

氧化还原敏感性元素在沉积环境判别中的应用研究进展

吕荐阔, 翟世奎, 于增慧, 刘晓锋, 王 轲

(中国海洋大学 海洋地球科学学院 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 部分元素对氧化还原环境非常敏感, 氧化还原条件往往决定着这些元素的迁移或富集, 这些元素被称为氧化还原敏感性元素(redox sensitive elements, RSE)。除 Fe、Mn 外大部分 RSE 在氧化环境条件下以溶解态离子形式存在于海洋水体而发生迁移, 在还原环境条件下则容易从海洋水体中析出向沉积物中迁移并发生富集。RSE 的这种特性常被用来判断现代或地质历史中的沉积环境。本文在总结 RSE 与沉积氧化还原环境判别的基础上, 分析了影响 RSE 地球化学行为的因素, 进而探讨了 RSE 应用中存在的主要问题及今后研究方向。RSE 及相关指标在沉积环境判别中的应用主要包括: 氧化还原状态的识别、指示海洋水体生产力变化、指示海洋水体的局限程度、指示沉积物物源等。影响或控制 RSE 迁移、转化、沉积和富集的主要因素有: 成岩作用、陆源物质加入、粒控效应、Fe-Mn 氧化物/氢氧化物的吸附、有机质含量、水体局限、人类活动等。迄今对部分 RSE 的迁移富集机制还不十分清楚, 元素指标的应用较粗略。近期在 RSE 的应用中应重视样品的选取与保存、测量分析技术的提升以及多指标的互相印证, 通过综合分析判断, 才能得出更接近实际的结果。

关键词: 氧化还原敏感性元素; 迁移/富集机制; 沉积环境判别; 指标体系; 影响因素

中图分类号: P59

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2021)12-0108-17

DOI: 10.11759/hyxx20210712002

海洋中的氧气含量对生物生长分布起着极其重要的作用, 自显生宙以来, 全球海洋经历过数次缺氧事件^[1-2], 海水中部分元素对氧化还原环境的变化非常敏感, 主要包括 Fe、Mn、U、V、Mo、Cr、Re、Cd 等元素, 这一类元素被称为氧化还原敏感性元素(redox sensitive elements, RSE)。除 Fe、Mn 外大部分 RSE 在氧化环境条件下以溶解态离子形式存在于海洋水体, 在还原环境条件下则容易以低价态难溶的氧化物、氢氧化物、金属配位体、有机络合物等形式从海洋水体中析出进入沉积物中, 它们被埋藏后几乎不发生迁移, 很好地记录了古海洋的沉积环境, 是研究古海洋氧化还原环境的理想指标^[3]。

一般认为缺氧水体的形成原因主要有两点: (1) 水体垂向层化导致水中气体无法正常交换; (2) 有机质分解过程消耗了大量氧气。沉降到水体底层的各种藻类、生物体等有机质分解时要消耗大量氧气, 水体层化又使氧气不能及时得到补充, 因此造成水体的缺氧^[4-5]。本文按照前人划分标准, 将海洋水体氧化还原环境划分为 4 类(表 1): 氧化、次氧化、缺氧、硫化^[6, 7]。

表 1 海洋水体氧化还原划分表(据参考文献[6]修改, 单位: mL/L)

Tab. 1 Redox division of marine waters

水体环境	氧体积分数	H ₂ S 体积分数
氧化	>2.0	0
次氧化	2.0~0.2	0
缺氧	<0.2	0
硫化	0	>0

迄今, 众多水体缺氧海域先后被发现^[8-9], 典型的有墨西哥湾、黑海、阿拉伯海、波罗的海等水域^[10-11]。此外, 在长江口海域也发现了不同程度的缺氧现象^[12, 13], 低氧区面积可达 13 700 km², 氧亏损量高达 1.59×10⁶ t^[12-14]。随着工农业发展, 各种工业废水、化肥、农药进入水体, 导致水体富营养化加

收稿日期: 2021-07-12; 修回日期: 2021-08-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41530963); 国家科技重大专项课题项目(2011ZX05025-002-03)

[Foundation: The National Natural Science Foundation of China, No. 41530963; National Major Project of Science and Technology of China under Contract, No. 2011ZX05025-002-03]

作者简介: 吕荐阔(1996—), 男, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要从事地球化学研究, E-mail: lvjiankuo@163.com; 翟世奎(1958—), 通信作者, E-mail: zhais2000@ouc.edu.cn

剧并对海水溶解氧含量产生一定影响,已引起广泛关注^[15]。海洋水体的氧化还原状态对海洋生态环境、海洋生产力起着极其重要的作用,同时也与海底金属矿产、石油、可燃冰等资源的形成、储存有着紧密的联系。因此,判识与重建水体的氧化还原状态具有重要的科学意义和潜在的经济价值。

1 RSE 与沉积氧化还原环境的判别

1.1 海洋水体氧化还原状态的识别及检测

1.1.1 Mo

沉积物中的 Mo 作为氧化还原环境的指示剂已经在古海洋学研究中得到广泛的应用^[8, 16-20]。在氧化-次氧化水体中, Mo 以稳定的离子形式存在于水体中,在这种环境中发生沉淀的唯一方式是 Mn 的氢氧化物共同沉淀,这个过程非常缓慢;在缺氧水体中 MoO_4^{2-} 被还原为正四价的 MoO_2^{2+} ,由于 Mo 具有良好的亲疏性,当水体中含有一定量的 H_2S 时,容易生成硫化物固溶体,会较为强烈地吸收 Mo 并与之发生反应生成 $\text{MoO}_4\cdot\text{S}_x^{2-}$,吸附于腐殖质/有机质表面,形成自生沉淀富集。因此, Mo 的富集是指示缺氧硫化水体的良好指标^[7-10]。

前人通过分析大量样品数据,总结发现依据沉积物中 Mo 的含量可划分不同环境的水体^[21]:当沉积物中 Mo 的含量在 $2\text{ }\mu\text{g/g}$ ~ $25\text{ }\mu\text{g/g}$ 时,表明硫化物间歇性出现;当沉积物中 Mo 的含量 $>100\text{ }\mu\text{g/g}$ 时,表明大量硫化物稳定存在;当沉积物中 Mo 的含量在 $25\text{ }\mu\text{g/g}$ ~ $100\text{ }\mu\text{g/g}$ 时,可能是受到高生产力和沉积速率或者 pH 值的影响^[22]。

1.1.2 U/Th 比值、 $U_{\text{自生}}$ 、 δU 值和 Cd/U 比值

Th 和 U 自身化学性质不同导致其不同环境下的赋存状态有所差异。Th 对氧化还原条件的敏感性较差,在水体中以 Th^{4+} 的溶解态形式存在。U 在缺氧水体中以 U^{4+} 离子态与氟化物结合形成不溶于水的配合物,且容易在腐殖酸中形成有机金属配位体。在氧化环境下以正六价 U^{6+} 形式与海水中的碳酸根离子形成可溶性的 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$,导致在氧化环境中沉积物中 U 的亏损^[18]。由于 U 和 Th 两元素化学性质上的差异, U 在氧化条件下不稳定, U/Th 越低则说明环境越富氧,其比值可以作为判断水体环境的氧化还原状态的标志之一^[23]。

对琼东南盆地 LS33 钻井柱状沉积物的 U、Th 含量进行了测定,结果如图 1 所示, U/Th 比值均小于氧化与次氧化环境分界值 0.75,在 4 300 m 处出现最

大值 0.52,平均值是 0.27,由此推测琼东南盆地自崖城组一直到第四系乐东组是在氧化环境中发育的。通过 U/Th 比值恢复出的南海琼东南盆地沉积时的氧化还原环境与何春民^[24]、薛力园^[25]的结论相一致,从而印证了 U/Th 比值的准确性与实用性。

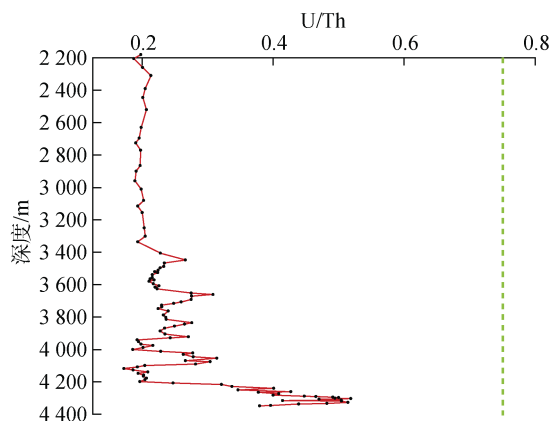


图 1 LS33 钻井沉积物 U/Th 比值垂直分布

Fig. 1 Vertical distribution of the U/Th ratio of LS33 drilling sediments

除 U/Th 比值之外, WIGNALL 等^[26]提出将自生 U 含量作为古海洋底层水缺氧的指标。他们通过测量碎屑物质中 U 和 Th 含量之间的关系,提出自生 U 的计算公式为: $U_{\text{自生}} = U_{\text{总}} - \text{Th}/3$,并认为 $U_{\text{自生}} < 5 \times 10^{-6}$ 代表氧化环境, $(5 \sim 12) \times 10^{-6}$ 之间代表次氧化环境, $> 12 \times 10^{-6}$ 代表缺氧环境。吴朝东等^[27]用 U 和 Th 的相互关系提出 δU 作为判识缺氧环境的另一指标, $\delta U = U/[1/2(U + \text{Th}/3)]$,根据湘西地区地层中黑色页岩的 δU 值在 1.08~1.9,推测该地层形成于缺氧环境中。

ROSENTHAL 等^[28]最先提出用 Cd/U 比值来定性估测沉积物中元素的富集与氧化还原环境之间的对应关系,但并未给出判断氧化与还原环境之间的临界值。Cd 以 Cd^{2+} 的形式存在于海水和沉积物中。Cd 在沉积物中积累的方式有两种,一种是吸附在铁氧化物表面,另一种是作为不溶性硫化物进入沉积物。NAMEROFF 等^[29]通过对墨西哥边缘海的研究,认为海洋沉积物中 Cd/U 比值如果接近地壳中的 Cd/U 比值(0.03),代表氧化环境;如果接近海水中 Cd/U 比值(0.02),则指示接近还原环境。

1.1.3 Ce

Ce 在自然条件下有 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种价态,在氧化环境中以正四价的 Ce 为主,由于其较低的溶解度,所以在氧化海水中 Ce 表现为亏损,沉积物中 Ce 表现为富集;在还原环境中则相反,因此, Ce 的亏损与

否与氧化还原环境有直接的关系^[30-31]。WRIGHT^[32]将磷灰石中 Ce 异常作为判别水体氧化还原环境的新指标,其表达式为:

$$Ce_{anom} = \log [3Ce_n / (2La_n + Nd_n)],$$

式中, n 为北美页岩标准化值, $Ce_{anom} < -0.1$ 为负异常,由 Ce 的贫化或者与金属氧化物共沉淀所致,代表氧化环境; $Ce_{anom} > -0.1$ 为正异常,表示正常的 Ce 的浓度,代表次氧化-缺氧环境^[33]。识别沉积物中 Ce 异常的另一计算公式为:

$$Ce/Ce^* = 2Ce_n / (La_n + Pr_n),$$

通常把 Ce/Ce^* 比值大于 1 表示氧化环境,小于 1 表示还原环境^[23, 34]。

1.1.4 Ni/Co 比值

在氧化水体中, Ni 以溶解态的离子形式存在 (Ni^{2+}) 或以碳酸盐形式 ($NiCO_3$) 被有机质所吸附^[14, 35]。

在还原(有 H_2S 存在)环境中, Ni 形成一种不溶性硫化物 (NiS), 可在固溶体中被自生黄铁矿缓慢吸收^[36, 37]。Co 在还原环境中比 Ni 优先活化, 造成沉积物中 Ni/Co 比值的增大。JONES 等^[16]通过研究发现, Ni/Co 比值可以判断水体是富氧还是缺氧, 并首次提出它们之间的对比关系, 其比值 < 5 代表氧化环境, 比值在 5~7 之间代表次氧化环境, 比值 > 7 代表缺氧环境。

1.1.5 Mo 同位素

Mo 同位素是近期发展起来的判断氧化还原环境的有效指标, 并且在其他领域也发挥着重要重用^[38-41]。自然界中的 Mo 存在 7 个稳定同位素^[42](表 2), Mo 同位素的表示方法如下:

$$\delta^{98}Mo = [(^{98}/^{95}Mo_{\text{样品}} - ^{98}/^{95}Mo_{\text{标准}}) / ^{98}/^{95}Mo_{\text{标准}}] \times 1000,$$

$$\delta^{97}Mo = [(^{97}/^{95}Mo_{\text{样品}} - ^{97}/^{95}Mo_{\text{标准}}) / ^{97}/^{95}Mo_{\text{标准}}] \times 1000.$$

钼同位素标准为 Rochester JMC Mo^[38]。

表 2 Mo 同位素丰度

Tab. 2 Mo isotopic abundance

Mo 同位素	⁹² Mo	⁹³ Mo	⁹⁴ Mo	⁹⁵ Mo	⁹⁶ Mo	⁹⁷ Mo	⁹⁸ Mo
丰度/%	14.84	9.25	15.92	16.68	9.55	24.13	9.63

氧化环境中 Mo 同位素组成较轻, 缺氧环境中 Mo 同位素组成较重, 并接近海水 Mo 同位素 (2.3‰) 组成(图 2)^[41, 43]。

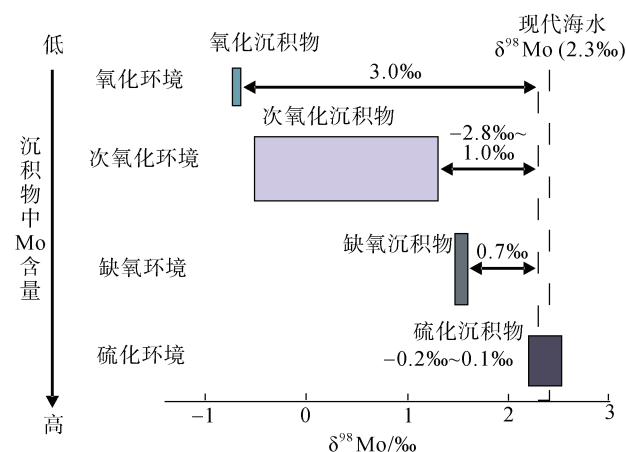


图 2 ^{98}Mo 在不同氧化还原环境中的分馏(据参考文献[43]修改)

Fig. 2 Fractionation of ^{98}Mo in different redox environments

相关研究表明, Mo 同位素分馏主要与 Mn 氧化物和与硫化物的含量高低相关^[41, 44]。在海洋沉积物中 Mo 同位素分馏方式有氧化分馏和缺氧分馏两种, 当 H_2S 的浓度大于 $100 \mu mol/L$ 时, MoO_4^{2-} 全部转化为

MoS_4^{2-} , 这时 Mo 同位素的分馏作用很弱^[42, 45]。据已有的 Mo 同位素研究数据表明, 硫化环境沉积物的 $\delta^{97}Mo$ 在 $1.02\text{‰} \sim 1.68\text{‰}$, 缺氧环境沉积物的 $\delta^{97}Mo$ 在 $0.97\text{‰} \sim 1.17\text{‰}$, 次氧化环境沉积物的 $\delta^{97}Mo$ 在 $0.28\text{‰} \sim 1.15\text{‰}$, 氧化环境沉积物的 $\delta^{97}Mo$ 在 $-1.4\text{‰} \sim -0.33\text{‰}$ ^[38, 40, 42, 45, 46], 氧化环境中的 $\delta^{98}Mo < 0.0\text{‰}$, 次氧化环境中的 $\delta^{98}Mo$ 在 $0\text{‰} \sim 1.3\text{‰}$, 缺氧无硫环境中的 $\delta^{98}Mo$ 在 $1.3\text{‰} \sim 1.8\text{‰}$, 硫化环境中的 $\delta^{98}Mo$ 在 $1.8\text{‰} \sim 2.6\text{‰}$ ^[40, 41, 47]。

1.1.6 V/Cr 比值和 V/(V+Ni) 比值

在氧化环境 Cr 以离子形式 (CrO_4^{2-}) 稳定存在于海水中, V 除了以离子形式 ($H_2VO_4^-$) 存在海水外, 一小部分被 Fe、Mn 氧化物所吸附^[35]。当海水由氧化环境逐渐转变为缺氧环境时, V 被还原为 VO_2^{2+} , 与有机物发生络合富集于沉积物中, Cr 被还原为 $Cr(OH)_3$ 与腐殖酸/黄腐酸形成复合物富集于沉积物中^[18, 48]。当环境继续转变为硫化环境时, V 进一步被还原为难溶的 V_2O_3 和 $V(OH)_3$, 在沉积物中的富集程度进一步增加, 而 Cr 对硫化环境不敏感, 容易随陆源碎屑或替代其中的 Mg 元素沉积下来^[49-51]。由于 V 和 Cr 化学性质的差异, ERNST^[52]认为 V/Cr 比值可以很好地划分沉积环境, 并提出了不同环境的临界值(表 3)。

表 3 RSE 及相关指标作为海洋水体氧化还原环境的判识指标

Tab. 3 RSE and related indicators are used to identify the redox environment of marine waters

判识指标	沉积环境			
	氧化环境	次氧化环境	缺氧环境(无 H ₂ S)	缺氧硫化环境
Mo				>100 μg/g
U/Th	<0.75	0.75~1.25	>1.25	
U _{自生}	<5	5~12	>12	
δU	<1		>1	
Cd/U	接近 0.03		接近 0.02	
Ce _{anom}	<-0.1		>-0.1	
Ce/Ce*	>1		<1	
Ni/Co	<5	5~7	>7	
δ ⁹⁷ Mo	-1.4‰~-0.33‰	0.28‰~1.15‰	0.97‰~1.17‰	1.02‰~1.68‰
δ ⁹⁸ Mo	-0.7‰~0.0‰	0.5‰~1.3‰	1.3‰~1.8‰	2.1‰~2.6‰
V/Cr	<2	2~4.25	>4.25	
V/(V+Ni)	<0.45	0.45~0.60	0.54~0.82	>0.84
Mo _{EF} /U _{EF}	(0.1~0.3)×SW		(1~3)×SW	(3~10)×SW
Re/Mo	<0.3×10 ⁻³	>0.77×10 ⁻³		接近 0.77×10 ⁻³
I/(Ca+Mg)	>2.6	0~2.6	0	
(Cu+Mo)/Zn	0.25~0.55			

以西沙海域西科 1 井柱状沉积物为例, 该井从第四系一直钻至新近系下中新统, 完钻井深 1 268 m, 取样间距 1 m~3 m 不等。对 400 余份样品进行了元素地球化学分析, 结果显示(图 3), 所有样品 V/Cr 比值均小于 2, 最小值为 0.019, 最大值为 1.986, 平均值为 0.493, 反映了完全氧化的沉积环境。西科 1 井沉积物主要为生物碳酸岩盐, 生物礁一般发育在水深适中、透光性好、氧气充足的环境中, 因此 V/Cr 比值所反映的环境符合当时实际的沉积环境。虽然 V/Cr 比值整体小于 2, 但其比值的波动反映了氧化还原环境的交替变化, 下部的 V/Cr 比值高于上部, 可能是因为岛礁上部经历了前期的氧化浅水环境到后期的暴露风化, 而下部是在静水弱氧化环境中形成的泥岩对其富集所致。

V 相较于 Ni 会优先从硫化环境中沉淀, 所以当 V、Ni 同时富集时说明处在硫化物富余环境中, V/(V+Ni) 比值变化会指示氧的相对变化, 其比值可以作为氧化还原指标判识沉积环境^[53-54]。HATCH 等^[55]发现, 黄铁矿化度与 V/(V+Ni) 的比值之间存在明显的相关性, 并提出划分不同环境的临界值(表 3)。

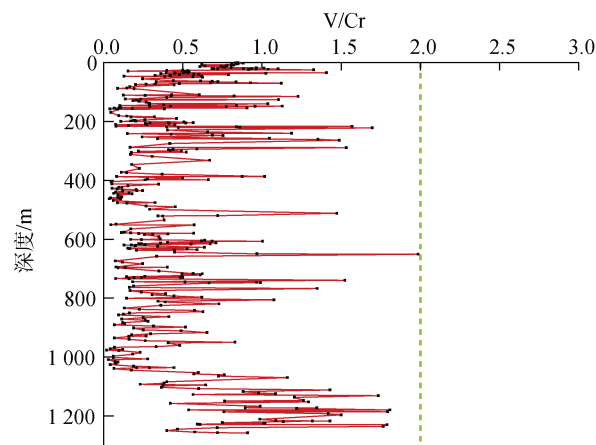


图 3 西科 1 井沉积物 V/Cr 比值垂直分布

Fig. 3 Vertical distribution of the V/Cr ratio in the sediments of well Xike 1

1.1.7 Mo-U 富集系数

Mo 和 U 在全球海洋中停留时间都很长(U 大约是 450 ka, Mo 大约是 780 ka), 因此在水体中混合均匀。在氧化水体中两元素均以稳定的高价氧化物形式存在, 在缺氧-还原条件下逐渐活化, U 是在 Fe(II)-Fe(III)的还原界面(次氧化条件)上开始被吸收, 因此, U 的沉淀早于 Mo, 且不受硫化物的影响^[6-7]。

Mo 的沉淀极易发生于硫化水体中, 由于 Mo 和 U 化学性质的差异, 它们对氧化还原条件的反应也不同, 因此能根据沉积物中 Mo 和 U 的自生富集程度来判识不同的沉积环境(图 4)^[7, 56]。

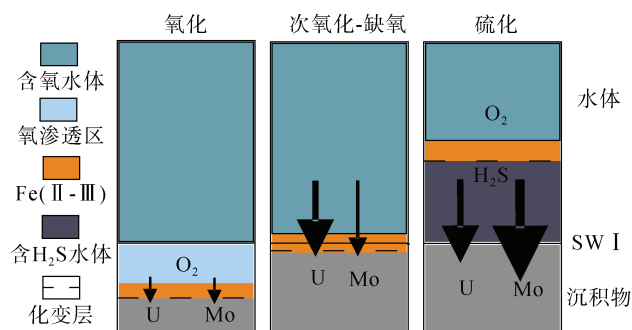


图 4 U、Mo 在不同氧化还原环境中的沉积(据参考文献[6]修改)

Fig. 4 U and Mo deposition in different redox environments

SW I 代表沉积物/水界面; 箭头大小代表沉积量高低

SW I represents the sediment/water interface; The arrow size represents the level of sediment

元素的富集程度可以用富集系数来表示, 富集系数 $X_{EF} = (X/Al)_{\text{样品}} / (X/Al)_{\text{平均}}$, 其中 $(X/Al)_{\text{平均}}$ 代表用后太古宙澳大利亚平均页岩组分对样品进行归一化, 将碳酸盐或生物成因的二氧化硅带来的稀释作用降至最低^[57]。以现代海水中 Mo:U 浓度比值(SW)作为参考, Mo_{EF}/U_{EF} 其比值在 $(0.1 \sim 1) \times SW$ 之间代表氧化-次氧化环境, 比值在 $(1 \sim 3) \times SW$ 之间代表缺氧环境, 比值在 $(3 \sim 10) \times SW$ 之间代表硫化环境(图 5), 不过此方法的局限性是只能在开放的水域中使用^[56, 58]。

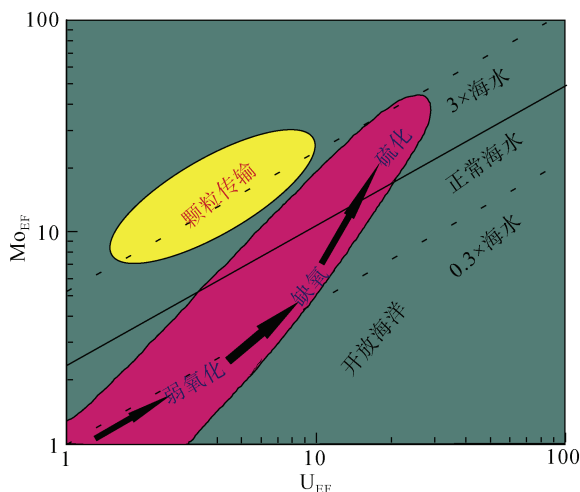


图 5 Mo-U 富集共变反映水体氧化还原状态(据参考文献[58]修改)

Fig. 5 U_{EF} vs. Mo_{EF} diagram reflecting the redox state

1.1.8 Re/Mo 比值、I/(Ca+Mg)比值和(Cu+Mo)/Zn 比值

Re 在海水中一般以可溶的高铼酸根离子(ReO_4^-)形式存在, 在还原环境中自生富集于沉积物中。碎屑来源的 Re 很少而且 Re 不会受清扫作用的影响, 也不会吸附于铁锰氧化物或氢氧化物表面, Re 主要沉积在次氧化的沉积物中, 其自生富集发生在 Mo 沉淀之前^[59]。由于 Re 和 Mo 化学性质存在差异, 前人提出用沉积物表层 Re/Mo 比值来判识氧化还原环境^[17, 44]。在氧化条件下, Mo 会受到锰的氧化物的吸附, 导致沉积物中 Re/Mo 比值略低于地壳中 Re/Mo 比值 $0.3 \times 10^{-3} \text{ ng}/\mu\text{g}$ ^[60]; 在次氧化或轻度缺氧(无 H_2S)环境中, Re 已经富集在表层沉积物中, 锰的氧化物由于还原作用使吸附的 Mo 脱离沉积物, 重新进入海水中, 使 Re/Mo 比值要远高于海水中的比值 ($0.77 \times 10^{-3} \text{ ng}/\mu\text{g}$)^[29]; 在重度缺氧或硫化环境中, Re 和 Mo 都高度富集于沉积物中, 使 Re/Mo 比值接近海水中的比值 ($0.77 \times 10^{-3} \text{ ng}/\mu\text{g}$)^[61]。除此之外, CRUSIUS 等^[17]提出通过综合 Re/Mo 值和 Re、Mo 富集深度来判断沉积物和水体的氧化还原状态(图 6), 图中 1 cm 处水平线代表次氧化水体与硫化水体中 Re 和 Mo 富集深度的平均值。

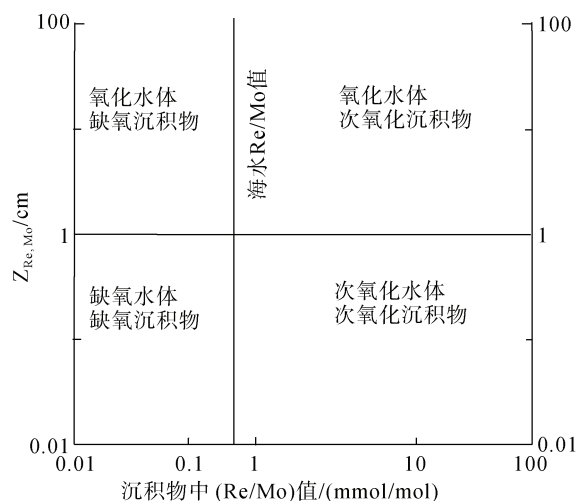


图 6 沉积物中 Re/Mo 值与 Re 和 Mo 初始富集深度的相关关系(据参考文献[17]修改)

Fig. 6 Sedimentary Re/Mo ratio vs. Re and Mo initial enrichment depth, $Z_{Re, Mo}$

前人研究发现碳酸盐岩沉积物中 I/(Ca+Mg)的比值可以用来区分沉积环境^[62-64]。在氧化环境下 I 主要以 IO_3^- 形式存在, 在还原条件下主要以碘离子 I^- 形式存在, 通过对碳酸盐矿物的实验分析发现只有

以氧化态的 IO_3^- 才能进入到碳酸盐矿物中, 而且 IO_3^- 只会存在氧化水体中, 因此 $\text{I}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 比值可以判识不同的沉积环境^[62, 65]。尚墨翰等^[64, 66]对这一指标进行了定量化, 提出当 $\text{I}/(\text{Ca}+\text{Mg})=0 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时, 说明上覆水体中没有 IO_3^- , 代表还原环境; 当 $\text{I}/(\text{Ca}+\text{Mg})>2.6 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时, 说明海水已经充分氧化, 底层水体不存在最小缺氧带, 代表氧化环境; 当 $0<\text{I}/(\text{Ca}+\text{Mg})<2.6 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时, 说明海水中有一部分 IO_3^- , 但尚未达到最大值, 代表次氧化环境。

此外, $(\text{Cu}+\text{Mo})/\text{Zn}$ 也常被用来划分氧化还原环境, Cu 在氧化环境中主要以有机金属配位体和 CuCl^+ 离子的形式存在, 在还原条件时 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ , 进入黄铁矿中或者形成硫化物 CuS 或 CuS_2 ^[67]。Zn 在氧化海水中主要以腐殖酸/富里酸的络合物形式存在, 在硫化环境下以 ZnS 的形式存在于黄铁矿中^[68]。 $(\text{Cu}+\text{Mo})/\text{Zn}$ 用来判识氧化还原环境的基本原理是在氧化环境中, Cu 和 Zn 在沉积物中的初始含量接近, 但由于螯合作用 Cu 的含量会降低; 在硫化环境中, Cu 在沉积物中的富集程度比 Zn 要高, 分子中加入 Mo 是因为其在硫化环境中的富集程度要明显高于在氧化环境中, 并提出 $(\text{Cu}+\text{Mo})/\text{Zn}$ 在 0.25~0.55 范围内指示氧化的沉积环境^[16, 69]。

1.2 指示海洋水体生产力变化

RSE 的含量、分布与有机质密切相关, 而有机质的生产、富集与水体生产力高低直接相关^[70]。高的生产力会使水体的有机碳通量增大, 部分 RSE 会随有机质埋藏而发生富集, 因此可以用来指示水体生产力的变化^[29]。在北太平洋东部最小含氧带的一项调查研究发现, 沉积物中 Cd、Cu、U、Mo、V 和 Re 的含量在间冰期沉积物中明显高于冰期沉积物, 且呈现出相似的变化规律, 进一步分析证实了水体生产力在向沉积物输送这些元素方面发挥了重要作用^[71]。CACCIA 等^[72]在对佛罗里达湾的研究中发现, V 元素与水体生产力之间有良好的对应关系, V 元素含量高的区域对应于生产力高的密集海草区。Cu、Zn、Ni 等元素可作为营养元素, 随着浮游生物等有机物质的沉降而汇集在沉积物中, 因此 Cu、Ni 和 Zn 与有机碳表现出线性相关关系^[29, 73]。当富含 Cu、Ni、Zn 和 U 等元素的有机质在沉积区受到微生物的分解作用, 会将固定的这些元素重新释放到水体中。一般来说, 沉积物中高的元素含量表示高的有机碳输入, 反应了高的水体生产力, 由于元素与有机质之间存

在释放和再循环这样一个过程, 因此, 低的元素含量不一定代表低的生产力^[74]。生源 Mo 也是指示有机质输入的良好参数, Mo 在硫化环境中与有机质结合富集在沉积物中, 其优势在于受后期环境变化的干扰很小, 生源 Mo 作为海洋表层生物初级生产力参数, 能够很好地反映生产力的大小^[49, 75]。

1.3 指示海洋水体的局限程度

深部水体的局限程度对元素循环过程和海洋环境起着重要作用, 反过来受控于水体局限程度的元素或其他指标可以用来判识水体的局限程度。前人通过 Mo 和总有机碳的比值 Mo/TOC 来定量区分水体的局限程度^[56]。在受限的深水盆地中, 海水中 Mo 的去除速率大于 Mo 的补给速率, 在海水中表现为 Mo 的枯竭, 在沉积物中表现为 Mo 含量逐渐降低, 例如黑海; 在开阔的海盆中 Mo 一直得到大洋水的补充, 使 Mo 浓度接近全球海水平均值, 例如纳米比亚陆架; 如果海盆处于半开放条件下, Mo 含量的变化稍微延迟于大洋 Mo 含量, 盆内海水 Mo 浓度略低于全球海水平均值, 例如萨尼奇海湾^[6-7, 19]。ALGEO 等^[76]将 Mo-TOC 关系应用于沉积在北美克拉通内部缺氧盆地的泥盆纪-石炭纪黑色页岩中, 发现大多数地层都显示出 Mo 和 TOC 之间显著的正相关关系, 他们将研究区的 Mo/TOC 与现代盆地对比得出结论: 沉积物中 Mo 的富集与时间是无关的, Mo/TOC 比值受控于更新速率极其缓慢的水体。前人通过总结不同海盆沉积物中 Mo/TOC 比值, 得出以下认识(图 7): (1) 开放或微局限的盆地, $\text{Mo}/\text{TOC}(\times 10^{-4})>35$; (2) 中等局限的盆地, $\text{Mo}/\text{TOC}(\times 10^{-4})$ 在 15~35; (3) 强烈局限的盆地, $\text{Mo}/\text{TOC}(\times 10^{-4})<15$ ^[56-77]。但需要注意的是, 由于早期大气氧含量的不同, 这一定量化指标并不适用于前寒武纪的研究^[78]。

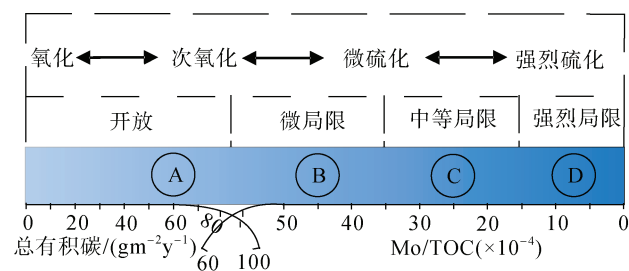


图 7 Mo-TOC 与水体限制程度相关图(据参考文献[19]修改)
Fig. 7 Mo-TOC is related to the degree of water restriction
A. 纳米比亚陆架; B. 萨尼奇海湾; C. 卡里亚科盆地; D. 黑海
A. Namibian shelf; B. Sanich Inlet; C. Cariaco Basin; D. Black Sea

1.4 指示沉积物中元素来源

RSE 可以作为物质来源的指示剂。LI 等^[79]研究发现黄海中北部细粒沉积物贫 Ca、Sr, 富 Fe、Al、Cu、V, 再结合前人的研究, 判断出沉积物主要来源于长江和鸭绿江, 来源于黄河的沉积物较少。此外, 还可以通过沉积物中某元素含量与 Al 或 Ti 做相关性图, 如果二者具有很好的相关性, 说明此元素很大可能来源于陆源碎屑, 如果相关性较差, 说明有海洋自生组分的加入^[16, 80]。海底热液也是海洋沉积物中元素来源之一, 热液的加入会使元素 Fe、Mn、Eu 在局部区域出现明显富集, 这样可以用部分 RSE 的富集特征来指示沉积物中是否有热液流体的加入^[2, 81]。MORFORD 等^[82]对美国华盛顿州外的大陆架沉积物的调查研究发现, 在两个站点的样品中发现 Mn 的富集程度远超过其他站点, 最终证明其来源是附近胡安德富卡(Juan de Fuca)山脊的热液。RSE 也可识别工农业生产生活过程中进入水体中的元素, 例如工业港口、航道等水域的 Pb、Cu、Zn、Sn 等元素的富集是由于过往船舶大量使用含这些元素的防腐、防污涂料^[83]。大气也是元素进入水体中的一个重要途径, 前人在澳大利亚的沼泽沉积物中, 发现 Mo、As、Cd、Cr 和 Ni 等多种 RSE 存在明显富集, 继而发现这些元素的来源是进入大气中的附近矿场产生的粉尘^[73, 84]。

2 影响或控制 RSE 迁移、转化、沉积和富集的因素

RSE 在沉积物中的迁移、转化、沉积和富集除了与环境的氧化还原条件有关, 还受到其他众多因素的影响和控制, 比如成岩作用、陆源物质加入、粒控效应、Fe-Mn 氧化物/氢氧化物的吸附、有机质含量、水体局限、人类活动等。

2.1 成岩作用

沉积物在埋藏成岩过程中, RSE 含量及分布会不同程度受到影响, 使这些元素与环境之间良好的对应关系遭到破坏, 在使用这些元素恢复古环境时会产生偏差。所以在通过 RSE 判识水体古环境变化时, 需要考虑沉积物是否经过早期成岩作用的改造。相关研究已经证明成岩作用可以使沉积物中部分元素的含量、状态及赋存形式发生改变^[85-87]。RUBIO 等^[88]发现早期成岩作用导致在碳酸盐中掺入 Zn 和 Co,

在 Mn 氧化物/氢氧化物中掺入 Co, 在硫化物中掺入 Cu、Cr 和 Co。RAISWELL 等^[89]提出成岩作用会损失沉积物中的有机质, 因有机质而被固定住的元素会重新活化, 使沉积物/沉积岩的化学成分发生改变。成岩作用会改变原先沉积环境的氧化还原状态, 主要表现在当沉积物中所有的氧化剂被消耗掉之后, 这时环境由氧化状态转变为还原状态^[90], 之前被 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物等固定下来的元素会被释放, 进入孔隙水中, 随后在上层或下层再次沉积下来, 改变了 RSE 的富集深度^[91-92]。THOMSON 等^[93]发现部分元素跨越了氧化/缺氧界线, 是由于成岩作用导致的元素重新移动。在西班牙近岸沉积物中发现 Cu、Co 等元素含量在氧化还原带上下呈现先降低后增加的趋势, 说明这部分元素受到成岩作用的影响向下部更还原的环境中富集^[88]。成岩作用对沉积物中 RSE 的贫化或富集会造成不同程度的影响, 而这些元素对环境的响应和经历的成岩作用程度也各有不同, 其中对 U 的影响最为明显, 对 V、Mo 的影响则较小。因此, 对多元素的综合分析有助于识别成岩作用的发生, 在恢复古环境时将成岩作用的影响考虑在内会使得到的结果更加准确。

2.2 陆源物质的加入

海洋中 RSE 主要有两个来源: (1) 以陆源碎屑为载体带入海水中并汇入沉积区的元素, 这部分元素称为“陆源碎屑来源组分”; (2) 呈溶解态入海, 这部分元素在海水和沉积物中的分布与氧化还原环境密切相关, 称为“自生组分”^[9, 94]。陆源物质对海洋沉积物的贡献不容小觑, 例如南海每年从亚洲大陆的河流接收 3.6×10^8 t 泥沙^[95], 据调查, 仅珠江一条河流每年可以给南海输送约 6.9×10^7 t 的陆源物质^[96-97], 浊水溪和淡水河每年向台湾海峡输送的陆源物质达到 7.4×10^7 t^[98]。陆源物质的汇入为上层水体带来了大量营养物质, 会提高水体的生产力, 同时陆源物质也可以做为很多自生组分的载体, 加速这些组分进入到沉积物中, 起到一定的清扫作用^[99-100], 这样一来打破了这些自生组分与氧化还原环境之间的良好关系。陆源碎屑来源的元素与沉积环境的氧化还原状态没有直接的关系, 与自生组分混在一起判识沉积环境时, 会与真实情况相差甚远, 所以在进行环境分析时应尽可能排除掉这些元素的影响。去除元素 X 中“陆源碎屑来源组分”的方法如下: $X_{\text{碎屑}} = (X/Al)_{\text{平均页岩}} \times Al_{\text{样品}}$, $X_{\text{自生}} = X_{\text{总}} - X_{\text{碎屑}}$ ^[2]。除此之外, 还可以利用其他方法, 海洋沉

积物中的 Al 和 Ti 元素被认为是典型的陆源物质来源组分,且在成岩作用过程中其含量一般保持不变,因此,常用与 Al 或 Ti 的比值进行标准化,以此来消除陆源碎屑的影响^[101-103]。

2.3 粒控效应

沉积岩石学家们发现,在碎屑沉积岩中,元素的含量与沉积物的粒度大小有一定的相关性,赵一阳等^[104]通过对中国近海沉积物的相关调查发现,氧化还原敏感性元素 V 在不同粒度沉积物中的含量高低依次为:粗砂(48 $\mu\text{g/g}$)<粉砂(68 $\mu\text{g/g}$)<泥(97 $\mu\text{g/g}$),表现出沉积物粒度越细, V 含量越高的规律。这种规律在全球多处海域中也被发现,在梅希约内斯湾 V 含量与粒度相关系数达-0.67^[105];在台湾西南部海域 Fang 发现除 Mn 外,研究区内 RSE 的空间分布主要受沉积物粒度的影响^[106]。这种规律主要表现在以下两方面:(1)多数 RSE 的含量随沉积物粒度变细而升高,比如 Fe、Ni、Zn 等;(2)个别抗风化能力强的矿物组成元素,其含量随沉积物粒度变细而降低,比如 Si^[107]。元素与粒度大小之间呈现出的规律,称之为元素的“粒控效应”^[108]。杜德文等^[109]对南黄海表层沉积物进行了粒度分析,发现部分元素与粒度之间并无相关性,说明元素是否受到“粒控效应”的影响与元素本身性质有关。张晓东等^[110]对长江口外沉积区 RSE 的“粒控效应”进行了相关调查研究,在氧化海域范围内,Mo、U、Ni、V 等 RSE 表现出了明显的“粒控效应”,元素含量与小于 16 μm 的颗粒之间的相关系数达到了 0.7;在缺氧区内,RSE 的自生富集作用除了受缺氧环境控制外,“粒控效应”也对其产生了一定影响,使结果的分析过程变得更加复杂化。

元素的“粒控效应”产生的原因分析如下:(1)细粒沉积物比表面积大,吸附容量就更高^[111];(2)细粒沉积物含有更多的有机物,Fe-Mn 氧化物/氢氧化物,而这些物质对部分 RSE(比如 Mo、U、V)有很强的吸附作用,因此这部分元素在细粒沉积物中更加富集^[44, 112-113];(3)粗粒沉积物中的石英含量高于细粒沉积物,由此, Si 对许多 RSE 的含量起到了“稀释作用”,导致在粗粒沉积物中这部分元素含量与粒度大小的相关性较差^[107]。

2.4 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物的吸附

Fe-Mn 氧化物/氢氧化物对 RSE 的分布、富集起

着重要作用,它可以加速部分 RSE 从海水进入到沉积物的过程以及使沉积物中的部分元素重新活化^[82]。在氧化环境中,以离子形式(Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+})以及部分氧化物和氢氧化物形式(MoO_4^{2-} 、 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 、 VO^{2+})存在于水体中的 RSE 会吸附在 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物表面,加快 RSE 在沉积物中富集的速度,如果简单地以此来判识沉积环境,会误以为处在还原环境中^[18, 114];被 Fe-Mn 氧化物固定的 RSE 与其一起埋藏下来,当埋藏深度超过了氧气最大渗透深度,被固定的 RSE 随着 Fe-Mn 的还原重新进入水体中,向上或向下迁移,从而元素富集位置发生改变^[115]。因此,Fe-Mn 氧化物/氢氧化物是连接海底沉积物中 RSE 源和汇的重要纽带^[116]。大洋中 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物成因按照矿物学可分为 3 类:水成(含 $\delta\text{-MnO}_2$)、成岩(含布塞尔矿)、水热(含钡镁锰矿)^[117-119]。前人对 Fe-Mn 氧化物进行了实验分析,结果表明, Mn 和 Fe 分别主要以正四价和正三价氧化态形式存在^[120]。在水成型 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物中, Co 与 Mn 可发生类质同象从而替代 $\delta\text{-MnO}_2$ 中 Mn^{4+} ,因此 Co 会富集在 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物中^[118, 121]。Mn 的氧化物被认为是 RSE 的良好清除剂^[122-123]。锰的氧化物对部分元素的吸附可以通过以下 3 种途径发生^[124]:(1)元素吸附在锰氧化物的表面或边缘;(2)吸附到矿物层间区域;(3)进入到矿物晶格结构中的空位或者取代锰。KRAEMER 等^[125]总结出海水中 Ce^{3+} 的清除过程:(1) Ce^{3+} 逐渐吸附在 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物上;(2) Ce^{3+} 在其表面被氧化为 Ce^{4+} ;(3) Ce^{4+} 在一定条件下被释放。

2.5 有机质含量

研究表明,沉积物中的有机质含量会直接或间接地影响 RSE 在沉积物中的富集^[105, 126]。直接影响表现在有机质具有较高的表面活性,对 V 和 Mo 等 RSE 有较强的吸附、络合作用;间接作用表现在有机质分解时消耗氧气、水体的氧化性减弱、还原性增强,进而使沉积物中部分 RSE 的含量升高^[61, 127]。TRIBOVILLARD 等^[90]总结出 RSE 含量与总有机碳(TOC)含量之间的关系(图 8):在 a 区域各元素与 TOC 呈非线性关系,此区域所代表的环境为氧化-次氧化,这些 RSE 大部分处于溶解态,在沉积物中少量的存在可能是由陆源碎屑带来的,与总有机质关系不大。在 b 区域内,这些元素与 TOC 呈现较好的线性关系,表明在缺氧环境中,RSE 的富集与总有机

碳的含量密切相关, 由于化学性质不同, U、Mo 倾向于吸附在有机碳上, V、Ni、Cu 则是被浮游植物等生物吸收捕获, 最终随它们与有机质沉降在一起, 在还原环境中保存下来并富集。在 c 区域内 Ni、Cu 存在有机质中, 与 TOC 仍具有良好的线性关系, 而 U、V、Mo 则呈现出较差的关系, 这可能是由于 U、V 在硫化环境中被还原为低价态, 形成氢氧化物和难溶的硫化物固定下来, 以自生矿物相的形式存在沉积物中, Mo 的高度富集可能是与黄铁矿和富硫有机质的存在有关, 因此失去了和 TOC 之间的良好的相关性。

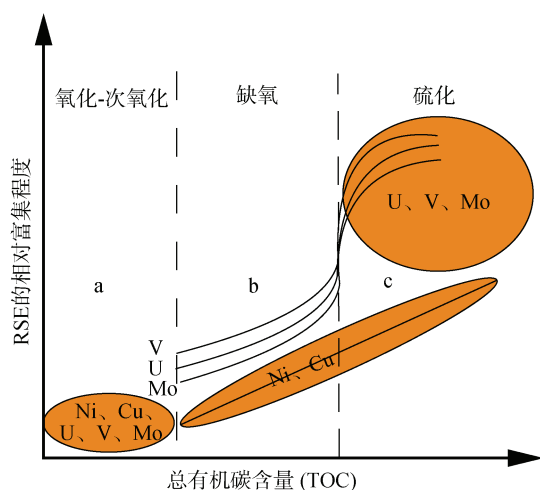


图 8 RSE 的相对富集程度与 TOC 的相关图(据参考文献[90]修改)

Fig. 8 Correlation between the relative enrichment degree of RSE and TOC

2.6 水体局限

在水流通畅, 开放环境的水体中, Mo、V 等元素的浓度接近全球海水的平均值, 其在沉积物的富集与否可以反映沉积环境; 当水体受到局限, 处在封闭环境中, 不能与其他水域进行自由交换, 随着沉积物不断埋藏, 水体中 Mo、V 等元素的浓度会越来越低, 由于得不到及时的补充, 因此在沉积物中的含量也随之降低, 这时沉积物中的元素含量失去了和氧化还原条件之间的相关关系, 以此来分析水体的氧化还原条件时, 会误认为处在氧化-次氧化氧的环境中, 与真实情况不符。所以在分析海洋环境时, 要充分考虑水体的局限程度^[77]。

2.7 人类活动

近百年来, 随着工、农业的迅速发展, 采矿、

冶金、农药化肥的大量使用以及石油、煤炭的燃烧, 人类生产生活所造成的各种污染物通过地表流水、地下水、大气以及降雨等多种途径进入水体中, 改变了原来的 RSE 浓度, 掩盖了这些元素与氧化还原环境之间真正的关系, 容易造成对沉积环境的错误判断^[128]。采矿过程中产生大量的硫化物进入水体中, 造成水体的酸化, 使与之相关的元素如 Cu、Ni、Cr 等浓度大大增加^[129-130]。20 世纪 50 年代以来, 农田中的化肥、农药的使用量逐渐增加^[131], 许多关于农田附近水域沉积物的研究发现, 磷肥的施用会导致水体和沉积物中 Cd、U 等氧化还原敏感性元素的相对富集^[132-133]。长江水域沉积物中 Zn、Cd 的浓度变化从侧面反映了人类农业生产过程中化肥农药的大量使用^[134-136]。SPENCER 等^[137]对英国梅德韦河口 (Medway Estuary) 的沉积物中元素变化进行了分析, 其发现 Cu 和 Zn 的含量由 23、61 $\mu\text{g/g}$ 一直增加到 56、202 $\mu\text{g/g}$, 而这段元素含量快速增长的阶段恰好与工业化迅猛发展时期相对应。20 世纪以来, 沉积物中 Pb 浓度的逐年增加反映了含 Pb 汽油的使用量, SIVER^[138]对沉积物中铅含量随时间的推移做了一个模型, 他发现从 1920 年起, 含 Pb 汽油的使用不断增加, 到 1990 年才开始出现下降的趋势。此外, 由于石油煤炭的大量燃烧, 使得大气中含有 Pb、Cd、Zn、Cu、Ag、Cr、V 等元素, 最终会通过降雨等进入水体中, 使相应元素的浓度增加^[73, 139]。

3 研究展望

近几年来, RSE 及相关指标已经展示出来广泛的应用前景, 在判识氧化还原环境的基础上, 对探讨全球氧化过程、海底缺氧带的识别及烃源岩储层的寻找等方面有所帮助, 但同时存在部分问题: 前面提到: RSE 的影响因素众多, 在应用时如何准确消除这些因素的影响尚未给出明确方法; 氧化还原环境的季节性波动使得沉积物中元素信息的保留与识别更加困难; 部分 RSE 的富集机制研究不够透彻, V、Co、Mo 等元素在不同环境中的存在形式以及不同价态之间的转变有待进一步研究; 元素指标在页岩、碳酸盐岩或单矿物等不同介质中的异同没有给出合理解释; 对 RSE 的应用较粗略, 尽管 RSE 及相关指标已经应用到沉积环境的解释中, 由于太过追求相关指标的广泛性、全球性而忽略了不同海域自身的差别, 元素或指标用来区分不同环境的分界值是否完全准确值得进一步研究和讨论, 同时由于缺

乏对特定沉积环境下的元素或指标不适用的合理解释,限制了其在沉积物中的应用的广泛性;对于文中尚未提到的其他氧化还原敏感性元素是否也具有类似的特性和功能值得进一步探索。

为此,今后的研究工作重点可以放在以下几个方面:在样品的采集、运输和保存过程中,要保持封闭,避免与空气接触,在选择样品时,尽量挑选保存完好,受后期改造程度小的样品;在样品的分析测试中,需要准确测量出不同元素各价态的含量,这就对测量分析技术提出了更高的要求;在对结果进行分析时,可以用 Al、Ti 比值来消除陆源物质的影响;由于氧化还原电位的不同,元素进行氧化还原反应的顺序也就不同,因此使用一组 RSE 可以对氧化还原环境的细微变化进行很好的限定;大胆尝试应用新的对氧化还原环境敏感的元素和其他指标,同时通过已经积累的大量海洋数据对现有指标进行订正;可以考虑将 RSE 及相关指标应用到其他领域,例如环境监测评估、水体治理等;用单元素来分析环境很容易受到干扰,为了得到准确的结论,应运用多元素综合分析,同时可以与粒度分析、TOC 含量、草莓状黄铁矿、C 和 S 的同位素等指标互相印证,综合判断,才能得出更接近实际的结果。

4 结论

RSE 及相关指标在判别水体氧化还原状态中应用广泛并各有侧重。Mo 适用于指示缺氧硫化水体, U/Th、Ni/Co、V/Cr、Re/Mo 可以区分氧化、贫氧和缺氧水体, δU 可以区分正常水体与缺氧水体, $(Cu+Mo)/Zn$ 可以识别氧化环境、Ce 异常可以区分还原和氧化环境, Mo 同位素、V/(V+Ni)、Mo-U 富集系数比可以区分氧化、贫氧、缺氧以及水体是否硫化的环境。

RSE 在指示海洋水体生产力的变化、指示海洋水体的局限程度、指示沉积物中元素的来源等方面同样发挥重要作用。Cu、Zn、Ni、Mo 元素可作为营养元素被初级生产者所吸收,随之沉降到沉积物中成为水体生产力的指标, Mo 与 TOC 的协变可以很好地反映当时水体的局限程度, RSE 可以作为识别陆源、热液流体、工农业废水等元素来源指示剂。总体而言, RSE 在沉积古环境中的应用广泛,且有一定的开发潜力。

RSE 的分布与富集会受多种因素的影响。比如成岩作用、陆源物质的加入、粒控效应、Fe-Mn 氧化物/氢氧化物的吸附、有机质含量、水体局限、人

类活动。在排除单个因素的影响外,也要注意这些影响因素之间的响应,例如成岩作用会改变 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物的状态,使其吸附的元素重新活化,陆源物质的加入会带来部分有机质,对元素的含量和赋存状态都会有影响,人类活动会使部分元素浓度增大,同时严重影响水体的生产力,使这部分元素失去与环境之间良好的对应关系。

RSE 在应用中存在部分问题,部分 RSE 的富集机制和价态转变有待进一步研究,对判识指标的应用较粗略,在今后的研究工作中,重点放在样品选用、测量技术和仪器设备的提升以及多指标综合应用等方面。

参考文献:

- [1] TURGEON S, BRUMSACK H. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy[J]. *Chemical Geology*, 2006, 234(3/4): 321-339.
- [2] 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义[J]. *地质论评*, 2009, 55(1): 91-99.
CHANG Huajin, CHU Xuelei, FENG Lianjun, et al. Redox sensitive trace elements as paleoenvironments proxies[J]. *Geological Review*, 2009, 55(1): 91-99.
- [3] 袁桃, 伊海生, 兰叶芳, 等. 元素分析在古海水原始信息保存性研究中的应用[J]. *地质论评*, 2018, 64(3): 584-596.
YUAN Tao, YI Haisheng, LAN Yefang, et al. An application of elements analysis on researches of the paleo-seawater information preservation[J]. *Geological Review*, 2018, 64(3): 584-596.
- [4] RABALAIS N N, TURNER R E, SCAVIA D. Beyond science into policy: Gulf of Mexico hypoxia and the Mississippi River[J]. *Bioscience*, 2002, 52(2): 129-142.
- [5] 冯旭文, 金翔龙, 章伟艳, 等. 长江口外缺氧区柱样沉积物元素的分布及其百年沉积环境效应[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2009, 29(2): 25-32.
FENG Xuwen, JIN Xianglong, ZHANG Weiyan, et al. Variation of elements in sediments from the hypoxia zone of the Yangtze estuary and its response to sedimentary environment over the last 100 years[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2009, 29(2): 25-32.
- [6] ALGEO T J, TRIBOVILLARD N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3/4): 211-225.
- [7] 汤冬杰, 史晓颖, 赵相宽, 等. Mo-U 共变作为古沉积环境氧化还原条件分析的重要指标——进展、问题与

- 展望[J]. 现代地质, 2015, 29(1): 1-13.
- TANG Dongjie, SHI Xiaoying, ZHAO Xiangkuan, et al. Mo-U covariation as an important proxy for sedimentary environment redox conditions-progress, problems and prospects[J]. Geoscience, 2015, 29(1): 1-13.
- [8] MORFORD J L, EMERSON S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(11/12): 1735-1750.
- [9] 许淑梅, 张晓东, 翟世奎, 等. 海洋环境中氧化还原敏感性微量元素的地球化学行为及环境指示意义[J]. 海洋地质动态, 2007, 23(3): 11-18.
- XU Shumei, ZHANG Xiaodong, ZHAI Shikui, et al. Geochemical behavior and environmental implications of redox sensitive trace elements in marine environment letters[J]. *Marine Geology*, 2007, 23(3): 11-18.
- [10] ADELSON J M, HELZ G R, MILLER C V. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(2): 237-252.
- [11] SCHULTE S, ROSTEK F, BARD E, et al. Variations of oxygen-minimum and primary productivity recorded in sediments of the Arabian Sea[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 173(3): 205-221.
- [12] 李道季, 张经, 吴莹, 等. 长江口外氧的亏损[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 2002, 32(8): 686-694.
- LI Daoji, ZHANG Jing, WU Ying, et al. Loss of external oxygen in the Changjiang estuary[J]. *Science in China (Series D)*, 2002, 32(8): 686-694.
- [13] 许淑梅, 翟世奎, 张爱滨, 等. 长江口外缺氧区沉积物中元素分布的氧化还原环境效应[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27(3): 1-8.
- XU Shumei, ZHAI Shikui, ZHANG Aibin, et al. Redox environmental effects on the redox sensitive elements in surface sediments from the Yangtze estuary hypoxia zone[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2007, 27(3): 1-8.
- [14] 解兴伟, 袁华茂, 宋金明, 等. 海洋沉积物中氧化还原敏感元素对水体环境缺氧状况的指示作用[J]. 地质论评, 2019, 65(3): 671-688.
- XIE Xingwei, YUAN Huamao, SONG Jinming, et al. Indication of redox sensitive elements in marine sediments on anoxic condition of water environment[J]. *Geological Review*, 2019, 65(3): 671-688.
- [15] 宋国栋, 石晓勇, 祝陈坚. 春季黄海溶解氧的平面分布特征及主要影响因素初探[J]. 海洋环境科学, 2007, 26(6): 534-536.
- SONG Guodong, SHI Xiaoyong, ZHU Chenjian. Horizontal distributions and main effect factors of dissolved oxygen in the Yellow Sea in spring[J]. *Marine Environmental Science*, 2007, 26(6): 534-536.
- [16] JONES B, MANNING D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeo-redox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1): 111-129.
- [17] CRUSIUS J, CALVERT S, PEDERSEN T, et al. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 145(1): 65-78.
- [18] ALGEO T J, MAYNARD J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems[J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3/4): 289-318.
- [19] ALGEO T J, LYONS T W. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions[J]. *Paleoceanography*, 2006, 21(1): 1-23.
- [20] ALGEO T J, LI C. Redox classification and calibration of redox thresholds in sedimentary systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 287(3/4): 8-26.
- [21] SCOTT C, LYONS T W, BEKKER A, et al. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean[J]. *Nature*, 2008, 452(7186): 456-459.
- [22] HELZ G R, BURA-NAKIC E, MIKAC N, et al. New model for molybdenum behavior in euxinic waters[J]. *Chemical Geology*, 2011, 284(3/4): 323-332.
- [23] 尘福艳, 杨创, 谭富荣, 等. 微量元素分析在判别沉积介质环境中的应用——以冀中拗陷东北部石炭-二叠系为例[J]. 中国煤炭地质, 2019, 31(6): 15-22.
- CHEN Fuyan, YANG Chuang, TAN Furong, et al. Application of trace element analysis in sedimentary media environment differentiation-a case study of permo-carboniferous in northeastern part of central Hebei depression[J]. *Coal Geology of China*, 2019, 31(6): 15-22.
- [24] 何春民. 琼东南盆地深水区烃源岩地球化学特征、生烃演化及气源追踪[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2020.
- HE Chunmin. Geochemistry and hydrocarbon generation of source rocks and grigins of natural oases in the deepenwater area of the Qiongdongnan Basin[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS), 2020.
- [25] 薛力园. 南海北部陆丰凹陷中新世古环境演化研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2019.
- XUE Liyuan. Miocene paleoenvironmental evolution based on benthic foraminiferal assemblages in the Lufeng Sag, northern South China Sea[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019.
- [26] WIGNALL P B, MYERS K J. Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: A new approach[J]. *Geology*, 1988, 16(5): 452-455.

- [27] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(1): 26-39.
WU Chaodong, YANG Chengyun, CHEN Qiying. The origin and geochemical characteristics of upper sinian lower cambrian black shales in western Hunan[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1999, 18(1): 26-39.
- [28] ROSENTHAL Y, LAM P, BOYLE E A, et al. Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: Precipitation and postdepositional mobility[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1995, 132(1): 99-111.
- [29] NAMEROFF T J, BALISTRERI L S, MURRAY J W. Suboxic trace metal geochemistry in the Eastern Tropical North Pacific[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(7): 1139-1158.
- [30] DE BAAR H J W, BACON M P, BREWER P G, et al. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 49(9): 1943-1959.
- [31] MURRAY R W, BUCHHOLTZ T, JONES D L, et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale[J]. Geology, 1990, 18(3): 268.
- [32] WRIGHT J, SCHRADER H, HOLSER W T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(3): 631-644.
- [33] 腾格尔, 刘文汇, 徐永昌, 等. 缺氧环境及地球化学判识标志的探讨——以鄂尔多斯盆地为例[J]. 沉积学报, 2004, 22(2): 365-372.
TENG Geer, LIU Wenhui, XU Yongchang, et al. The discussion on anoxic environments and its geochemical identifying indices[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2004, 22(2): 365-372.
- [34] FUJISAKI W, SAWAKI Y, YAMAMOTO S, et al. Tracking the redox history and nitrogen cycle in the pelagic Panthalassic deep ocean in the Middle Triassic to Early Jurassic: Insights from redox-sensitive elements and nitrogen isotopes[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2016, 449: 397-420.
- [35] CALVERT S E, PEDERSEN T F. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record[J]. Marine Geology, 1993, 113(1): 67-88.
- [36] 解兴伟, 袁华茂, 宋金明, 等. 东海季节性低氧海区柱状沉积物中氧化还原敏感元素对沉积环境变化的响应[J]. 海洋学报, 2020, 42(2): 30-43.
XIE Xingwei, YUAN Huamao, SONG Jinming, et al. Response of redox sensitive elements to changes of sedimentary environment in core sediments of seasonal low-oxygen zone in East China Sea[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2020, 42(2): 30-43.
- [37] HUERTA-DIAZ M A, MORSE J W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(7): 2681-2702.
- [38] BARLING J, ARNOLD G L, ANBAE A D. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2001, 193(3): 447-457.
- [39] SIEBERT C, NAGLER T F, BLANCKENBURG F V, et al. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 211(1/2): 159-171.
- [40] SIEBERT C, MCMANUS J, BICE A, et al. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 241(3/4): 723-733.
- [41] 周炼, 苏洁, 黄俊华, 等. 判识缺氧事件的地球化学新标志——钼同位素[J]. 中国科学: 地球科学, 2011, 41(3): 309-319.
ZHOU Lian, SU Jie, HUANG Junhua, et al. A new paleoenvironmental index for anoxic events-Mo isotopes in black shales from Upper Yangtze marine sediments[J]. Sci China Earth Sci, 2011, 41(3): 309-319.
- [42] 樊海峰, 温汉捷, 胡瑞忠, 等. 氧化还原敏感元素(Se, Cr, Mo)稳定同位素[J]. 地学前缘, 2007, 14(5): 264-276.
FAN Haifeng, WEN Hanjie, HU Ruizhong, et al. Stable isotope of redox sensitive elements(Se Cr, Mo)[J]. Earth Science Frontiers, 2007, 14(5): 264-276.
- [43] 张明亮, 郭伟, 沈俊, 等. 古海洋氧化还原地球化学指标研究新进展[J]. 地质科技情报, 2017, 36(4): 95-106.
ZHANG Mingliang, GUO Wei, SHEN Jun, et al. New progress on geochemical indicators of ancient oceanic redox condition[J]. Geological Science and Technology Information, 2017, 36(4): 95-106.
- [44] ERICKSON B E, HELZ G R. Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(7): 1149-1158.
- [45] PEARCE C R, COHEN A S, COE A L, et al. Changes in the extent of marine anoxia during the Early Jurassic: Evidence from molybdenum isotopes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(18): A476.
- [46] NAGLER T F, SIEBERT C, LUSCHEN H, et al. Sedimentary Mo isotope record across the Holocene fresh-brackish water transition of the Black Sea[J]. Chemical Geology, 2005, 219(1/4): 283-295.
- [47] POULSON R L, SIEBERT C, MCMANUS J, et al. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments[J]. Geology, 2006, 34(8): 617.
- [48] SLOOT H A, HOEDE D, WIJKSTRA J, et al. Anionic species of V, As Se, Mo, Sb Te, and W in the Scheldt

- and Rhine estuary and the Southern Bight(North Sea)[J]. *Estuarine Coastal Shelf Science*, 1985, 21(5): 633-651.
- [49] 韦恒叶. 古海洋生产力与氧化还原指标——元素地球化学综述[J]. *沉积与特提斯地质*, 2012, 32(2): 76-88.
WEI Hengye. Productivity and redox proxies of palaeo-oceans: An overview of elementary geochemistry[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2012, 32(2): 76-88.
- [50] HASTINGS D W, EMERSON S R. Vanadium in foraminiferal calcite as a tracer for changes in the areal extent of reducing sediments[J]. *Paleoceanography*, 1996, 11(6): 665-678.
- [51] WEHRLI B, STUMM W. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(1): 69-77.
- [52] ERNST W. *Geochemical facies analysis*[M]. Amsterdam: Elsevier Pub, 1970.
- [53] 王淑芳, 董大忠, 王玉满, 等. 四川盆地志留系龙马溪组富气页岩地球化学特征及沉积环境[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(6): 1203-1212.
WANG Shufang, DONG Dazhong, WANG Yuman, et al. Geochemical characteristics the sedimentation environment of the gas-enriched shale in the Silurian Longmaxi formation in the Sichuan Basin[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(6): 1203-1212.
- [54] ARTHUR M A, SAGEMAN B B. Marine black shales: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1994, 22(1): 449-551.
- [55] HATCH J R, LEVENTHAL J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A.[J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1/3): 65-82.
- [56] ALGEO T J, MORFORD J, CRUSE A. Reprint of: New applications of trace metals as proxies in marine paleoenvironments[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324-325: 1-5.
- [57] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. *The continental crust: Its composition and evolution*[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publication, 1985.
- [58] TRIBOVILLARD N, ALGEO T J, BAUDIN F, et al. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324/325: 46-58.
- [59] COLODNER D, SACHS J, RAVIZZA G, et al. The geochemical cycle of rhenium: a reconnaissance[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 117(1): 205-221.
- [60] MORFORD J L, RUSSELL A D, EMERSON S. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, BC[J]. *Marine Geology*, 2001, 174(1/4): 355-369.
- [61] 段丽琴, 宋金明, 许思思. 海洋沉积物中的钒、钼、铈、镓及其环境指示意义[J]. *地质论评*, 2009, 55(3): 420-427.
DUAN Liqin, SONG Jinming, XU Sisi. V, Mo, Tl, Ga and their environmental marker function in marine sediment[J]. *Geological Review*, 2009, 55(3): 420-427.
- [62] LU Z, JENKINS H C, RICKABY R E M. Iodine to calcium ratios in marine carbonate as a paleo-redox proxy during oceanic anoxic events[J]. *Geology*, 2010, 38(12): 1107-1110.
- [63] EDWARDS C T, FIKE D A, SALTZMAN M R, et al. Evidence for local and global redox conditions at an Early Ordovician (Tremadocian) mass extinction[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 481: 125-135.
- [64] 尚墨翰, 汤冬杰, 史晓颖, 等. I/(Ca+Mg)作为指示碳酸盐沉积氧化还原条件的重要指标: 研究进展与问题评述[J]. *古地理学报*, 2018, 20(4): 651-664.
SHANG Mohan, TANG Dongjie, SHI Xiaoying, et al. I/(Ca+Mg) as an important redox proxy for carbonate sedimentary environments: Progress and problems[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2018, 20(4): 651-664.
- [65] CHANCE R, BAKER A R, CARPENTER L, et al. The distribution of iodide at the sea surface[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2014, 16(8): 1841.
- [66] SHANG M, TANG D, SHI X, et al. A pulse of oxygen increase in the early Mesoproterozoic ocean at ca. 1.57–1.56 Ga[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 527: 1-16.
- [67] HUERTA-DIAZ M A, MORSE J W. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite[J]. *Marine Chemistry*, 1990, 29: 119-144.
- [68] LUTHER G W. Chemical influences on trace Metal-Sulphide interactions in anoxic sediments[J]. *Mineralogical Magazine*, 1998, 62A(2): 925-926.
- [69] ACHARYA S S, PANIGRAHI M K, GUPTA A K, et al. Response of trace metal redox proxies in continental shelf environment: The Eastern Arabian Sea scenario[J]. *Continental Shelf Research*, 2015, 106: 70-84.
- [70] PEDERSEN T F, CALVERT S E. Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-rich sediments and sedimentary rocks?[J]. *Aapg Bulletin*, 1990, 74(4): 454-466.
- [71] NAMEROFF T J, CALVERT S E, MURRAY J W. Glacial-interglacial variability in the eastern tropical North Pacific oxygen minimum zone recorded by redox-sensitive trace

- metals[J]. *Paleoceanography*, 2004, 19(1): 1-19.
- [72] CACCIA V G, Millero F J, Palanques A. The distribution of trace metals in Florida Bay sediments[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46(11): 1420-1433.
- [73] 于宇, 宋金明, 李学刚, 等. 沉积物微量金属元素在重建水体环境变化中的意义[J]. *地质论评*, 2012, 58(5): 911-922.
- YU Yu, SONG Jinming, LI Xuegang, et al. Significance of sedimentary trace metals in reconstructing the aquatic environmental changes[J]. *Geological Review*, 2012, 58(5): 911-922.
- [74] RIBOULLEAU A, BAUDIN F, DECONINCK J F, et al. Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment: the Upper Jurassic Kashpir Oil Shales (Volga Basin, Russia)[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2003, 197(3/4): 171-197.
- [75] BOSTICK B C, FENDORF S, HELZ G R. Differential adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate on pyrite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(2): 285-291.
- [76] ALGEO T J, LYONS T W, BLAKEY R C, et al. Hydrographic conditions of the Devonian-Carboniferous North American Seaway inferred from sedimentary Mo-TOC relationships[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 256(3/4): 204-230.
- [77] ALGEO T J, LYONS T W. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions[J]. *Paleoceanography*, 2006, 21(1): 1-23.
- [78] GASCHNIG R M, RUDNICK R L, MCDONOUGH W F, et al. Onset of oxidative weathering of continents recorded in the geochemistry of ancient glacial diamictites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 408: 87-99.
- [79] LI F, LI X, SONG J, et al. Sediment flux and source in northern Yellow Sea by ²¹⁰Pb technique[J]. *Chinese Journal of Oceanology & Limnology*, 2006, 24(3): 255-263.
- [80] CAPLAN M L, BUSTIN R M. Palaeoceanographic controls on geochemical characteristics of organic-rich Exshaw mudrocks: role of enhanced primary production[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(2): 161-188.
- [81] PUJOL F, BERNER Z, STUBEN D. Palaeoenvironmental changes at the Frasnian/Famennian boundary in key European sections: Chemostratigraphic constraints[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 240(1/2): 120-145.
- [82] MORFORD J L, EMERSON S R, BRECKEL E J, et al. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(21): 5032.
- [83] BURTON E D, PHILLIPS I R, HAWKER D W. Trace metal distribution and enrichment in benthic, estuarine sediments: Southport broadwater, Australia[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2005, 27(5): 369-383.
- [84] MARX S K, KAMBER B S, MCGOWAN H A, et al. Atmospheric pollutants in alpine peat bogs record a detailed chronology of industrial and agricultural development on the Australian continent[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1615-1628.
- [85] LEV S M, MCLENNAN S M, HANSON G N. Mineralogic controls on REE mobility during black-shale diagenesis[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1999, 69(5): 1071-1082.
- [86] LEV S M, FILER J K. Assessing the impact of black shale processes on REE and the U-Pb isotope system in the southern Appalachian Basin[J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3/4): 406.
- [87] ABANDA P A, HANNIGAN R E. Effect of diagenesis on trace element partitioning in shales[J]. *Chemical Geology*, 2006, 230(1/2): 42-59.
- [88] RUBIO B, ALVAREZ-IGLESIAS P, VILAS F. Diagenesis and anthropogenesis of metals in the recent Holocene sedimentary record of the Ría de Vigo (NW Spain)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(7): 1122-1129.
- [89] RAISWELL R, BERNER R A. Organic carbon losses during burial and thermal maturation of normal marine shales[J]. *Geology*, 1987, 15(9): 853-856.
- [90] TRIBOVILLARD N, ALGEO T J, LYONS T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [91] SPENCER K L, CUNDY A B, CROUDANCE I W. Heavy metal distribution and early-diagenesis in salt marsh sediments from the Medway Estuary, Kent, UK[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2003, 57(1/2): 43-54.
- [92] 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.
- [93] THOMSON J, JARVIS I, GREEN D R H, et al. Mobility and immobility of redox-sensitive elements in deep-sea turbidites during shallow burial[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(4): 643-656.
- [94] 许淑梅. 长江口外缺氧区及其邻近海域氧化还原敏感性元素的分布规律及环境指示意义[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005.
- XU Shumei. The distribution and environmental signi-

- fificance of redox sensitive elements in the hypoxia zone of the Changjiang estuary and its contiguous area[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2005.
- [95] MILLIMAN J D, SYVITSKI J. Geomorphic/Tectonic control of sediment discharge to the ocean: The importance of small mountainous rivers[J]. *Journal of Geology*, 1992, 100(5): 525-544.
- [96] HISCOTT R N. Depositional sequences controlled by high rates of sediment supply, sea-level variations, and growth faulting[J]. *Marine Geology*, 2001, 175(1): 67-102.
- [97] 刘志飞, COLIN C, 黄维, 等. 珠江流域盆地表层沉积物的黏土矿物及其对南海沉积物的贡献[J]. *科学通报*, 2007, 52(4): 448-456.
LIU Zhifei, COLIN C, HUANG Wei, et al. Clay minerals in the surface sediments of the Pearl River Basin and their contribution to the sediments of the South China Sea[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(4): 448-456.
- [98] 李传顺, 石学法, 高树基, 等. 台湾河流沉积物的黏土矿物组成特征与物质来源[J]. *科学通报*, 2012, 57(Z1): 169-177.
LI Chuanshun, SHI Xuefa, GAO Shuji, et al. Clay mineral composition and their sources for the fluvial sediments of Taiwanese rivers[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(Z1): 169-177.
- [99] JICKELLS T D, DORLING S, DEUSER W G, et al. Air-borne dust fluxes to a deep water sediment trap in the Sargasso Sea[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1998, 12(2): 311-320.
- [100] 邹杨浩, 冉莉华, MARTIN G, 等. 140kaBP 以来南海西南部上升流影响区沉积记录及其古海洋环境变化[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2019, 39(2): 123-133.
ZOU Yanghao, RAN Lihua, MARTIN G, et al. Sediment records and their paleoceanographic implications in the upwelling area of the southwestern South China Sea during the last 140, 000 years[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2019, 39(2): 123-133.
- [101] BONING P, BRUMSACK H, BOTTCHE M E, et al. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(21): 4429-4451.
- [102] LI G, RASHID H, ZHONG L, et al. Changes in deep water oxygenation of the South China Sea since the last glacial period[J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45(17): 9058-9066.
- [103] 程俊, 黄怡, 王淑红, 等. 南海典型断面表层沉积物中氧化还原敏感元素的分布特征及其控制因素[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2019, 39(2): 90-103.
CHEN Jun, HUANG Yi, WANG Shuhong, et al. Distribution pattern and controlling factors of redox sensitive elements in the surface sediments from four typical transects in the South China Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2019, 39(2): 90-103.
- [104] 赵一阳, 鄢明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
ZHAO Yiyang, YAN Mingcai. *Geochemistry of shallow sea sediments in China*[M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [105] VALDES J, VARGAS G, SIFEDDINE A, et al. Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23°S), Northern Chile: Geochemical and statistical approach[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(12): 1558-1568.
- [106] FANG T, HONG E. Mechanisms influencing the spatial distribution of trace metals in surficial sediments off the South-Western Taiwan[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 38(11): 1026-1037.
- [107] 赵一阳. 中国海大陆架沉积物地球化学的若干模式[J]. *地质科学*, 1983, 4: 307-314.
ZHAO Yiyang. Some models of sediment geochemistry in the continental shelf of China Sea[J]. *Chinese Journal of Geology*, 1983, 4: 307-314.
- [108] ZHANG C, WANG L, LI G, et al. Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats of Bohai Bay, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(1): 59-68.
- [109] 杜德文, 石学法, 孟宪伟, 等. 黄海沉积物地球化学的粒度效应[J]. *海洋科学进展*, 2003, 21(1): 78-82.
DU Dewen, SHI Xuefa, MENG Xianwei, et al. Geochemical granularity effect of sediment in the Yellow Sea[J]. *Advances in Marine Science*, 2003, 21(1): 78-82.
- [110] 张晓东, 翟世奎, 许淑梅, 等. 长江口外缺氧区沉积物中氧化还原敏感性元素的“粒控效应”[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2005, 35(5): 868-874.
ZHANG Xiaodong, ZHAI Shikui, XU Shumei, et al. The “grain size effect” of redox sensitive elements in the sediments in the hypoxia zone of the Changjiang estuary[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2005, 35(5): 868-874.
- [111] BUFFLE J, CHALMERS R A. Complexation reactions in aquatic systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(4): 1195.
- [112] 吴斌, 宋金明, 李学刚. 黄河口表层沉积物中重金属的环境地球化学特征[J]. *环境科学*, 2013, 34(4): 1324-1332.
WU Bin, SONG Jinming, LI Xuegang. Environmental characteristics of heavy metals in surface sediments from the Huanghe estuary[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4): 1324-1332.
- [113] 梁宪萌, 宋金明, 段丽琴, 等. 胶州湾沉积物重金属形态不同浸取方法的比较与污染讯息指示作用初探[J].

- 海洋学报, 2016, 38(10): 12-21.
- LIANG Xianmeng, SONG Jinming, DUAN Liqin, et al. Comparison of single and sequential extraction procedures of heavy metals and their pollution indications in sediments of the Jiaozhou Bay[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2016, 38(10): 12-21.
- [114] KARAGEORGIS A P, ANAGNOSTOU C L, KABERI H. Geochemistry and mineralogy of the NW Aegean Sea surface sediments: implications for river runoff and anthropogenic impact[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(1): 88.
- [115] KASHIWABARA T, TODA R, NAKAMURA K, et al. Synchrotron X-ray spectroscopic perspective on the formation mechanism of REY-rich muds in the Pacific Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 240: 274-292.
- [116] LIAO J, SUN X, WU Z, et al. Fe-Mn (oxyhydr)oxides as an indicator of REY enrichment in deep-sea sediments from the central North Pacific[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 112(103044): 1-13.
- [117] USUI A, NISHIMURA A, MITA N. Composition and growth history of surficial and buried manganese nodules in the Penrhyn Basin, Southwestern Pacific[J]. *Marine Geology*, 1993, 114(1): 133-153.
- [118] 姜学钧, 姚德, 翟世奎. 过渡金属元素 Cu、Co、Ni 在铁锰结核(壳)中富集的控制因素[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2004, 24(3): 41-48.
- JIANG Xuejun, YAO De, ZHAI Shikui. Factors controlling the concentration of the transition metals Cu, Co and Ni in the Ferromanganese deposits: an overview[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2004, 24(3): 41-48.
- [119] BAU M, SCHMIDT K, KOSCHINSKY A, et al. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium[J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 1-9.
- [120] DU X, HAN Q, LI J, et al. The behavior of phosphate adsorption and its reactions on the surfaces of Fe-Mn oxide adsorbent[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 76: 167-175.
- [121] 姜学钧. 海洋铁锰氧化物沉积物中常、微量元素的地球化学特征[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
- JIANG Xuejun. Geochemistry of major and minor elements in marine ferromanganese oxide deposits[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008.
- [122] KASTEN S, GLASBY G P, SCHULZ H D, et al. Rare earth elements in manganese nodules from the South Atlantic Ocean as indicators of oceanic bottom water flow[J]. *Marine Geology*, 1998, 146(1/4): 33-52.
- [123] PUTEANUS D, GLASBY G P, STOFFERS P, et al. Hydrothermal iron-rich deposits from the Teahitia-Mehitia and Macdonald hot spot areas, Southwest Pacific[J]. *Marine Geology*, 1991, 98(2): 389-409.
- [124] MIYATA N, TANI Y, SAKATA M, et al. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions[J]. *Journal of Bioscience & Bioengineering*, 2007, 104(1): 1-8.
- [125] KRAEMER D, TEPE N, POURRET O, et al. Negative cerium anomalies in manganese (hydr) oxide precipitates due to cerium oxidation in the presence of dissolved siderophores[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 196: 197-208.
- [126] TYLER G. Vertical distribution of major, minor, and rare elements in a Haplic Podzol[J]. *Geoderma*, 2003, 119(3): 277-290.
- [127] CHEN C, KANDASAMY S. Evaluation of elemental enrichments in surface sediments off southwestern Taiwan[J]. *Environmental Geology*, 2008, 54(6): 1333-1346.
- [128] HOUHOU J, LARTIGES B S, MONTARGES-PELLETIER E, et al. Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system[J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407(23): 6052-6062.
- [129] LAMBERT D C, MCDONOUGH K M, DZOMBAK D A. Long-term changes in quality of discharge water from abandoned underground coal mines in Uniontown Syncline, Fayette County, PA, USA[J]. *Water Research*, 2004, 38(2): 277-288.
- [130] BACKSTROM M, BOHLIN H, KARLSSON S, et al. Element (Ag, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl and Zn), element ratio and lead isotope profiles in a sediment affected by a mining operation episode during the late 19th century[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, 177(1): 285-311.
- [131] SCHOTTLER S P, ENGSTROM D R. A chronological assessment of Lake Okeechobee (Florida) sediments using multiple dating markers[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2006, 36(1): 19-36.
- [132] LAMBERT R, GRANT C, SAUVE S. Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 378(3): 293-305.
- [133] PENG X, XIANWEI M, PING Y, et al. Eighty-year sedimentary record of heavy metal inputs in the intertidal sediments from the Nanliu River estuary, Beibu Gulf of South China Sea[J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex)*, 2011, 159(1): 92-99.
- [134] ZIELINSKI R A, SIMMONS K R, OREM W H. Use of ^{234}U and ^{238}U isotopes to identify fertilizer-derived uranium in the Florida Everglades[J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(3): 369-383.
- [135] SCHOTTLER S P, ENGSTROM D R. A chronological

- assessment of Lake Okeechobee (Florida) sediments using multiple dating markers[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2006, 36(1): 19-36.
- [136]ZHANG H, SHAN B. Historical records of heavy metal accumulation in sediments and the relationship with agricultural intensification in the Yangtze-huaihe Region, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 399(1/3): 113-120.
- [137]SPENCER K L, CUNDY A B, CROUDANCE I W. Heavy metal distribution and early-diagenesis in salt marsh sediments from the Medway Estuary, Kent, UK[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2003, 57(1/2): 43-54.
- [138]SIVER P A, WIZNIAK J A. Lead analysis of sediment cores from seven Connecticut lakes[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2001, 26(1): 1-10.
- [139]KAMENOV G D, BRENNER M, TUCKER J L. Anthropogenic versus natural control on trace element and Sr-Nd-Pb isotope stratigraphy in peat sediments of southeast Florida (USA), 1500 AD to present[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(12): 3549-3567.

Application and influence factors of redox-sensitive elements in a sedimentary environment

LÜ Jian-kuo, ZHAI Shi-kui, YU Zeng-hui, LIU Xiao-feng, WANG Ke

(College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Key Laboratory of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques, Ministry of Education, Qingdao 266100, China)

Received: Jul. 12, 2021

Key words: redox sensitive elements; migration/enrichment mechanism; sedimentary environment discrimination; index system; influencing factor

Abstract: Some elements are very sensitive to the redox environment, and the migration or enrichment of these elements is often determined by the redox conditions. These elements are called redox-sensitive elements (RSE). Except for Fe and Mn, most RSE in marine waters are in the form of dissolved ions in an oxidation environment, while they are easy to precipitate out from marine waters and migrate and accumulate to the sediment in a reduction environment. This characteristic of RSE is often used to judge the sedimentary environment in modern or geological history. On the basis of summarizing the application results of RSE in sedimentary environment discrimination, this paper analyzes the factors affecting the geochemical behavior of RSE and then discusses the main problems existing in the application of RSE and the research direction in the future. The application of RSE and related indicators in the identification of sedimentary environment includes the identification and detection of the redox state of marine waters, indicating the changes of productivity of marine waters, indicating the limitation degree of marine waters, and indicating the source of elements in the sediment. The main factors that affect or control the migration, transformation, deposition, and enrichment of RSE include diagenesis, the addition of terrestrial sources, particle size control effect, adsorption of Fe-Mn oxide/hydroxide, organic matter content, water limitation, and human activities. At present, the enrichment mechanism of part of RSE is not thoroughly studied, and the application of element indicators is relatively rough. The future research will focus on the sealed preservation of samples, the improvement of measurement technology and equipment, and the use of RSE to judge the sedimentary environment, which should be mutually verified by multiple indicators and a comprehensive judgment to obtain a practical result.

(本文编辑: 谭雪静)