



海底地下水排泄对海洋锶储库的影响

王一清, 吴自军

同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海, 200092

内容提要:海底地下水排泄(submarine groundwater discharge, SGD)不仅是全球水循环的重要组成部分,也是各种溶解化学物质由陆向海输送的重要而隐蔽通道。笔者等在全球海洋锶来源的基础上,综述了多种岩性含水层条件下SGD锶的地球化学行为及其控制因素,并利用已有的SGD通量和高分辨率全球岩性数据,计算出更为保守和精确的SGD锶通量及同位素组成,确认了SGD是海洋贫放射成因锶的重要来源之一,起到平衡河流输入的富放射成因锶的作用。

关键词:海底地下水排泄;地下河口;锶同位素;海洋锶储库

锶广泛存在于岩石、土壤、水和生物体中,其浓度及其同位素组成变化范围较大,并受多种过程与因素影响,常被作为古环境记录(Hess et al., 1986)、古海平面变化(Burke, 1982)、碳酸盐岩成岩作用机制(Bellefroid et al., 2018)以及环境污染来源示踪(Nigro et al., 2017)等方面的重要地球化学指标,在地质学研究中具有广泛的应用。

海洋是锶的重要储库,其含量与同位素组成主要受壳源和幔源所控制,其中陆源锶主要来源于大陆地表风化系统及大陆河流输入的富放射成因锶($n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.7119$),幔源锶主要来源于洋中脊热液交换及海底玄武岩的热液蚀变提供的贫放射性成因锶($n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.703$)(Palmer et al., 1989)。然而,通过分析海洋锶及同位素体系各输入和输出组成和通量,显示全球海洋锶储库存在不平衡(Basu et al., 2001; Beck et al., 2013),探寻引起这种不平衡的原因及其地球化学机制是近些年来学界关注的研究热点问题之一。

海岸带是海陆之间相互连接、相互作用的过渡地带。由于海岸带含水层与海洋自由相通,地下水在由陆向海输送过程中与近岸海水交换混合,最终经海底释放进入近岸水体,该过程被认为是“海底地下水排泄(submarine groundwater discharge, SGD)”(Burnett et al., 2003)。作为海岸带陆海相

互作用的典型过程,SGD不仅是全球水循环的重要组成部分,更是各种化学物质从陆地向海洋输送的一个重要而隐蔽的通道,在全球海洋物质收支平衡中发挥着极其重要的作用(Moore, 2010; Rodellas et al., 2015; 吴自军等, 2021)。

壳源锶长期以来被认为只有河流输入,但自从Basu等(2001)在Science报道了孟加拉盆地SGD输送的锶对全球海洋具有重要的影响后,学界开始意识到壳源锶的来源除河流外,SGD的贡献不容忽视。近些年来,随着地球化学和同位素化学分析技术的发展,河流及幔源锶通量及其同位素组成特征得到较为全面的认识,国内已有一些文献综述了相关研究进展(贺秀斌, 1997; 胡作维等, 2015),而有关SGD锶的输送及其对海洋锶储库影响的研究则明显不足(Mayfield et al., 2021)。

笔者等将在分析全球海洋锶来源的基础上,综述多种岩性含水层条件下SGD锶地球化学行为及其影响因素的研究进展和存在问题,利用已有的SGD通量和高分辨率全球岩性数据,对前期较为粗略的SGD锶通量及其同位素进行了修正,以期加深SGD对全球海洋锶储库贡献的理解与认识。

1 全球海洋锶来源及其同位素组成

自然界中锶有4种稳定同位素: ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr

注:本文为国家自然科学基金面上资助项目“海底地下水排泄过程中溶解无机碳的迁移转化及其对海洋的贡献”(编号:41976057)的成果。

收稿日期:2021-10-17;改回日期:2022-01-10;网络首发:2022-02-20;责任编辑:刘志强。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.02.001

作者简介:王一清,男,1996年生,硕士研究生,海洋地球化学专业;Email: 740940668@qq.com。通讯作者:吴自军,男,1973年生,教授,博士生导师,主要从事海洋地球化学研究;Email: wuzj@tongji.edu.cn。

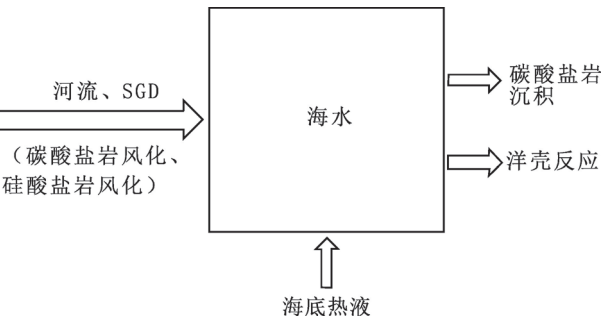


图 1 海洋锶循环模式(据 Vollstaedt et al. , 2014 修改)

Fig. 1 Marine strontium cycle model
(modified from Vollstaedt et al. , 2014)

和⁸⁸Sr,在地壳中的丰度分别为 0.56%、9.86%、6.98%、82.59%。锶同位素组成特征可用来示踪其来源和去向。一般而言,富钾的岩石(侵入岩、变质岩、硅质沉积岩)具有更高的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值,这是因为⁸⁷Sr是由⁸⁷Rb衰变而来,⁸⁷Rb可替代岩石中的钾;相反,由于锶可交换钙,故富钙岩石(碳酸盐岩、蒸发岩、火山岩)具有更低的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值(刘昊年等,2007)。随着对锶端元同位素组成研究的不断深入,发现个别端元的锶具有相似的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值,为了更精准的示踪端元,越来越多的研究开始引入非传统稳定锶同位素 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ (李富山等,2011;李百蝉等,2018;赖正等,2021)。

当前,壳源锶(河流锶和SGD锶)、幔源锶以及碳酸盐岩锶在全球的同位素组成及其通量的数据已经被大量收集,为构建全球海洋的锶循环模型提供了基础。Vollstaedt等(2014)利用显生宙以来碳酸盐岩 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 数据,定性地总结了海洋锶的源汇模式(图1),即海洋锶通量的源项主要有河流、SGD和海底热液还有少量雨水和溶解海相沉积物;海洋锶通量的汇相大部分为海相碳酸盐岩埋藏,还有少部分为海底热液流体交换。

Krabbenhöft等(2010)和Pearce等(2015)利用已有的文献数据做定量分析,联立放射成因 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 与非传统稳定锶同位素 $\delta^{88/86}\text{Sr}$,建立了现代海洋锶同位素循环模型(图2)。上述模型假设海洋锶主要来源于河流、SGD、洋中脊高温热液、洋中脊侧翼低温热液、热液流体反应中伴生的海洋沉积岩。总的物源输入 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值高于海水且偏向河流,河流输入的锶是现代海洋 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 唯一的富放射性来源,其余锶来源的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值是低于海水的。由于洋壳交换反

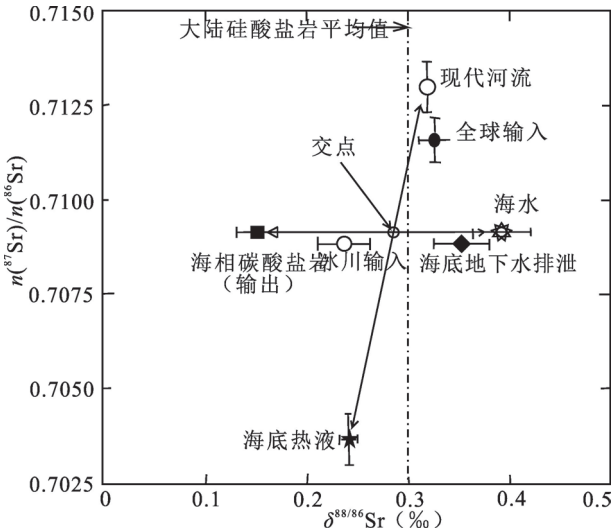


图 2 海洋锶同位素循环模型(不同通量的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 和 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 组成分别定义了碳酸盐岩与海水、热液与河水端元间的分馏(横线)和混合关系(斜线)。通量加权后的全球锶输入没有落在两线交点上,且 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 远高于交点,这与冰川后风化作用导致河流锶向海洋供应的增加相一致)(Krabbenhöft et al. , 2010 和 Pearce et al. , 2015)

Fig. 2 Marine strontium isotope cycle model. The various flux $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ and $\delta^{88/86}\text{Sr}$ compositions define a fractionation (transverse line) and mixing (obliqueline) relationship between the carbonate and seawater, and hydrothermal and river water end-members respectively. The flux-weighted global strontium input does not fall at the intersection of the two lines, and $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ is much higher than the intersection, which is consistent with the increase of river strontium supply to the ocean due to post-glacial weathering referenced by Krabbenhöft et al. , 2010 and Pearce et al. , 2015

应占海洋锶汇比例极小,海洋碳酸盐被视为海洋锶唯一的“汇”,其 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值和 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 值均远低于输入值,这种差异体现了现代海洋锶储库的不平衡性,而上一次冰川期的输入值则十分接近现代的输出值,这可能反映了冰川期的锶同位素平衡。

上述模型提升了学界对于海洋锶同位素平衡的认识。但需要指出的是,由于该模型引用的数据十分有限,因此其估算的源汇结果尚需进一步完善。以SGD为例, $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 仅采用了全球9个点位的数据(Beck et al. , 2013),而 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 仅采用了4个点位数据(Neymark et al. , 2014),过少的采样分析显然很难代表全球SGD锶同位素组成及其通量。因此,我们需要进一步对全球更多典型区域的SGD进行采样分析,从而更准确地获取全球SGD锶同位

素组成特征和通量,厘清各端元之间的关系,最终完善现代海洋锶同位素循环模型。

2 地下河口中锶的地球化学行为

在20世纪90年代以前,只有极少量的SGD研究报道,但自Moore等(1996)在Nature上撰文指出美国东部320 km长的海岸线上的SGD通量大小和当地江河排入海洋中的水量具有相同的数量级,从此SGD的重要性逐步得到学界公认。为了强调海岸带含水层中水体混合作用以及所发生化学过程的重要性,Moore(1999)引入了地下河口(subterranean estuary, STE)的概念,即在与海水自由连通的滨海含水层中,地下淡水与入侵至含水层的海水所组成的混合区域。该区域具有水体滞留时间长、水岩作用强烈以及缺氧导致的强还原性等特点(Santos et al., 2012)。在STE中,陆源地下淡水(submarine fresh groundwater discharge, SFGD)与海水并非保守混合,而是会形成化学性质不同于陆源地下淡水的再循环海水(recirculated saline groundwater discharge, RSGD)(Taniguchi et al., 2003; Burnett et al., 2003)。在混合的过程中会发生复杂的生物地球化学反应,如金属氧化物的氧化还原反应、有机质再矿化反应等,从而导致金属离子的吸附和解吸、溶解碳和营养盐的释放等(Moore, 2010)。

STE中锶浓度的变化趋势通常采用锶浓度—盐度来表征。Beck等(2013)基于全球9个站位分析STE中盐度—锶的浓度的关系,发现在水平方向上锶浓度随盐度线性增加。Trezzi等(2017)对地中海地区伊比利亚半岛东岸的碳酸盐岩STE进行了地下水采样,亦认为其锶浓度为保守混合。Mayfield等(2021)则利用来自全球多个STE、涵盖所有岩性的225个SGD样品,绘制了跨盐度梯度的线性趋势线,其线性系数 R^2 大于0.6,表明海底地下水排泄过程中海水再循环组分的锶元素整体上呈保守性。

然而,Charette等(2006)在瓦库伊特湾地下河口的垂直剖面上,发现STE不同层位地下水中的锶亦显示非保守性添加,锶与锰的氧化物随深度同步变化,而不随铁氧化物的变化。究其原因,可能是当铁在相对较低的pH时,铁氧化物表面依然存在正电荷,阻碍了对其他阳离子的吸附;但溶解锰以含水锰氧化物的形式存在,可对微量金属的浓度产生显著的影响(Beck et al., 2010)。上述研究表明岩性及矿物的差异以及氧化还原条件的变化可能是调控STE锶浓度的重要因素。

与锶浓度不同,锶同位素在STE中的地球化学行为更加复杂,由于锶同位素会在地下河口中发生交换与分馏, $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值随 $1/\text{Sr}$ 的变化多呈现典型的非保守性,但也存在保守混合的情况。Beck等(2013)对6个站位的STE两端元(陆源地下水和海水)进行调查分析,结果显示有5个站位表现出显著的锶同位素非保守行为(帕梅特河、瓦库伊特湾、佛罗里达、毛里求斯和尤卡坦),仅有1个表现出锶同位素的保守行为(巴拿马);而Trezzi等(2017)在地中海调研的碳酸盐岩STE中, $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值为保守混合,这与Beck等(2013)对佛罗里达和尤卡坦碳酸盐岩的STE研究结果不同。究其原因,可能是含水层矿物吸附/解吸过程中锶的同位素交换程度不同(Rahaman and Singh, 2012),保守性混合可能是在特定STE中含水层矿物对锶的解吸/吸附影响很小(Trezzi et al., 2017)。

总体来说,目前国内外对STE中有关锶地球化学行为与过程的研究十分有限,其主要的迁移转化机制及其影响因素尚不十分明晰。尽管有诸多学者开展了STE中多种微量溶解金属(Al、Cu、Co、Ni、Pb、Mo、Ag等)的研究,显示一些微量金属在某些地球化学行为上具有共性,如STE中锰的水解与电离对Mo、Co、Ni浓度的影响程度十分接近(Beck et al., 2010),但由于溶解金属的固相分配受活性颗粒物组成的影响非常敏感,单个金属在自然固体表面的吸附性往往表现出较大的差异(O'Connor et al., 2015),故需要在全球多站位开展针对锶的采样分析,尤其要重视在全球不同岩性条件下的STE垂向剖面采样和分析,将有助于加深对STE中锶的地球化学循环过程与机制的理解。

3 全球SGD通量的估算

Burnett等(2003)定义SGD的组成包括两个分量:①来自内陆的纯补给量(通常为淡水);②再循环海水量,即海水在海潮、波浪、咸淡水密度差等因素作用下通过海陆界面进入近海含水层后又回到海洋的水。全球尺度上陆源淡水SGD的估算比较困难。一些学者使用不同的方法,早期的全球SGD估算主要是基于水文模型和水平衡模型。近些年来,精细化、高分辨率的计算机模型被引入SGD通量估算中。早期的全球估算SGD大多数处于河流流量的高端(1%~10%)(除了COSOD II, 1987),且SGD数据量有限,估算量比较粗略;后期引入高分辨率地图并分析更多区域站位SGD,全球SGD通量

的估算更为精确和保守,其值集中于河流流量的低端(0.1%~1%),如 Zhou Yaoquan 等(2019)估算的全球 SGD 通量的体积模型是基于美国宇航局(NASA)横跨北纬 60°至南纬 60°的大陆尺度水文和气候数据集,数据集分辨率高达 15”(约赤道 500 m);而 Luijendijk 等(2020)的全球地下水流量容量模型综合了 39858 个沿海流域的流域几何形状、地形梯度、渗透性和地下水补给,构建了一个全球范围的 SGD 通量。全球淡水 SGD 通量及其在全球河流中所占的比例估算见表 1。由此可知,全球淡水 SGD 通量估算存在很大的偏差(达 4 个数量级)。

SGD 通量估算的不确定性的主要原因是其在全球的分布不均匀。虽然有大量研究估算了区域性 SGD 通量(Michael et al., 2011; Su et al., 2011; Garcia-Orellana et al., 2014; Rodellas et al., 2015),但由于全球范围内研究区域的不均匀以及不同含水层岩石渗透率的变化(Gleeson et al., 2011),因此很难从局地的 SGD 估算外推到全球通量。沉积物疏松的碳酸盐岩海岸、构造运动活跃的火山岩海岸以及地质历史时期的冰期冰蚀作用过后的陡峭海岸是地下水高排泄区。Zektser 等(2006)和 Allegre 等(2010)研究发现火山岛海岸和喀斯特海岸拥有相对较高的淡水 SGD 通量;Zhou Yaoquan 等(2019)建立了全球 SGD 模型,得出大多数淡水 SGD 集中在赤道地区,且热带海岸排放的淡水 SGD 占全球的比例超过 56%,且活动边缘的淡水 SGD 平均排放速率大约是被动边缘的 2 倍。Luijendijk 等(2020)基于全球 SGD 模型,得出淡水 SGD 对远洋的水量和溶解化学物质输送的贡献总体很低,但对沿海地下水贡献则很大,占全球 10%的海岸线占总 SGD 通量的 90%,其通量甚至超过了当地河流流量的 25%。

表 1 全球尺度陆源淡水 SGD 通量估算的汇总

Table 1 Summary of terrestrially-derived fresh SGD fluxes on a global scale

SGD 通量 (km ³ /a)	占河流比例 (%)	估算方法	参考文献
1700	4.4	水文模型	Chandury and Clauer, 1986
100	0.3	水文模型	COSOD II, 1987
2400	6.2	水文区域划分	Zektser et al., 1993, 2006; Zektser, 2000
2200	5.7	水平衡模型	Shiklomanov, 1999
4500~6500	11.7~16.7	水平衡模型	Seiler, 2003
489	1.3	高分辨率数据集	Zhou Yaoquan et al., 2019
225(1.4~500)	0.6(0.004~1.3)	空间解析模型	Luijendijk et al., 2020
286~2400	0.7~6.2	模型修正	Mayfield et al., 2021

4 全球 SGD 输送的锶通量及其同位素组成

4.1 含水层岩性对锶的控制作用

McNutt(2000)指出,浅层(1~2 m)SGD 明显受近期补给过程中积累的大气来源锶的影响。然而,对于更深的 SGD,含水层中发生的水—岩反应,导致矿物的溶解和离子的淋滤,从而影响地下水溶解物质的浓度及同位素组成。全球 SGD 通量、溶解物质浓度及其同位素组成很大程度上取决于模型中海岸岩性的分布,以及从每个不同岩性获取的地球化学参数。

从 20 世纪末到近期,地质学家和地理制图学家一直致力于提高全球岩性地图的分辨率,并对区域岩性进行更细致的分类。Gibbs 和 Kump(1994)为了检验在冰期—间冰期尺度上岩性和水文变化对陆地化学侵蚀的影响,首次编制了较为粗略的全球岩性地图;Suchet 等(2003)开发了世界上第一张分辨率为 1°×1°的岩性图,并分析了 6 种主要岩石类型,按纬度、陆、海域及 49 个大型江河流域的空间分布特征;Dürr 等(2005)选用来自全球的 8300 个样品,以矢量模式在 0.5°×0.5°的分辨率下提出了一份大陆表面岩性数字地图,其中包括了 15 种岩石类型(包括水和冰);Hartmann 和 Moosdorf(2013)将现有区域地质图转化为岩性信息,编制了新的高分辨率全球岩性图(GLiM),GLiM 用 1,235,400 个多边形代表地球表面的岩石类型,并将全球表面的岩石类型分为 16 种。

考虑到 GLiM 中包含了过多的地质区域和岩性信息,为了简化计算,按照 Mayfield 等(2021)的岩性分类方法,将 GLiM 中的 16 种岩性分为 5 类,即喷出火成岩、侵入火成岩、碳酸盐岩、其他沉积岩和复合岩,其分类方法是先将各亚类岩性归纳为一大类

岩性(如将酸性火成岩、基性火成岩、中性火成岩喷出统一归为火成岩)。相比较而言,Beck 等(2013)的岩性分类虽然与 Mayfield 等(2021)的基本相同,但其岩性覆盖范围偏少(仅 17 个地区的地下河口),且使用了分辨率相对较低的岩性地图(2°×2°;Gibbs and Kump, 1994),导致全球各岩性占比的数据估算误差较大。按照 Beck 等(2013)提供的海洋锶同位素质量平衡模型,再结合 Mayfield 等(2021)提供的最新全球范围

内包含所有岩性含水层样本的锶浓度 ($n = 225$) 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值 ($n = 168$) 作为端元值,笔者等重新计算了各岩性含水层 SGD 通量、SGD 输送的锶通量的占比以及各含水层 SGD 的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值对海水锶同位素的贡献程度(表 2)。

尽管通量海洋锶同位素质量平衡公式(Beck et al., 2013)为:

$$I_{\text{sw}}\left(\frac{\text{d}R_{\text{sw}}}{\text{d}t}\right) = \sum_i J_i(R_i - R_{\text{sw}})$$

(1)

方程左侧为海洋中锶存量(I_{sw})与 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值变化率($\frac{\text{d}R_{\text{sw}}}{\text{d}t}$)的乘积,方程右侧为海洋锶输入通量之和(质量通量(J_i)乘以各端元同位素比值(R_i)与现代海水的同位素比值(R_{sw})之差,下标 i 表示各个源项,表 2 中指各岩性含水层输送的 SGD。

从表 2 来看,以侵入火成岩等硅酸盐岩石为主的含水层,其地下水的放射性成因锶高于海水(0.71253),但锶浓度较低($2\text{ }\mu\text{mol/L}$)。碳酸盐岩和喷出火成岩含水层含有相对高浓度的地下水,且 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 比海水低。海相碳酸盐岩的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 比现在海水低(0.70862),这反映了它们形成时的古海水的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 低,而年轻的火山玄武岩由于新近从地幔中熔融,放射性锶含量较低。碳酸盐岩端元对全球平均水平具有不成比例的影响,其以不大的体积比例(17.1%)代表了很高的锶通量(54.8%)。

4.2 陆源淡水 SGD 输送的锶

笔者等将各岩性含水层锶浓度与对应体积通量比重加权平均,可得到全球淡水 SGD 平均锶浓度为 $4.7\text{ }\mu\text{mol/L}$;各岩性含水层 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值与对应锶通量比重加权平均,得到淡水 SGD 的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值为 0.70892。结合锶浓度和本文使用的 SGD 通量($225\sim 489\text{ km}^3/\text{a}$; Zhou Yaoquan et al., 2019; Luijendijk et al., 2020),得出全球淡水 SGD 运输锶通量范围为 $1.1\sim 2.4\text{ Gmol/a}$ (即 $\times 10^9\text{ mol/a}$);将各含水层 SGD 值通量相加,笔者等计算得到陆源淡水 SGD 约占全球 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 储库的 $0.3\%\sim 0.6\%$,并且起到平衡河流输入锶同位素的作用(即低于海水 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值 = 0.70916)(表 3)。

淡水 SGD 的排放通量来自近期的

全球 SGD 估算($225\sim 489\text{ km}^3/\text{a}$; Zhou Yaoquan et al., 2019; Luijendijk et al., 2020)。尽管变化幅度达到了一倍,但相对于 Beck 等(2013)使用的 Zektser 等(2006)和 Burnett 等(2003)的 SGD 通量($2400\sim 8000\text{ km}^3/\text{a}$)却更加精确和保守。造成这种区别的主要原因在于近期的 SGD 通量估算是基于较高分辨率的全球岩性地图,同时在估算时增加了更多的限制条件(如流域几何形状、地形梯度、渗透性和地下水补给等)(Cyronak et al., 2013; Luijendijk, et al., 2020)。

笔者等计算的淡水 SGD 平均锶浓度为 $4.7\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值为 0.70892,其中锶浓度略高于 Beck 等(2013)估算的锶浓度的平均值($2.9\text{ }\mu\text{mol/L}$),而接近其估算的中值($5\text{ }\mu\text{mol/L}$),这可能是因为笔者等使用的 GLiM 地图更加强调了碳酸盐岩对锶浓度的控制作用; $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值与 Beck 等(2013)的估算(0.7089)相当,而略高于 Mayfield 等(2021)的估算(0.70875),这是因为复合岩性模型中也存在碳酸盐岩,模型中碳酸盐岩比例略微增大或缩小,都会明显地影响 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值(Bellefroid et al., 2018)。另外,基于上述方法估算的全球淡水 SGD 携带锶的通量范围为 $1.1\sim 2.4\text{ Gmol/a}$,其约占全球河流锶通量的 $2.3\%\sim 5.1\%$ (河流锶通量为 47 Gmol/a ; Peucker-Ehrenbrink et al., 2013),远低于 Beck 等(2013)估算的锶通量($7.1\sim$

表 2 不同岩性含水层地下水锶组成及其对全球 SGD 锶源的贡献
Table 2 Sr composition of groundwater in different lithology aquifers, and contribution of different lithology sources to the global SGD Sr source

含水层类型 ^a	锶浓度 ($\mu\text{mol/L}$) ^a	$\frac{n(^{87}\text{Sr})}{n(^{86}\text{Sr})}$ ^a	体积通量 (%)	SGD 锶通量 (%)	占海洋锶同位素 储库比例(%) ^b
喷出火成岩	3	0.70695	15.2	9.8	-0.25% ~ -0.54%
侵入火成岩	2	0.71253	15.5	6.6	0.25% ~ 0.54%
碳酸盐岩	15	0.70862	17.1	54.8	-0.34% ~ -0.74%
其他沉积岩	2	0.70931	42	17.9	0.03% ~ 0.06%
复合岩	5	0.70935	10.2	10.9	0.02% ~ 0.04%

a: 地下水的锶浓度和 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 的端元值主要取自 Mayfield 等(2021)的最新估算,并且只考虑了不含盐的、未受污染的地下水;b: 负数表示锶同位素比值比海水低的锶源,而正数表示锶同位素比值比海水高的锶源。本专栏说明了每种岩性的含水层对模型估计的海洋锶同位素储库的贡献。通过 Beck 等(2013)中的锶同位素质量平衡模型计算得出。
a: Strontium concentrations and endmember values of $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ in groundwater are taken from the most recent estimates by Mayfield et al. (2021) and only saline, uncontaminated groundwater is considered. b: A negative number indicates a source with a lower strontium isotope ratio than seawater, while a positive number indicates a source with a higher strontium isotope ratio than seawater. This column illustrates the contribution of each lithologic aquifer to the global flux estimated by the model. Calculated by the strontium isotope mass balance model from Beck et al. (2013)

14 Gmol/a; 约占河流锶 15.1%~29.8%), 而略高于 Luijendijk 等(2020) 的估算结果(2.0%)。岩性和 SGD 通量都会对锶通量造成影响, 本文使用的是较高的锶浓度和较为保守的 SGD 通量, 得到了相对保守的估算结果。

陆源淡水 SGD 约占全球 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 储库的 0.3%~0.6%, 起到平衡河流输入锶同位素的作用。这一结果远低于 Beck 等(2013) 淡水 SGD 对海洋 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值储库的影响(2%~8%), 这是因为笔者等估算的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值与 Beck 等(2013) 估算的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值差别不大, 但锶通量远低于他们的估算值, 故 SGD 对海洋 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 储库的影响相应成比例地缩小。

综上所述, 陆源淡水 SGD 输送锶通量对海洋来说是不可忽视的一部分, 且是贫放射成因锶的重要来源。但就全球而言, 它对海洋锶同位素储库的影响并不像 Beck 等(2013) 认为的那么显著。同时, 由于碳酸盐岩含水层对陆源淡水 SGD 的锶浓度和同位素组成有不成比例的影响, 在以碳酸盐岩为地质背景的区域, 陆源淡水 SGD 对局部海域锶的影响或许会更大(Trezzi et al., 2017)。另外, 由于大多数陆源淡水 SGD 的研究工作是在北半球进行的, 未来需要在更多典型区域开展相关研究, 从而更准确地评估陆源淡水 SGD 在全球锶储库的影响和贡献。

4.3 再循环海水 SGD 输送的锶

由于 STE 中水体与含水层直接接触, 且 SGD 流速慢(<0.23 m/a; Luijendijk et al., 2020)、水体滞留时间长, 导致较为强烈的水岩作用(Frost et al., 2004; Santos et al., 2012)。所以 STE 中淡水与海水并非是简单的双端元保守混合, 而是会形成兼具淡水和海水特征并且反映含水层地球化学性质的第三端元—再循环海水 SGD。

基于 Beck 等(2013) 提出的 STE 内的锶同位素交换模型和 Moore(2010) 提出的淡水在再循环海水 SGD 中的全球平均比重(~10%), 我们估算了再循环海水 SGD 输送的锶的各项指标(表 3)。Beck 等

(2013) 提出的锶同位素交换模型, 当混合过程中盐度为 10 时, STE 中同位素交换最为明显, 平均交换率达 25%; 根据 Mayfield 等(2021) 利用来自全球多个 STE、涵盖所有岩性的 225 个 SGD 样品绘制的跨盐度梯度的线性趋势线, 盐度为 10 对应的锶浓度约为 31 $\mu\text{mol/L}$ 。由于淡水占再循环海水 SGD 的 10% 左右, 再循环海水 SGD 通量约为 2250~4890 km^3/a , 据此计算出再循环海水 SGD 运输的锶通量为 70~152 Gmol/a, 对应的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值为 0.70910, 占海洋锶同位素储库比重为 4.5%~9.8%。

需要指出的是, 笔者等计算选用的数据来源有不确定性。如 Beck 等(2013) 提出的锶同位素交换模型, 虽然模型本身是合理的, 但其仅调查了 5 个 STE 的锶同位素交换, 据此提出了 25% 的平均交换率, 这可能需要更多的 STE 数据来使其更加精确。另外, 笔者等使用的淡水在再循环海水 SGD 中的全球平均比重的估算是选择了一个中间值, 但如果取高值可以达到 36%(Michael et al., 2011), 而低值则几乎可以忽略不计(0.06%; Kwon et al., 2014), 使用较高的淡水比例会获得倾向于陆源淡水 SGD 的锶通量和同位素比值, 反之则倾向于海水。虽然同位素交换影响再循环海水 SGD 的同位素组成, 但没有改变溶解锶的浓度。因此, SGD 中的海水组分并不是溶解锶到海洋的净源。

5 结论与展望

基于已有的研究数据, 通过评估确定了全球平

表 3 SGD 输送的锶的各项指标

Table 3 Indexes of strontium transported by SGD

源项	锶浓度 ($\mu\text{mol/L}$)	$\frac{n(^{87}\text{Sr})}{n(^{86}\text{Sr})}$	锶通量 (Gmol/a)	占海洋锶同位素 储库比例(%)	参考文献
河流	1.22	0.7111	47	100	Peucker-Ehrenbrink et al., 2013
海水	87.2	0.70916	—	—	Charette and Smith, 2010
淡水 SGD	4.7	0.70892	1.1~2.4	-0.3~-0.6	本文计算
再循环海水 SGD	31	0.70910	70~152	-4.5~-9.8	本文计算

负数表示锶同位素比值比海水低的锶源, 而正数表示锶同位素比值比海水高的锶源, 通过 Beck 等(2013) 中的锶同位素质量平衡模型计算得出; 河流输入是海洋锶同位素储库 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值比海水高的锶源, 其他来源起到平衡河流输入的作用; 虽然包含再循环海水的 SGD 的同位素特征与海水不同, 但它并不代表锶到海洋的净通量。
A negative number represents a strontium source with a lower strontium isotope ratio than seawater, while a positive number represents a strontium source with a higher strontium isotope ratio than seawater, which was calculated by the strontium isotope mass balance model in Beck et al., 2013. The river input is the strontium source with a higher $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ ratio than seawater in Marine strontium isotope storage, and other sources balance the river input. Although the isotopic signature of SGD containing recycled seawater differs from that of seawater, it does not represent the net flux of strontium to the ocean

均淡水 SGD 平均锶浓度为 $4.7\ \mu\text{mol/L}$, 对应锶通量为 $1.1\sim 2.4\ \text{Gmol/a}$, $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值为 0.70892 ; 同时, STE 中陆源淡水 SGD 与海水发生混合形成再循环海水, 并在生物地球化学作用的影响下发生锶同位素交换, 再循环海水 SGD 输运的锶通量为 $70\sim 152\ \text{Gmol/a}$, 对应的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值为 0.70910 , 占海洋锶同位素储库比重为 $4.5\%\sim 9.8\%$ 。SGD 携带的锶成为海洋锶同位素储库不可忽视的一部分 ($4.8\%\sim 10.4\%$)。当前海洋锶同位素收支是不平衡的, SGD 与海底热液及其伴生的海洋沉积岩一起, 构成海洋锶储库贫放射成因锶来源, 起到平衡河流带来的富放射成因锶的作用。

一般而言, 锶浓度在不同类型的 STE 中大都表现出保守混和的趋势; 然而, STE 内的同位素交换使得再循环海水 SGD 成为海洋锶同位素储库的重要来源。当前, 有关 STE 中地下水锶同位素交换规律的研究还十分有限, 要确定这一过程对全球锶的影响, 需要重点开展几个方面的工作: ①在全球更多的 STE 中进行代表性样品的采集和分析工作, 尤其要关注高溶解度的碳酸盐岩含水层和高渗透性的火山岩含水层, 识别和分类不同 STE 类型将有助于将不同的物理系统与地球化学过程的联系; ②随着近年来非传统稳定锶同位素 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 技术的发展, 联立 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 和 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 对于 SGD 锶进行研究将有助于我们了解 SGD 锶对海洋锶同位素的影响; ③建议加强在全球不同岩性 STE 中开展相应的剖面采样和分析工作, 这对于深入理解锶在 STE 中的地球化学行为及其控制机理至关重要。相信随着上述研究工作在未来的逐步展开, 将有助于我们更加深入理解 SGD 锶对全球海洋锶储库的影响与贡献。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

贺秀斌. 1997. 微量元素锶及其同位素的地球化学研究与应用前景. 地球科学进展, 12 (1): 15 ~ 19.

胡作维, 李云, 李北康, 黄思静, 韩信. 2015. 显生宙以来海水锶同位素组成研究的回顾与进展. 地球科学进展, 30 (1): 37 ~ 49.

赖正, 苏妮, 吴舟扬, 连尔刚, 杨承帆, 李芳亮, 杨守业. 2020. 流域风化过程稳定锶同位素的分馏与示踪. 地球科学进展, 35 (7): 691 ~ 703.

李百蝉, 冯兰平, 王倩, 陶云, 周炼. 2018. 稳定锶同位素在海洋地球化学循环中的研究进展. 地质科技情报, 37 (4): 100 ~ 105.

李富山, 韩贵琳. 2011. 非传统稳定同位素锶 ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) 的地球化学研究进展. 地球与环境, (4): 585 ~ 591.

刘昊年, 黄思静, 胡作维, 吴萌, 王庆东. 2007. 锶同位素在沉积学中的研究与进展. 岩性油气藏, 19 (3): 59 ~ 65.

吴自军, 王富康, 崔振昂, 高龙, Aliya Zidan, 朱虹霓, 王一清. 2021. 基于近岸系列分层竖井的海底地下水排泄及其营养盐输入研究. 同济大学学报(自然科学版), 49 (3): 449 ~ 457.

Allègre C J, Louvat P, Gaillardet J, Meynadier L, Rad S, Capmas F. 2010. The fundamental role of island arc weathering in the oceanic Sr isotope budget. Earth & Planetary Science Letters, 292(1~2): 51~56.

Basu A R, Jacobsen S B, Poreda R J, Dowling C B, Aggarwal P K. 2001. Large groundwater strontium flux to the oceans from the Bengal Basin and the marine strontium isotope record. Science, 293 (5534): 1470~1473.

Beck A J, Cochran R K, Sanudo-Wilhelmy R A. 2010. The distribution and speciation of dissolved trace metals in a shallow subterranean estuary. Marine Chemistry, 121 (1~4): 145~156.

Beck A J, Charette M A, Cochran J K, Gonnea M E, Peucker-Ehrenbrink B. 2013. Dissolved strontium in the subterranean estuary—Implications for the marine strontium isotope budget. Geochimica et Cosmochimica Acta, 117: 33~52.

Bellefroid E J, Planavsky N J, Miller N R, Brand U, Wang C. 2018. Case studies on the utility of sequential carbonate leaching for radiogenic strontium isotope analysis. Chemical Geology, 497: 88~99.

Burke W H. 1982. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. Geology, 10: 516 ~ 519.

Burnett W C, Bokuniewicz H J, Huettel M, Moore W S, Taniguchi M. 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. Biogeochemistry, 66: 3 ~ 33.

Chandury S, Clauer N. 1986. Fluctuations of isotopic composition of strontium in seawater during the Phanerozoic Eon. Chem. Geology, 59: 293 ~ 303.

Charette M A, Sholkovitz E R. 2006. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 2. geochemistry of the porewater. Geochim. Cosmochim. Acta, 70 (4): 811 ~ 826.

Charette M A, Smith W H F. 2010. The volume of Earth’s ocean. Oceanography, 23: 104 ~ 106.

COSOD II. 1987. Fluid circulation in the crust and the global geochemical budget. Report of the Second Conference on Scientific Ocean Drilling, 6 ~ 8, July.

Cyronak T, Santos I R, Erler D V, Eyre B D. 2013. Groundwater and porewater as major sources of alkalinity to a fringing coral reef lagoon (muri lagoon, cook islands). Biogeosciences, 10 (4): 2467 ~ 2480.

Dürr H H, Meybeck M, Dürr S H. 2005. Lithologic composition of the Earth’s continental surfaces derived from a new digital map emphasizing riverine material transfer. Global Biogeochemical Cycles, 19(4): 1 ~ 22.

Frost C D, Toner R N. 2004. Strontium isotopic identification of water—rock interaction and ground water Mixing. Ground Water, 42 (3): 418 ~ 432.

Garcia-Orellana J, Cochran J K, Bokuniewicz H, Daniel J, Rodellas V, Heilbrun C. 2014. Evaluation of ^{224}Ra as a tracer for submarine groundwater discharge in long island sound (NY). Geochimica et Cosmochimica Acta, 141: 314 ~ 330.

Gibbs M T, Kump L R. 1994. Global chemical erosion during the Last Glacial Maximum and the present: Sensitivity to changes in lithology and hydrology. Paleooceanography, 9 (4): 529 ~ 543.

- Gleeson T, Smith L, Moosdorf N, Hartmann J, Dürr H H, Manning A H, van Beek L P H, Jellinek A M. 2011. Mapping permeability over the surface of the Earth. *Geophysical Research Letters*, 38 (2): 1~6.
- Hartmann J, Moosdorf N. 2013. The new global lithological map database glim: A representation of rock properties at the earth surface. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 13 (12): 1~37.
- He Xiubin. 1997. Recent advances in the trace element and isotopic geochemistry of strontium and the application perspectives. *Advance in Earth Sciences*, 12 (1): 15~19.
- Hess J, Bender M L, Schilling J G. 1986. Evolution of the ratio of Strontium-87 to Strontium-86 in seawater from Cretaceous to present. *Science*, 231 (4741): 979~984.
- Hu Zuowei, Li Yun, Li Beikang, Huang Sijing, Han Xin. 2015. An overview of the strontium isotopic composition of phanerozoic seawater. *Advance in Earth Sciences*, 30 (1): 37~49.
- Krabbenhöft A, Eisenhauer A, Böhm F, Vollstaedt H, Fietzke J, Liebetrau V, Augustin N, Peucker-Ehrenbrink B, Müller M N, Horn C, Hansen B T, Nolte N, Wallmann K. 2010. Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ *, $\delta^{88/86}\text{Sr}$) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74: 4097~4109.
- Kwon E Y, Kim G, Primeau F, Moore W S, Cho Hyung-Mi, DeVries T, Sarmiento J L, Charette M A, Cho Yang-Ki. 2014. Global estimate of submarine groundwater discharge based on an observationally constrained radium isotope model. *Geophysical Research Letters*, 41: 8438~8444.
- Lai Zheng, Su Ni, Wu Zhouyang, Lian Eegang, Yang Chengfan, Li Fangliang, Yang Shouye. 2020. Stable strontium isotopic fractionation during chemical weathering in drainage basins: Mechanisms and applications. *Advance in Earth Sciences*, 35 (7): 691~703.
- Li Baichan, Feng Lanping, Wang Qian, Tao Yun, Zhou Lian. 2018. Advances of stable strontium isotopes ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) in marine geochemical cycle. *Geological Science and Technology Information*, 37 (4): 100~105.
- Li Fushan, Han Guilin. 2011. Advances in applications of non-traditional stable strontium ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) isotope in geochemistry. *Earth and Environment*, 39 (4): 585~591.
- Liu Haonian, Huang Sijing, Hu Zuowei, Wu Meng, Wang Qingdong. 2007. Advances of strontium isotope in sedimentology. *Lithologic Reservoirs*, 19 (3): 59~65.
- Luijendijk E, Gleeson T, Moosdorf N. 2020. Fresh groundwater discharge insignificant for the world's oceans but important for coastal ecosystems. *Nature Communications*, 11 (1026): 8438~8444.
- Mayfield K K, Eisenhauer A, Ramos D P S, Higgins J A, Horner T J, Auro M, Magna T, Moosdorf N, Charette M A, Gonnea E M, Brady C E, Komar N, Peucker-Ehrenbrink B, Paytan A. 2021. Groundwater discharge impacts marine isotope budgets of Li, Mg, Ca, Sr, and Ba. *Nature Communications*, 12 (148): 1~10.
- McNutt R H. 2000. Strontium isotopes. In: Cook P G and Herczeg A L. eds. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer, the Netherlands: 233~260.
- Michael H A, Charette M A, Harvey C F. 2011. Patterns and variability of groundwater flow and radium activity at the coast: A case study from Waquoit Bay, Massachusetts. *Marine Chemistry*, 127 (1/4): 100~114.
- Moore W S. 1996. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by Ra-226 enrichments. *Nature*, 380 (6575): 612~614.
- Moore W S. 1999. The subterranean estuary: A reaction zone of groundwater and sea water. *Marine Chemistry*, 65 (1~2): 111~125.
- Moore W S. 2010. A reevaluation of submarine groundwater discharge along the southeastern coast of North America. *Global Biogeochemical Cycles*, 24 (4): 1~9.
- Neymark L A, Premo W R, Mel'nikov N N, Emsbo P. 2014. Precise determination of $\delta^{88}\text{Sr}$ in rocks, minerals, and waters by double-spike TIMS: a powerful tool in the study of geological, hydrological and biological processes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29 (1): 65~75.
- Nigro A, Sappa G, Barbieri M. 2017. Strontium isotope as tracers of groundwater contamination. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17: 352~355.
- O'Connor A E, Lueck J L, McIntosh H, Beck A J. 2015. Geochemistry of redox-sensitive trace elements in a shallow subterranean estuary. *Marine Chemistry*, 172 (May): 70~81.
- Palmer M R, Edmond J M. 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth & Planetary Science Letters*, 92 (1): 11~26.
- Pearce C R, Parkinson I J, Gaillardet J, Bruce L A C, Mokademe F, Burton K W. 2015. Reassessing the stable ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) and radiogenic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) strontium isotopic composition of marine inputs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 157: 125~146.
- Peucker-Ehrenbrink B, Miller M W, Arsouze T, Jeandel C. 2013. Continental bedrock and riverine fluxes of strontium and neodymium isotopes to the oceans. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 11 (3): 1~22.
- Rahaman W, Singh S K. 2012. Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in estuaries of western India: Impact of submarine groundwater discharge. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 85: 275~28.
- Rodellas V, Garcia-Orellana J, Masqué P, Feldman M, Weinstein Y. 2015. Submarine groundwater discharge as a major source of nutrients to the mediterranean sea. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112 (13): 3926~3930.
- Santos I R, Eyre B D, Huettel M. 2012. The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: A review. *Estuarine Coastal & Shelf Science*, 98: 1~15.
- Su N, Du J Z, Moore W S, Liu S, Zhang J. 2011. An examination of groundwater discharge and the associated nutrient fluxes into the estuaries of eastern Hainan island, China using ^{226}Ra . *Science of the Total Environment*, 409 (19): 3909~3918.
- Seiler K P. 2003. Potential areas of subsurface freshwater discharge to the oceans (abs.). In: *Proceedings of the XXIII General Assembly of the International Union of Geodesy and Geophysics (IUGG)*. Sapporo, Japan.
- Shiklomanov I A. 1999. *World Water Resources: Modern Assessment and Outlook for 21-st Century*.
- Suchet P A, Probst J, Ludwig W. 2003. Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO_2 uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, 17 (2): 1~7.
- Taniguchi M, Burnett W C, Smith C F, Paulsen R J, O'Rourke D, Krupa S L, Christoff J L. 2003. Spatial and temporal distributions of submarine groundwater discharge rates obtained from various types

of seepage meters at a site in the North-eastern Gulf of Mexico. *Biogeochemistry*, 66 (1~2): 35 ~ 53.

Trezzi G, Garcia-Orellana J, Rodellas V, Masqué P, Garcia-Solsona E, Andersson P S. 2017. Assessing the role of submarine groundwater discharge as a source of Sr to the mediterranean sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 200; 42 ~ 54.

Vollstaedt H, Eisenhauer A, Wallmann K, Böhm F, Fietzke J, Liebetrau V, Krabbenhöft A, Farkas J, Tomasovych A, Raddatz J, Veizer J. 2014. The phanerozoic $\delta^{88/86}\text{Sr}$ record of seawater: New constraints on past changes in oceanic carbonate fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128 (2): 249 ~ 265.

Wu Zijun, Wang Fukang, Cui Zhen'ang, Gao Long, Zidan A, Zhu Hongni, Wang Yiqing. 2021&. Submarine groundwater discharge and dependent nutrient input based on a series of layered monitoring wells. *Journal of Tongji University(Natural Science)*, 49 (3): 449 ~ 457.

Zhou Yaoquan, Sawyer A H, David C H, Famiglietti J S. 2019. Fresh submarine groundwater discharge to the near-global coast. *Geophysical Research Letters*, 46 (11): 5855 ~ 5863.

Zektser I S, Loaiciga H A. 1993. Groundwater fluxes in the global hydrologic cycle: Past, present and future. *Journal of Hydrology*, 144 (1~4): 405 ~ 427.

Zektser I S. 2000. *Groundwater and the Environment: Applications for the Global Community*. Lewis Publishers, Boca Raton: 1~175.

Zektser I S, Everett L G, Dzhamalov R G. 2006. *Submarine Groundwater*. CRC Press: 1~466.

The effect of submarine groundwater discharge on marine strontium budget

WANG Yiqing, WU Zijun

State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai, 200092

Abstract: The submarine groundwater discharge (SGD) is not only an important part of the global water cycle, subterranean estuaries (STE) serve as the main areas of seawater—groundwater mixing, but also an important source and barrier of various chemical substances (dissolved carbon, nutrients, metals, etc.) transported from land to sea as the main area of seawater and groundwater mixing. Strontium and its isotopes play an important role and are widely used in the study of chronostratigraphy, paleoclimate, paleoclimate and environmental pollution. The source terms of marine strontium flux mainly include rivers, SGD and submarine hydrothermal fluid, as well as a little rain and dissolved marine sediments; the sink of marine strontium flux is mostly buried in marine carbonate rocks, and a small part is exchange of submarine hydrothermal fluids. Strontium derived from SGD is also an important part of the modern marine strontium isotope budget. The study of SGD strontium transport and its effect on marine strontium budget is obviously insufficient. Based on the analysis of the sources of marine strontium in the world, the effects of SGD on marine strontium budget in the world were reviewed from the perspectives of the discharge process, research methods, strontium concentration and the distribution of $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ ratio. The geochemical behaviors of strontium and its isotopes in different lithologic aquifers were analyzed. The strontium concentration increases linearly with salinity in the horizontal direction, and the strontium element in the seawater recycling component is conservative on the whole; in the vertical section, it is found that strontium in groundwater of different STE strata also shows non-conservative addition, and the oxides of strontium and manganese change synchronously with the depth, but not with the change of iron oxides. Being Different from strontium concentration, the geochemical behavior of strontium isotope in STE is more complex. Since strontium isotope exchange and fractionation occur in underground estuaries, $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ values are typically non-conserved with the change of $1/\text{Sr}$, but conserved mixing also exists. The different degree of strontium isotope exchange in the process of mineral adsorption/desorption is the main factor of the different distribution of strontium isotope in the aquifer. On the basis of available SGD flux and high-resolution global lithology data, more conservative and precise SGD strontium flux and isotopic composition are calculated: Global mean freshwater SGD mean strontium concentration is $4.7\text{ }\mu\text{mol/L}$, corresponding strontium flux is $(1.1\sim2.4)\times10^9\text{ mol/a}$, $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ value is 0.70892. Simultaneously, terrestrial fresh water SGD mixed with seawater in STE to form recycled seawater, and strontium isotope exchange occurred under the influence of biogeochemistry. Strontium flux of mixed SGD is $(7.0\sim15.2)\times10^{10}\text{ mol/a}$, corresponding $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ value being 0.70910. Accounts for 4.5% ~ 9.8% of marine strontium isotope budget. Strontium carried by SGD is an important part of marine strontium isotope

budget is (4.8%~10.4%). At present, the marine strontium isotope budget is unbalanced, and SGD, together with the seafloor hydrothermal solution and its associated marine sedimentary rocks, constitute the source of radioactive strontium poor in marine strontium storage, and play the role of balancing radioactive strontium rich brought by rivers, which deepens the understanding and understanding of the impact of SGD on global marine strontium budget.

Keywords: submarine groundwater discharge; subterranean estuary; strontium isotopes; marine strontium budget

Acknowledgements: This study was supported by the Natural Science Foundation of China (No. 41976057)

First author: WANG Yiqing, male, born in 1996, postgraduate, major in marine geochemistry; Email: 1931669@tongji. edu. cn

Corresponding author: WU Zijun, male, born in 1973, professor, mainly engaged in marine biogeochemistry research; Email: wuzj@tongji. edu. cn

Manuscript received on: 2021-10-17; **Accepted** on: 2022-01-10; **Network published** on: 2022-02-20

Doi: 10. 16509/j. georeview. 2022. 02. 001 **Edited by:** LIU Zhiqiang

(上接第 890 页)

第十三条 公示期满无异议和通过复议的,经中国地质学会常务理事会审批通过后,即成为会士。

中国地质学会正式发文并在官网发布会士名单,制作、发放会士证书。

第六章 服务与管理

第十四条 会士在享有《章程》中会员全部权利的同时,还享有以下权利:

- (一)获得会士荣誉和称号;
- (二)拥有会士提名权;
- (三)符合条件的会士,优先获得院士候选人推荐资格;
- (四)符合条件的会士,优先获得国际组织任职推荐资格。

第十五条 会士应当履行以下义务:

- (一)遵守中国地质学会相关规章制度及本条例,维护中国地质学会和会士群体声誉;
- (二)积极促进地质工作的研究和发展;
- (三)积极推动地质工作人才队伍建设;
- (四)按期交纳个人会员会费;对于离退休的,按照有关规定会费予以免除。

第十六条 会士日常管理工作由秘书局负责。秘书局联

合相关单位、分支机构、省级地质学会(省级会员服务中心)做好会士服务工作,包括以下主要内容:

- (一)提供中国地质学会全年学术交流活动计划、相关文件;
 - (二)免费寄送全年的《中国地质学会年报》《情况通报》等材料;
 - (三)免费寄送中国地质学会主办科技期刊。
- 第十七条 如有以下行为之一的,经中国地质学会常务理事会审议取消会士资格:
- (一)违反国家法律法规,受到法律惩处;
 - (二)经查实严重违背学术或社会道德规范,或存在其他严重失信行为;
 - (三)在遴选过程中有提供虚假材料、泄密、舞弊等影响、违反遴选工作公正性的活动;
 - (四)对国家、行业或中国地质学会的利益、声誉造成重大损害;
 - (五)严重违反《章程》及会士工作有关规定。

第七章 附 则

第十八条 本条例由中国地质学会常务理事会审议通过后施行。

第十九条 本条例解释权归中国地质学会。