样品中碳酸盐含量约为 36%, 远高于一般的黄土或古土壤中的碳酸盐含量(约 15%)^[25]和长江沉积物的碳酸盐含量(约 6%)^[26]。因此, Ca 的淋失情况主要与样品碳酸盐的含量有关; 相比于其他沉积物, 海洋沉积物去除了较多的碳酸盐组分。此外, 3 个长江沉积物样品 Ca 的淋失率明显不同(图 1), Y3 中 Ca 的淋失率低于 Y1 和 Y2, 反映了 Y3 中碳酸盐含量偏低。这 3 个长江沉积物样品的粒度和矿物学差异很大^[27-28], Y1、Y2、Y3 分别为粉砂质黏

土、粉砂质砾石和砂质砾石; 而在重矿物组成上, Y1 以辉石和磁铁矿为特征, 而 Y2 和 Y3 以角闪石和石榴石为主^[28]。同时, Y3 在钻孔中的深度相比 Y1 和 Y2 也更深, 经历了更长时间的埋藏和成岩作用, Ca 的流失也更多。尽管不同淋洗方法使用的碳酸盐去除试剂有所区别, 但 Ca 的淋失率基本相近, 说明不同淋洗流程对 Ca 的去除效果都比较一致。

同时, Mn 的淋失量也非常高, 说明 3 种沉积物中去除了较多的铁锰氧化物组分, 且海洋沉积物的 Mn 淋失率最高。事实上, 包括多金属结核和富钴结壳在内的铁锰(氢)氧化物是海洋沉积物中重要的自生物质^[29-31]。针对自生含 Mn 和 Fe 的非碎屑组分, 本文所比较的 3 种流程都选择了盐酸羟胺为试剂来溶解这部分 Mn 和 Fe 组分, 但试剂浓度不同。结果显示, 不同流程淋洗后 Mn 的淋失率有明显不同, 说明非碎屑组分中 Mn 赋存形式可能不同。对于南海沉积物, L 和 F 流程淋洗后 Mn 的淋失率非常接近, 只有 D 流程淋洗后残渣 Mn 的淋失率略高。对于黄土样品 L、F 和 D 流程淋洗后 Mn 的淋失率基本一致但略低; 而对于长江沉积物, 3 个样品经 3 种流程淋洗后 Mn 的含量差别较大, Y1 样品中经 D 流程淋洗后的 Mn 淋失率略高, Y2 样品 3 种流

程差别较小, Y3 样品经 D 流程处理后的 Mn 含量反而低, 这说明 Mn 在 3 个长江沉积物样品中的组成比较复杂。D 流程淋洗后 Mn 的淋失也较高, 推测其主要原因可能是 D 流程中使用了较强的 HCl, 也利于铁锰氧化物的溶解。而对于 Fe 和 Mg, 不同流程淋洗效果有较大差别, 例如对南海样品, L 和 F 流程淋洗后 Fe 和 Mg 的淋失率在 25% 左右; 而 D 流程淋洗后 Fe 和 Mg 的损失率在 60% 左右, 推测其原因可能是较高浓度的盐酸溶解了部分镁绿泥石。

Al、K、Ti 和 Na 四种元素主要赋存于碎屑硅酸盐组分中^[32-33], 因此这些元素在各沉积物中的淋失率均较低(南海沉积物的 Na 除外), 可以作为判断碎屑组分是否被化学淋滤的指示。南海沉积物中 Na 的淋失较高(图 1), 这可能是因为未淋洗南海沉积物中的 Na 主要是以吸附态形式存在, 随着化学淋洗这部分 Na 迅速溶解释放, 导致 Na 的淋失率异常高。在长江沉积物和黄土样品中, Al、K、Ti 的淋失率整体高于南海沉积物, 这和前者碎屑矿物含量高有关系(表 1)。而经流程 D 淋洗后样品 Al、K、Ti 这 3 种元素的淋失率普遍高于 L 和 F 流程, 暗示 D 流程可能导致部分碎屑组分遭到破坏, 其原因应该还是与 D 流程所采用 1.5 M 的 HCl 酸性最强有关(表 2)。有研究显示 Al 在沉积物中还可能以胶体的形式存在, 因此一些强的酸可能会破坏含 Al 的胶体^[34]。同时, 更强的酸也有可能破坏碎屑组分, 比如富含 K、Mg、Al 元素的黏土矿物^[35]。图 1 显示 D 流程淋洗后 Fe 和 Mg 的淋失都明显高于 L、F 流程也支持了这一点^[6, 31]。与南海沉积物 Na 的高淋失率不同, 长江沉积物和黄土样品经过淋洗后 Na 的淋失率非常低。值得注意的是, 与其他元素在 D 流程淋洗后淋失率更高不同, 长江沉积物和黄土样品的 Na 在 L 和 F 流程淋洗后的淋失率比 D 流程淋洗后的淋失率更高一些。结合 D 流程与 L、F 流程的主要区别, 推测在长江沉积物和黄土样品中的 Na 主要赋存于可还原组分中^[36], 而 L 和 F 流程使用的盐酸羟胺浓度更高, 更易于溶解样品中的可还原组分(表 2)。

通过以上讨论可知, 主量元素淋洗前后的差别一方面反映了不同类型沉积物在化学组成上的差异, 另一方面也说明不同淋洗流程对沉积物碎屑组分的提取有一定区别。由于 D 流程在去除碳酸盐组分时使用了更强的 HCl, 因而对各元素淋失率更高, 尤其是碳酸盐含量更高的南海沉积物样品。但是更强的酸也可能造成包括黏土矿物(镁绿泥石)在内的部分硅酸盐碎屑组分的溶解, 因此对绝

大部分样品经 D 流程处理后的 Al、K、Ti、Mg 的淋失率高于 L 和 F 两个流程。

3.2 不同淋洗方法对碎屑组分 REE 测试的影响

沉积物碎屑组分 REE 的配分模式是 REE 组成的重要特征, 可以提供基岩 REE 组成的信息^[32, 37], 而沉积物中非碎屑组分会对碎屑组分 REE 的测试产生严重干扰。沉积物不同相态组分中 REE 的组成有显著的差别: ①吸附态: 黏土中存在大量的吸附态 REE, 一般富集 LREE^[38-39]; ②可酸溶态: 碳酸盐态中的 REE 含量一般比 UCC 低一个数量级^[40-42]; ③可还原态: 铁锰氧化物的 REE 含量比 UCC 高将近一个数量级, 一般富集 MREE 且显示出 Ce 的正异常, 但铁锰氢氧化物中的 REE 含量却比 UCC 低一个数量级^[31, 43]; ④可氧化态: 有机质的 REE 含量与 UCC 相近, 其 LREE 与 MREE 相对富集^[43]。已有研究表明沉积物 REE 组成受沉积物粒度、矿物组成、化学作用等因素的影响, 主要赋存于黏土、铁锰氧化物以及有机质中的 REE 也影响了沉积物 REE 组成^[31, 39, 43]。此外, 淋洗过程中易溶重矿物的溶解也有可能释放部分 REE^[44]。因此, 经过化学淋洗后, 随着不同组分的溶解, 非碎屑组分中的 REE 释放会干扰沉积物碎屑组分 REE 的检测。

本研究中, 大多数样品淋洗前 REE 的含量均大于或者等于 UCC, 淋洗后 REE 下降明显, 其含量几乎都低于 UCC(图 2), 尤其是 D 流程淋洗后残渣 REE 含量明显低于 F 和 L 流程淋洗后的残渣。3 个长江沉积物样品表现出明显不同的 REE 含量, 其 REE 配分模式也略微不同(图 2), 这与 3 个样品在矿物学组成上的差异有关。Y3 淋洗前 REE 含量就低于 UCC, 这可能与其粒度较粗^[27]、石英含量较高有关。而 Y1 经 F 和 L 流程淋洗后仍高于 UCC, 可能是由于其粒度较细、含有大量富含 REE 的黏土矿物^[27]。D 流程淋洗后 REE 含量降低, 可能是由于 D 流程中酸性太强, 导致部分碎屑组分发生了溶解。黄土样品经过不同流程淋洗后的 REE 含量相差不大, 这与黄土样品在组成上相对均一有关系。

从图 2 可知, 绝大多数样品经过化学淋洗后, MREE 富集现象减弱甚至消失; HREE 富集, 并且个别样品的 Ce 负异常现象减弱, 甚至出现正异常, 这说明沉积物中铁锰氧化物和有机质明显被去除^[31, 43]。其中 D 流程处理后的现象更为明显, 南海沉积物经 D 流程处理后显示 LREE 显著亏损(图 2)。本文南海沉积物的有机碳含量为 0.24%~0.47%, 平均为 0.34%; 而一般黄土有机碳含量约为 0.04%~0.7%,

平均为 0.2%^[45], 长江钻孔沉积物有机碳含量约为 0.08%~0.2%, 平均为 0.16%^[46], 可见本文所用南海沉积物样品有机碳含量明显高于黄土和长江沉积物。D 流程以灼烧的方式处理南海沉积物, 可以更加充分彻底地去除有机碳, 而考虑到有机碳 LREE 相对富集^[43], 因此该流程处理后的 REE 出现显著的 LREE 亏损。

综合以上讨论, 不同流程淋洗后各样品的 REE 配分模式发生了明显的变化。其中, D 流程淋洗后的 REE 减少更多, 可能是由于 D 流程使用灼烧的方式、对有机碳的去除更为完全。另一方面, 结合主量元素 Mg、K、Na、Ti、Al 的淋失率推测, D 流程也可能溶解了部分黏土矿物, 破坏了沉积物中的碎屑组分。与其他流程相比, D 流程处理后的南海沉积物 REE 配分模式发生了显著的变化, 说明 HCl 对于处理碳酸盐组分有些过度, 可能导致硅酸盐组分的溶解, 推荐使用酸性弱一些的醋酸钠缓冲溶液去除沉积物中的碳酸盐组分。

3.3 不同淋洗方法对碎屑组分 Sr-Nd 同位素测试的影响

^{87}Sr 是由 ^{87}Rb 衰变形成, 在表生过程中 Sr 的活动性强于 Rb, 化学风化产物的 Rb/Sr 往往高于源岩^[47]。此外 Rb 极易被黏土吸附, 这也会导致风化产物中的 Rb/Sr、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 偏高。在 Sm-Nd 同位素体系中, ^{143}Nd 为 ^{147}Sm 衰变形成的放射成因核素, 二者同为 REE, 化学性质相似, 其在表生过程中一般不会发生分馏^[48-50], $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 一般只会由于 ^{147}Sm 的衰变而随时间不断增高。前人研究表明, 沉积物碎屑组分的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 一般会高于自生组分, 而 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 则恰好相反, 低于自生组分^[6, 51]。

本文结果显示, 沉积物经过化学淋洗后 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 上升, 而 ϵNd 下降, 说明去除的非碎屑组分的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 低于碎屑组分, 而 ϵNd 高于碎屑组分, 这与前人研究结果一致; 但是 Sr 和 Nd 同位素在经历不同流程淋洗后也有明显差别(图 3)。南海沉积物经过化学淋洗后 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 上升最多, 这与海洋沉积物中自生碳酸盐组分含量高有关系。由于 Sr 和 Ca 的化学性质非常相似, Sr 容易替换 Ca, 在碳酸盐中含量非常高(仅次于残渣态), 但其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成和残渣态相差非常大^[52]。因此随着碳酸盐组分的去除, 沉积物残渣态中的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 会发生显著的上升。前文中我们根据 Ca 的淋失情况(图 1)推测 3 个长江样品的碳酸盐含量为 $Y1 > Y2 > Y3$, 而 3 个样品淋洗后 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的上升同样表现为 $Y1 > Y2 > Y3$ (图 3a),

进一步证实这种 Sr 同位素的升高与碳酸盐组分的含量有关。

从淋洗方法上来看, L 和 F 流程淋洗后样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 相似、没有明显差别, 而对南海沉积物 D 流程淋洗后样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 明显升高更多。这是因为 D 流程使用了酸性更强的盐酸, 可能使南海沉积物中的碳酸盐组分去除的更加充分, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 上升更为明显。另一方面, D 流程造成了明显的 Mg、K、Al、Ti 和 Na 的显著淋失(图 1)以及 REE 配分模式的明显变化(图 2), 本文推测 D 流程的盐酸也可能会溶解一些 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 较高的硅酸盐矿物, 如云母类矿物^[53-54]。

相比于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 沉积物经过不同流程淋洗后 ϵNd 的差别更加明显(图 3d-f), 可见不同化学淋洗流程对碎屑组分 ϵNd 同样具有一定影响, 这种影响程度在不同类型沉积物中有一定差异。南海沉积物经不同流程淋洗后的 ϵNd 差异最大, 长江沉积物次之, 而黄土样品淋洗后 ϵNd 差别最小。对南海沉积物来说, 3 个样品不同流程淋洗后 ϵNd 的特征基本是一致的, 表现为 L 流程淋洗后 ϵNd 降低最少, 其次是 F 流程, D 流程淋洗后 ϵNd 降低最多。出现该现象的原因应该与 D 流程淋洗后 Sr 同位素升高最多类似, 都是由于 D 流程使用了酸性更强的盐酸, 导致碳酸盐组分的彻底溶解以及部分硅酸盐组分的溶解。黄土样品由于均一化程度较高, 因此 3 个样品不同流程淋洗后 ϵNd 的差别基本在误差范围之内, 无明显差别。3 个长江沉积物样品经不同流程淋洗后 ϵNd 变化没有明显规律, 应该是 3 个样品矿物和地球化学组成差别太大造成的。

为了进一步了解不同淋洗流程对沉积物 Sr-Nd 同位素的影响, 本文对比了不同流程淋洗后同位素的变化与对应元素淋失率的关系(图 4)。与主量元素淋失率计算类似, 我们这里也分别计算了 Sr 和 Nd 的元素淋失率。将样品经 F、D 和 L 三种流程淋洗后 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的值减去未淋洗样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的值定义为 $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (图 4), 淋洗前后 ϵNd 的变化定义为 $\Delta\epsilon\text{Nd}$ 。结果显示三种流程 $\Delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 Sr 的淋失率具有非常好的相关性(R^2 均超过 0.9), 但是三者的斜率略微不同, 分别为 0.0234、0.0247、0.0312。其中 D 流程斜率最高, 这是由于 D 流程能够更彻底地去除碳酸盐组分, 而碳酸盐组分的淋失对于碎屑组分 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的结果影响非常大, 所以图 4 中 D 流程拟合线的斜率最大。而不同流程处理后的 $\Delta\epsilon\text{Nd}$ 和 Nd 的淋失率相关性略低一些, 对应 L、F、D 三种流程的 R^2 分别为 0.21、0.50、0.69, 且斜率相差较大。在这 3 种淋洗流程中, F 和 D 淋洗后 ϵNd 与 Nd 的淋

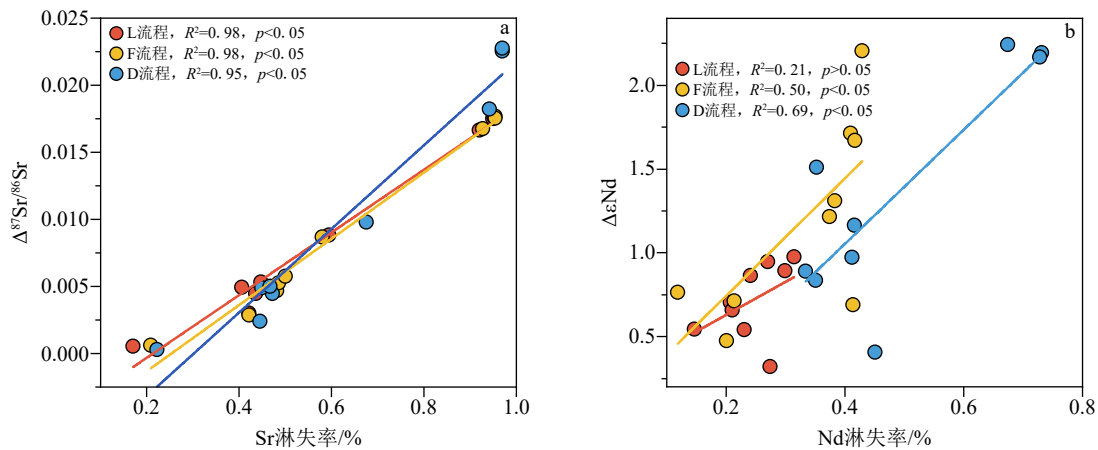


图4 沉积物淋洗后的 Sr-Nd 同位素变化与其元素淋失率的关系

Fig.4 Relationship between Sr-Nd isotopic changes and elemental leaching rates after leaching

失率的相关性都 >0.5 , 只有 L 流程淋洗后 ϵNd 与 Nd 的淋失率显示了非常弱的相关。从相关性统计上看, 主要原因是 L 流程淋洗后 ϵNd 的降低不明显, Nd 的淋失率也偏低。在本文大部分的比较中, F 和 L 两种淋洗方法的效果基本一致, 这源于二者在试剂选择上没有本质的区别, 仅在操作上有一些不同。L 流程普遍在各步淋洗的反应时间更长, 并增加一些超声和搅拌。推测其原因可能是由于反应过长, 导致部分已经溶解的 Nd 又重新吸附到了碎屑组分表面, 所以才导致无论是 Nd 的淋失率还是 ϵNd 的降低都不够明显。但是, 以上推测还缺乏直接证据的支持。

综上所述, 不同化学淋洗方法对沉积物碎屑组分 Sr-Nd 同位素的测试有一定影响。本研究显示在非碎屑组分中, 影响碎屑组分 Sr 同位素组成的主要是碳酸盐组分, Sr 同位素的变化与 Sr 的淋失率有显著相关关系。处理碳酸盐含量不高的黄土和长江沉积物时, 不同化学淋洗方法对 Sr 同位素的测试影响较小, 但是处理富含碳酸盐的海洋沉积物样品时, 酸的强弱决定了对碳酸盐组分的去除效果, 过强的酸可能进一步导致碎屑组分遭到破坏, 因此使用强酸的 D 流程对碎屑组分 Sr 的测试影响较大。本文更推荐使用酸性更加温和的醋酸钠缓冲溶液。而不同淋洗方法对 Nd 同位素的测试影响更加显著, 但是 Nd 的淋失率与碎屑组分 ϵNd 的关系更加复杂, 不同的淋洗试剂和反应条件对不同类型沉积物 ϵNd 的影响机制还有待进一步的探索。

4 结论

(1) 不同淋洗方法对碎屑组分 REE 和 Sr-Nd 同

位素的测试存在一定影响。D 流程淋洗后的 REE 减少更多, 可能是由于 D 流程使用灼烧的方式, 对有机碳的去除更为完全。同时, D 流程使用了 1.5 mol/L 的盐酸, 导致处理后的 Al、K、Ti、Mg 的淋失率和 REE 损失明显高于使用醋酸钠缓冲溶液的 L 和 F 两个流程。同时, 更强的酸也可能造成包括黏土矿物在内的部分硅酸盐碎屑组分的溶解, 存在一定风险。因此本文推荐使用酸性较适中的醋酸钠缓冲溶液作为沉积物碳酸盐组分的去除试剂。

(2) 非碎屑组分的去除会导致沉积物碎屑组分 Sr 同位素升高, 影响碎屑组分 Sr 同位素组成的主要是碳酸盐组分, Sr 同位素的变化与 Sr 的淋失率有显著相关关系。但是处理富含碳酸盐的海洋沉积物样品时, 强酸淋洗对 Sr 同位素测试有较显著影响, 而不同弱酸淋洗对 Sr 同位素的测试影响不大。非碎屑组分的去除会导致沉积物碎屑组分 ϵNd 同位素降低, 但是 Nd 的淋失率与碎屑组分 ϵNd 的关系相比 Sr 更加复杂, 过长的反应时间和震荡可能也不利于非碎屑组分的去除, 具体处理流程和反应条件对不同类型沉积物 ϵNd 的影响机制还有待进一步探索。

(3) D 流程在处理三种类型沉积物时, 造成了部分碎屑组分的溶解。相比之下, F 和 L 流程则较好地保留了碎屑组分。从对主量元素测试影响看, F 和 L 方法在整体效果上比较接近, 但对于微量元素, F 方法的淋失率略高。F 和 L 方法淋洗后的 Sr 同位素测试结果类似, 而 L 流程淋洗后的 Nd 同位素值略高, 表明震荡方式和反应时间确实对 Nd 同位素测试有一定影响。

致谢: 感谢同济大学徐娟高级工程师以及段

知非、陈金牛和王辉等博士对实验过程的指导和帮助。

参考文献 (References)

- [1] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [2] Rauret G, Rubio R, López-Sánchez J F. Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1989, 36(2): 69-83.
- [3] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57-61.
- [4] Ure A M, Quevauviller P, Muntau H, et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1-4): 135-151.
- [5] Poulton S W, Canfield D E. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates[J]. *Chemical Geology*, 2005, 214(3-4): 209-221.
- [6] Bayon G, German C R, Boella R M, et al. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis[J]. *Chemical Geology*, 2002, 187(3-4): 179-199.
- [7] Schultz M K, Burnett W C, Inn K G W. Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1998, 40(2): 155-174.
- [8] Dosseto A, Hesse P P, Maher K, et al. Climatic and vegetation control on sediment dynamics during the last glacial cycle[J]. *Geology*, 2010, 38(5): 395-398.
- [9] Depaolo D J, Maher K, Christensen J N, et al. Sediment transport time measured with U-series isotopes: results from ODP North Atlantic drift site 984[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 248(1-2): 394-410.
- [10] Li L, Liu X J, Li T, et al. Uranium comminution age tested by the eolian deposits on the Chinese Loess Plateau[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 467: 64-71.
- [11] Francke A, Carney S, Wilcox P, et al. Sample preparation for determination of comminution ages in lacustrine and marine sediments[J]. *Chemical Geology*, 2018, 479: 123-135.
- [12] Chen J F, Li C, Galy A, et al. Uranium-series comminution ages constrain large catchment erosion and its response to climate change: a case study from the Changjiang[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2024, 625: 118493.
- [13] 骆正骅, 李超, 赖正, 等. 树脂柱串联法分离地质样品中 Sr-Nd-U[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(1): 102-113. [LUO Zhenghua, LI Chao, LAI Zheng, et al. Separation of Sr, Nd, and U from geological samples using tandem resin column[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(1): 102-113.]
- [14] Rudnick R L, Gao S. 3.01 - Composition of the continental crust[M]// Holland H D, Turekian K K. *Treatise on Geochemistry*. Oxford: Pergamon, 2003, 3: 1-64.
- [15] Haese R R, Wallmann K, Dahmke A, et al. Iron species determination to investigate early diagenetic reactivity in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(1): 63-72.
- [16] Whiteley J D, Pearce N J G. Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey, N. Wales, UK[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(6): 901-913.
- [17] Lyons T W, Severmann S. A critical look at iron paleoredox proxies: new insights from modern euxinic marine basins[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(23): 5698-5722.
- [18] Canfield D E. Reactive iron in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(3): 619-632.
- [19] Aller R C, Blair N E. Sulfur diagenesis and burial on the Amazon shelf: major control by physical sedimentation processes[J]. *Geo-Marine Letters*, 1996, 16(1): 3-10.
- [20] Raiswell R, Canfield D E. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments[J]. *American Journal of Science*, 1998, 298(3): 219-245.
- [21] Poulton S W, Raiswell R. The low-temperature geochemical cycle of iron: from continental fluxes to marine sediment deposition[J]. *American Journal of Science*, 2002, 302(9): 774-805.
- [22] Zhu M X, Hao X C, Shi X N, et al. Speciation and spatial distribution of solid-phase iron in surface sediments of the East China Sea continental shelf[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(4): 892-905.
- [23] Balikungeri A, Robin D, Haerdi W. Manganese in natural waters I. Speciation of manganese in running waters and sediments[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1985, 19(3): 227-241.
- [24] Wan S M, Li A C, Clift P D, et al. Development of the East Asian summer monsoon: evidence from the sediment record in the South China Sea since 8.5 Ma[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 241(1): 139-159.
- [25] Meng X Q, Liu L W, Wang X T, et al. Mineralogical evidence of reduced East Asian summer monsoon rainfall on the Chinese loess plateau during the early Pleistocene interglacials[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 486: 61-69.
- [26] 范德江, 杨作升, 王文正. 长江、黄河沉积物中碳酸盐组成及差异[J]. *自然科学进展*, 2002, 12(1): 60-6462-66. [FAN Dejiang, YANG Zuosheng, WANG Wenzheng. Carbonate composition and differences in sediments of Yangtze River and Yellow River[J]. *Progress in Chinese Natural Sciences*, 2002, 12(1): 60-6462-66.]
- [27] Yue W, Jin B F, Zhao B C. Transparent heavy minerals and magnetite geochemical composition of the Yangtze River sediments: implication for provenance evolution of the Yangtze Delta[J]. *Sedimentary Geology*, 2018, 364: 42-52.
- [28] Yue W, Yang S Y, Zhao B C, et al. Changes in environment and provenance within the Changjiang (Yangtze River) Delta during Pliocene to Pleistocene transition[J]. *Marine Geology*, 2019, 416: 105976.

- [29] Chauhan O S, Gujar A R, Rao C M. On the occurrence of ferromanganese micronodules from the sediments of the Bengal Fan: a high terrigenous sediment input region[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1994, 128(3-4): 563-573.
- [30] Barling J, Arnold G L, Anbar A D. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 193(3-4): 447-457.
- [31] Bayon G, German C R, Burton K W, et al. Sedimentary Fe-Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 224(3-4): 477-492.
- [32] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite[J]. *Nature*, 1979, 279(5710): 206-210.
- [33] Schroeder J O, Murray R W, Leinen M, et al. Barium in equatorial Pacific carbonate sediment: terrigenous, oxide, and biogenic associations[J]. *Paleoceanography*, 1997, 12(1): 125-146.
- [34] Zhang C S, Wang L J, Zhang S, et al. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China[J]. *Applied Geochemistry*, 1998, 13(4): 451-462.
- [35] 盛雪芬, 杨杰东, 李春雷, 等. 黄土和沉积岩中分离方解石和白云石的方法实验 [J]. *岩矿测试*, 2000, 19(4): 264-267. [SHENG Xuefen, YANG Jiedong, LI Chunlei, et al. A method for separation of calcite and dolomite in loess and sedimentary rocks[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2000, 19(4): 264-267.]
- [36] 邹亮, 韦刚健. 顺序提取法探讨沉积物中主元素在不同相态的分配特征 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(2): 133-140. [ZOU Liang, WEI Gangjian. Distribution of major elements in sediment by sequential extraction procedures[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2007, 27(2): 133-140.]
- [37] McLennan S M. Chapter 7. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[M]. //Lipin B R, McKay G A. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Berlin, Boston: De Gruyter, 1989, 21(1): 169-200.
- [38] Alshameri A, He H P, Xin C, et al. Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: adsorption operative parameters[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 185: 149-161.
- [39] Borst A M, Smith M P, Finch A A, et al. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4386.
- [40] Tostevin R, Shields G A, Tarbuck G M, et al. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings[J]. *Chemical Geology*, 2016, 438: 146-162.
- [41] Zhao Y Y, Wei W, Li S Z, et al. Rare earth element geochemistry of carbonates as a proxy for deep-time environmental reconstruction[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2021, 574: 110443.
- [42] Zhao Y Y, Wei W, Santosh M, et al. A review of retrieving pristine rare earth element signatures from carbonates[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2022, 586: 110765.
- [43] Freslon N, Bayon G, Toucanne S, et al. Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 177-198.
- [44] 杨守业, 王中波. 长江主要支流与干流沉积物的 REE 组成 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2011, 30(1): 31-39. [YANG Shouye, WANG Zhongbo. Rare earth element compositions of the sediments from the major tributaries and the main stream of the Changjiang River[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2011, 30(1): 31-39.]
- [45] 周斌, 古再丽努尔·外力, Peterse France, 等. 黄土高原中部 450ka 以来植被演化的有机碳同位素与分子化石记录 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2016, 46(4): 509-518. [Zhou Bin, Guzalnur Wali G, Peterse F, et al. Organic carbon isotope and molecular fossil records of vegetation evolution in central Loess Plateau since 450 kyr[J]. *Science China Earth Sciences*, 2016, 59(6): 1206-1215(4): 509-518.]
- [46] 杨守业, 李从先. 长江三角洲晚新生代沉积物有机碳、总氮和碳酸盐组成及古环境意义 [J]. *地球化学*, 2006, 35(3): 249-256. [YANG Shouye, LI Congxian. Compositions of organic elements and carbonate in the Late Cenozoic sediments of the Changjiang Delta: implication for paleoenvironmental changes[J]. *Geochimica*, 2006, 35(3): 249-256.]
- [47] Dasch E J. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, 33(12): 1521-1552.
- [48] Goldstein S L, O'Nions R K, Hamilton P J. A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984, 70(2): 221-236.
- [49] Borg L E, Banner J L. Neodymium and strontium isotopic constraints on soil sources in Barbados, West Indies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(21): 4193-4206.
- [50] Goldstein S J, Jacobsen S B. Nd and Sr Isotopic Systematics of river water suspended material: - implications for crustal evolution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 87(3): 249-265.
- [51] Abbott A N, Löhner S C, Payne A, et al. Widespread lithogenic control of marine authigenic neodymium isotope records? Implications for paleoceanographic reconstructions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 319: 318-336.
- [52] 赖正. 长江口放射成因锶同位素的地球化学行为 [D]. 上海: 同济大学, 2021. [LAI Zheng. Geochemical behavior of radiogenic strontium isotopes in the Changjiang River estuary[D]. Shanghai: Tongji University, 2021.]
- [53] Tripathy G R, Singh S K, Krishnaswami S. Sr and Nd isotopes as tracers of chemical and physical erosion[M]//Baskaran M. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012: 521-552.
- [54] Garçon M, Chauvel C, France-Lanord C, et al. Which minerals control the Nd-Hf-Sr-Pb isotopic compositions of river sediments?[J]. *Chemical Geology*, 2014, 364: 42-55.