

文章编号: 1000-0550(2007) 05-0759-08

长江口及其邻近海域表层沉积物中氧化还原敏感性微量元素的环境指示意义

许淑梅 翟世奎 张爱滨 张晓东 张怀静

(中国海洋大学海洋地球科学学院 山东青岛 266003)

摘要 对长江口及其邻近海域表层沉积物和底层悬浮体中氧化还原敏感元素分布规律和富集特征进行了分析与研究。结果表明氧化还原敏感元素在研究区具有明显的“离岸富集”特征,去除粒度效应、陆源碎屑来源组分和有机质的吸附作用等因素的影响之后,氧化还原敏感元素仍显示出在缺氧区的富集。通过同一站位底层悬浮体和沉积物中氧化还原敏感元素含量的分析比较,发现底层水缺氧是导致氧化还原敏感元素 Mn 、 Cd 、 V 等在沉积物中富集的主要原因。 Mn 、 Cd 、 V 等元素的不同富集程度可用来反映缺氧区的缺氧程度。因此, Mn 、 Cd 、 V 等 RSE 在长江口外缺氧区及其邻近海域具有氧化还原环境指示意义,可以指示长江口外缺氧区的存在与大体范围,并可在一定程度上用来衡量缺氧区的缺氧程度。 U 理论上虽然也对环境的氧化还原条件敏感,但由于受陆源碎屑来源组分的影响较大,在长江口外缺氧区的富集并不明显,因此 U 在研究区不具有氧化还原环境指示意义。

关键词 氧化还原敏感性元素 氧化还原环境 长江口及其邻近海域 缺氧区

第一作者简介 许淑梅 女 1970 年出生 博士 副教授 沉积学 E-mail: zxd@ouc.edu.cn

中图分类号 P512.2 X142 文献标识码 A

长江口外海域底层水缺氧现象已引起科学家的广泛关注^[1-5],并建议“必须对此给予重视和进行全面的研究”^[5]。长江口氧亏损 (DO 小于 2 mg/l) 区主要位于东海陆架泥质区 -25 m 和 -55 m 等深线之间(图 1)。低氧区中心位于东经 $122^{\circ}45'$ 和 $123^{\circ}00'$ 之间,北纬 $30^{\circ}50'$ 附近,此处的溶解氧浓度最小值仅为 1 mg/l ^[5]。在世界许多海域也出现了缺氧环境^[7-8],即在海底存在若干个“氧洞”,这些“氧洞”面积约占海底面积的 0.3% 。其中西大西洋沿岸、墨西哥湾北部陆架底层缺氧区面积达 $20\,000\text{ km}^2$,阿拉伯海深海区也出现大面积缺氧环境^[6,12]。

海水溶解氧缺乏对底质有何影响?底质的地球化学特征又如何反映海水溶解氧的亏损情况迄今仍是众所关注而又未很好解决的科学问题^[6-18]。氧化还原敏感元素 (Redox sensitive elements, 简称 RSE, 主要包括 Mn 、 U 、 Cd 、 V 等)作为判断古氧化还原环境指标,其应用正日益广泛。RSE 在氧化性海水和还原状态的沉积物孔隙水中的溶解度明显不同(在还原性沉积物孔隙水中溶解度极低),导致元素由海水向还原状态沉积物的迁移,形成元素在沉积物中的自生沉淀富集。不同元素的地壳背景丰度不同,但元素的

自生富集可以识别出来^[13-16]。海洋沉积物中的 RSE 丰度作为氧化还原环境的指示剂,在近 30 年来得到了广泛的应用。

尽管其它因素对 RSE 的丰度产生一定的影响,(如: Mn 和 Fe 氢氧化物对 Mn 和 V 的“清扫和吸附作用”,陆源碎屑来源组分和自生组分的比例识别^[11],有机质的吸附作用等)都对 RSE 丰度的分布有影响^[13,17]。RSE 在沉积物中的不同富集程度仍可作为还原指标指示底层水和底质的缺氧程度。借鉴前人的经验^[13-16],本文对陆源碎屑来源组分中的 RSE 和有机质对 RSE 的吸附作用进行了剔除,方法如下:通过氧化还原敏感元素与 Al 或者与 Th 的比值剔除陆源碎屑来源组分中的 RSE;通过氧化还原敏感元素与 Al 或 Th 的比值对有机碳的回归分析,剔除有机质对 RSE 的吸附作用的影响。

1 材料与分析方法

在长江口外及其邻近海域,在 30 个站位(图 1)采集了表层沉积物样品,并在 5、6、7、8、9、10、11、12、13 和 25 站采集了底层悬浮体样品。通过对表层沉积物和底层悬浮体样品(距离海底的深度为 Seabird

采样器底层采样瓶的高度)中 RSE 丰度变化规律的分析与研究,探讨长江口外缺氧区对 RSE 分布的影响。

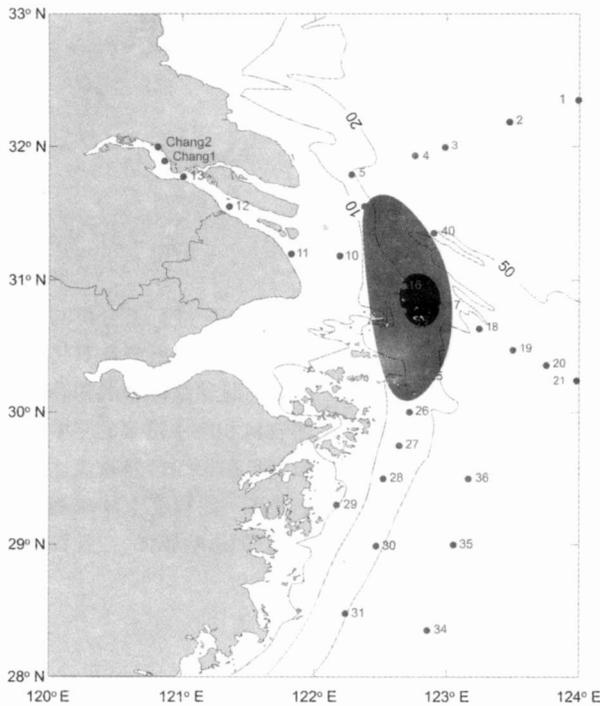


图 1 研究区域 (黑色区域 DO 浓度 $\leq 1 \text{ mg/l}$ 灰色区域 DO 浓度 $\leq 2 \text{ mg/l}$) 及取样站位图 (据李道季等, 2002)

Fig 1 Study area (darkened area dissolved oxygen concentration $\leq 1 \text{ mg/l}$ Gray-shaded area dissolved oxygen concentration $\leq 2 \text{ mg/l}$) and sampling location (modified from Li *et al.*, 2002)

1.1 研究方法

悬浮体样品采集: 利用 SeaBird 采水器进行海水样品采集。取得海水样品后立即在船上实验室进行悬浮体抽滤, 滤膜采用直径为 47 mm, 孔径为 0.45 μm 的双层微孔滤膜。抽滤海水量不少于 800 ml 抽滤后洗盐 5 次, 自然状态下凉干。然后将悬浮体样放入 40°C 烘箱中恒温烘干 24 h, 在干燥器中静置 6 h 后, 冷藏保存。

沉积物样品采集: 表层沉积物样品利用箱式采样器集, 上船之后立即用 PVC 瓶封装。取上部 2 cm 作为表层沉积物样品, 冷藏保存。

有机碳测试: 根据海洋监测规范 (HY003 1—91 ~ HY/T 003 10—91) 中的方法测定有机碳。仪器为 PE-240C 型元素分析仪。实验室内有机碳的测试流程如下: 从冷藏柜中取出样品, 研磨, 准确称量后, 在 0.5 mol/dm³ 的 HCl 中浸泡 1 d 采用 H₂SO₄-K₂CrO₇-F⁻ 容量法测定沉积物中 C_{org} 百分含量。

元素分析: 利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 进行沉积物的常量元素分析。利用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 进行微量元素的测试。具体流程如下:

选取每个沉积物样品中粒度 < 2 μm 的粘土粒级组分, 将样品低温干燥, 用玛瑙研钵研磨成粉末 ($\leq 1 \mu\text{m}$)。将粉末样品放在烘箱中低温干燥, 转入干燥器中冷却平衡 24 h, 称取 0.1 g 样品, 加入 1.5 mL HNO₃, 1.5 mL HClO₄ 和 3 mL HF, 在微波消解器中执行微波消解程序。将消解后的溶液移至聚四氟乙烯坩埚, 用电热板加热至溶液冒烟, 近干。再加入 1 mL HClO₄, 加热, 直至白烟冒尽。取下坩埚, 冷却, 用超纯水冲洗坩埚 3 次, 加入 2 mL 1:1 的 HNO₃, 转入 25 mL 容量瓶, 进一步冷却, 定容, 摇匀, 待测。

2 RSE 丰度分布及成因分析

2.1 V 的分布及成因

研究区表层沉积物中 V 的分布如图 2 所示。V 在缺氧区 16 站位附近强烈富集, 丰度达 180×10^{-6} , 远高于 V 的地壳背景丰度 (99×10^{-6})。在长江口内和陆架残留沉积区, V 具有明显的相对亏损特征, 丰度一般低于 100×10^{-6} [18]。从图 2 可以看出, 尽管 V 在缺氧区明显富集, 但并不是只在有限的缺氧区富集, 因此还不能说 V 的富集只是由缺氧环境造成的。我们知道, V 在基性岩中强烈富集, 在矿物晶格中常替代 Mg²⁺ 和 Fe²⁺ 的位置。研究区沉积物中, V 与 Fe 和 Mg 的相关系数分别为 0.72 和 0.71 [19, 20], 相关程度很高, 表明在矿物晶格中, 确有一定量的 Fe 和 Mg 被 V 所取代, 即沉积物中较大一部分 V 参与了矿物晶格组成, 为陆源碎屑来源 [18]。V 易被有机质吸附, 二者之间有一定正相关性 [13, 18]。为了去除陆源碎屑来源组分和有机质吸附作用对表层沉积物中 V 丰度分布的影响 [13-16], 利用 V/Fe ($\times 10^{-4}$) 比值与 C_{org} (%) 做图 (图 3)。可以看出, 沉积物中 V 的分布不但受陆源碎屑和有机碳丰度的影响 (在口外泥质区, 随着有机碳含量的增高, V 的丰度相应增大), 而且还受缺氧环境的制约。因为在缺氧区各站位 (6 站、7 站、16 站), V/Fe 比值高于与 C_{org} (%) 的回归值, 显示出富集特征。浮游生物的存在不会改变沉积物中 V 的丰度 [13], 因此, 可以排除浮游生物对研究区 V 分布的影响。

在氧化性水体中, V (+5 价) 以稳定的钒酸根离子 (H₂VO₄⁻) 形式存在, Mn 或 Fe 的氢氧化物细颗粒

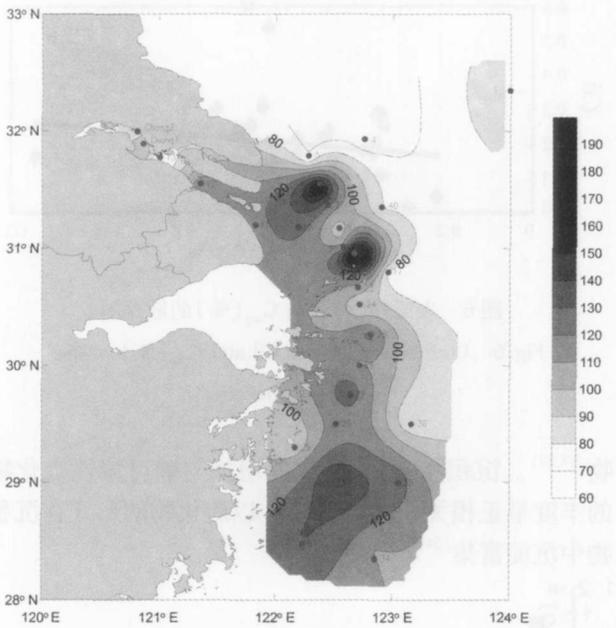


图 2 表层沉积物中 V 的丰度等值线 (单位: $\times 10^{-6}$)

Fig 2 Isograds of V concentrations of the surface sediments of the study area (unit $\times 10^{-6}$)

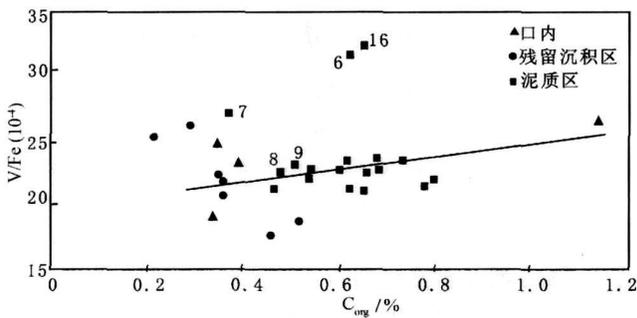
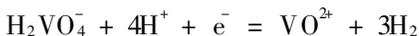


图 3 表层沉积物中 V/Fe 比值与 % C_{org} 关系图

Fig 3 Correlation between V/Fe ($\times 10^{-4}$) and C_{org} (%) of the surface sediments

容易吸附钒酸根离子。缺氧条件下, 由于腐殖质的作用, V 酸根离子被还原为氧钒 ($V(V)O^{2+}$)。氧钒为很小的带正电荷的离子, 比大半径的钒酸根离子更容易产生螯合效应, 形成有机络合物或水化物, 在缺氧沉积物中富集^[15]。研究表明该反应通过沉积物—海水界面过程进行。反应过程如下:



在海水的 pH 值条件下, VO^{2+} 发生水化作用, 形成不溶的水化物:



上述机制可用来解释 V 在长江口外缺氧区的富集。

Saanich 河口湾沉积物—海水界面处一定有非陆

源碎屑 V 的加入, 因为该区两个站位底层悬浮体 V 丰度均低于表层沉积物中 V 丰度^[13], 研究证实此处的底层水缺氧环境制约着 V 在沉积物中的自生沉淀富集。长江口外缺氧区的情况与 Saanich 河口湾类似。对比长江口外缺氧区和非缺氧区底层悬浮体和表层沉积物中 V 的丰度 (图 4), 发现长江口内和靠近岸线底层海水溶解氧正常含量海区 (包括 13、12、11、10 和 5 站), 底层悬浮体 V 丰度大于表层沉积物中的 V 丰度。缺氧区 (包括 6、7、8、9 和 25 站) 悬浮体中 V 丰度小于表层沉积物中 V 丰度, 显示出 V 在缺氧区沉积物中的富集。去除有机质的吸附作用、陆源碎屑来源及浮游生物的影响 (通过氧化还原敏感元素与 Al 或者与 Th 的比值剔除陆源碎屑来源组分中的 RSE; 通过氧化还原敏感元素与 Al 或 Th 的比值对有机碳的回归分析, 剔除有机质对 RSE 的吸附作用的影响), 研究区沉积物中 V 的富集表明缺氧区的存在。

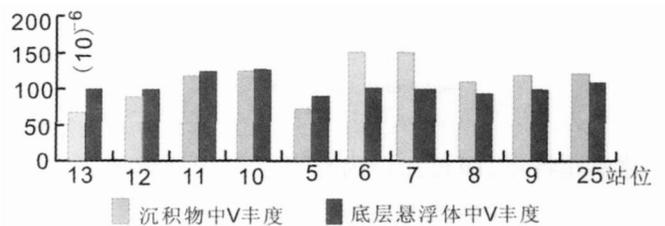


图 4 缺氧区和非缺氧区底层悬浮体和表层沉积物中 V 丰度对比

Fig 4 Comparison of V concentrations between bottom suspensions and surface sediments in (non-) hypoxia zone

2.2 Cd 的分布及成因

研究区表层沉积物中 Cd 的分布如图 5 所示。从图 5 可以看出, Cd 在研究区呈斑块状不均匀分布, 具离岸富集特点。最高丰度值出现在 16 和 9 站附近, 在 $0.30 \times 10^{-6} \sim 0.54 \times 10^{-6}$ 之间变动。30 和 36 站出现一个次高值区, 其丰度在 0.25×10^{-6} 左右。长江口内和残留沉积区为 Cd 丰度低值区, 平均丰度 0.15×10^{-6} , 最低丰度 0.02×10^{-6} , 低于中国陆壳平均丰度 (0.055×10^{-6})。研究区 Cd 丰度的高值和低值相差 3~4 倍, 显示出 Cd 在缺氧区的富集^[18, 24]。

研究区表层沉积物样品中 Cd 与 C_{org} (%) 之间的相关系数 $R = 0.2$ (图 6), 相关程度不高, 表明沉积物中有机质吸附对自生 Cd 在缺氧区富集影响不大, 该结论与文献结果一致^[23]。

对比缺氧区和非缺氧区底层悬浮体和表层沉积物中 Cd 丰度 (图 7), 发现底层悬浮体中的 Cd 具有近

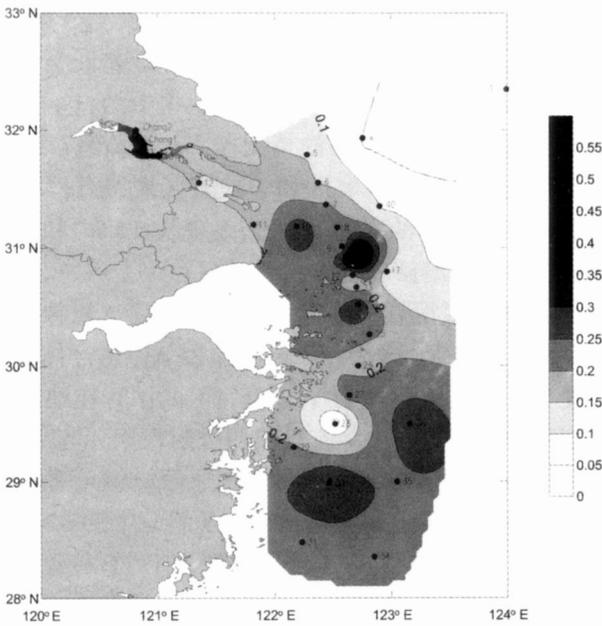


图 5 表层沉积物中 Cd 的分布等值线图 (单位: $\times 10^{-6}$)
 Fig 5 Isograms of Cd concentrations of the surface sediments (unit $\times 10^{-6}$)

岸富集特点,即长江口内和靠近岸线溶解氧正常海区,底层悬浮体的 Cd 丰度较高;在远离岸线的缺氧区,悬浮体中 Cd 丰度降低。表层沉积物中 Cd 丰度的变化趋势与悬浮体相反,具有离岸富集的特点。位于缺氧区的 8、9 和 25 站, Cd 丰度大于非缺氧区各站位丰度。且缺氧区表层沉积物中的 Cd 丰度高于对应站位底层悬浮体的丰度,非缺氧区表层沉积物中的 Cd 丰度低于对应站位底层悬浮体的丰度,显示出 Cd 在缺氧区沉积物中的明显富集。缺氧环境是导致 Cd 发生自生富集的主要原因。换句话说, Cd 在研究区的富集可以用来指示缺氧区的及底质还原环境的存在。

研究表明,长江口外缺氧区沉积物中的亲碎屑元素 (K, S_c, Al 等) 的丰度分布主要受物源和“粒控效应”的控制,高值区呈近岸条带状分布。RSE (主要包括 M_o, Cd, V 等) 丰度的分布受“粒控效应”的影响较小,而受缺氧区缺氧环境的影响明显,其高值区远离岸线呈斑块状分布,其分布受环境的氧化还原条件 (底层海水的溶解氧含量) 的控制作用比粒控效应更加显著 [19, 21]。

Cd 对环境的氧化还原状态敏感。与其它变价氧化还原敏感性元素 (U, M_o, V) 不同, Cd 只有一个价态 (+2 价)。Cd 在弱还原环境 (没有可以检测到的 O₂ 和 H₂S) 沉积物中的富集是由于形成 CdS 难溶硫化

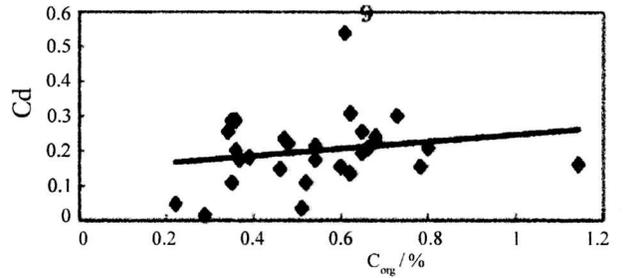


图 6 表层样中 Cd 与 C_{org} (%) 的散点图
 Fig 6 Correlation between Cd and C_{org} (%) of the surface sediments

物 [17, 23]。沉积物中 Cd 丰度的增加与酸可溶性硫化物的丰度呈正相关,同样表明 Cd 以硫化物的形式在沉积物中沉淀富集 [24]。

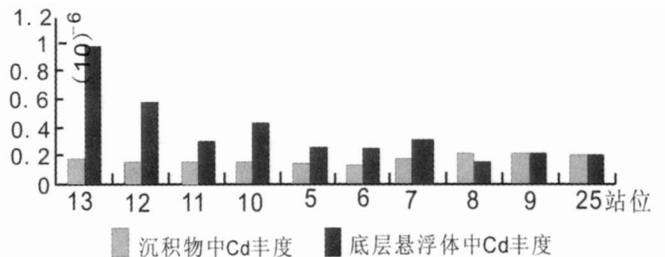


图 7 缺氧区和非缺氧区底层悬浮体和表层沉积物 Cd 丰度对比

Fig 7 Comparison of Cd concentrations between bottom suspensions and surface sediments in (non-) hypoxia zone

2.3 Mo 的分布及成因

研究区表层沉积物中 Mo 分布如图 8 所示。Mo 在研究区的分布很不均匀,仅在缺氧区出现高丰度值,约 3.8×10^{-6} ,高于中国陆壳 Mo 的平均丰度 (2.0×10^{-6})。其它区域,如长江口内和陆架残留沉积区各站位, Mo 的丰度很低,平均约 0.65×10^{-6} ,低于中国陆壳 Mo 的丰度值。研究区内高值区和最低值区的 Mo 丰度相差 5~6 倍,表明 Mo 在缺氧区的富集 [18, 25, 26]。

利用 Mo/Al ($\times 10^{-4}$) 比值和 C_{org} (%) 关系图可去除陆源碎屑来源和有机质的吸附作用对 Mo 分布的影响 (图 9)。从图 9 可以看出,在长江口外泥质区,随着有机碳丰度的增加, Mo/Al 有增大的趋势,表明有机质吸附对 Mo 富集也有一定的影响。值得注意的是,虽然 6、7、8 和 9 站的有机碳丰度不高,但相对其它站位,这些站位的 Mo/Al 比值高于 Mo/Al 和 C_{org} (%) 的回归值,表明 Mo 在缺氧区各站位的富集特征。

进一步对以下问题进行讨论: 1) 除了缺氧环境外,是否另有其它原因导致缺氧区内自生 Mo 的富

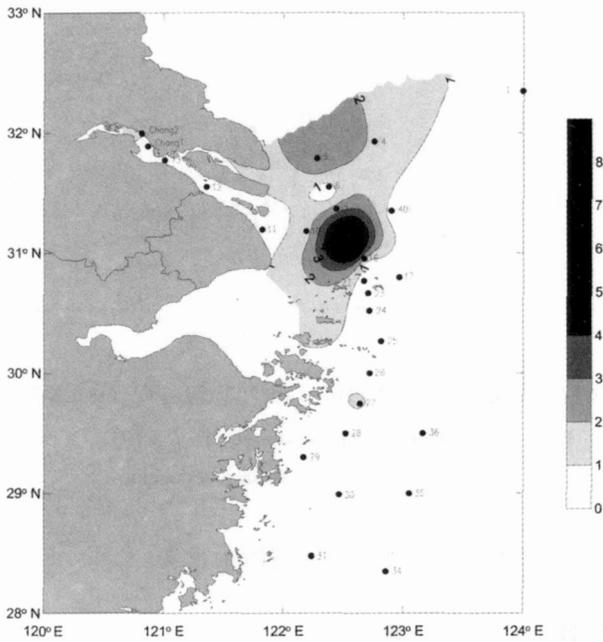


图 8 表层沉积物中 Mo 丰度等值线图 (单位: $\times 10^{-6}$)

Fig 8 Isograms of Mo concentrations of the surface sediments (unit $\times 10^{-6}$)

此, 可以断定, Mo 在缺氧区的富集并非由 Mn 的吸附作用造成。

比较认可的 Mo 在缺氧区的富集机制包括: (1) 在沉积物—海水界面处, Mo 与 FeS 反应形成 MoS_3 在沉积物中富集; (2) 缺氧水体中 MoO_4^{2-} 被还原为 MoO_2^+ , MoO_2^+ 阳离子被水体中的带负电荷的颗粒物清扫, 在沉积物中富集; (3) 缺氧沉积物孔隙水的有机质吸附 Mo。缺氧沉积物中的腐殖质中含有大量的 Mo, 这些有机分子可使 MoO_4^{2-} 还原; (4) 当孔隙水中出现 HS^- 时, 一个 S 原子取代 MoO_4^{2-} 中的一个 O 原子, 形成络合物, 导致 Mo 化合物被铁硫化物或腐殖—SH 络合物吸附发生沉淀富集 [4, 6, 25~29]。

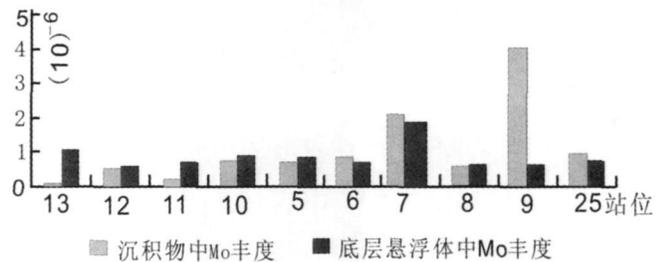


图 10 缺氧区和非缺氧区底层悬浮体和表层沉积物中 Mo 丰度对比

Fig 10 Comparison of Mo concentrations between bottom suspensions and surface sediments in (non-) hypoxia zone

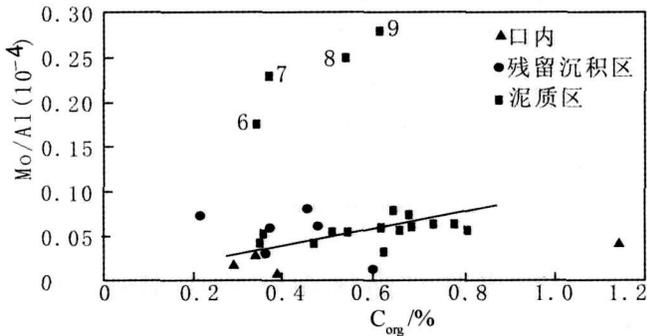


图 9 表层沉积物中 Mo/AI ($\times 10^{-4}$) 比值和 C_{org} (%) 关系图

Fig 9 Correlation map between Mo/AI ($\times 10^{-4}$) ratio and C_{org} (%) of the surface sediments

比较缺氧区和非缺氧区底层悬浮体和对应站点表层沉积物的 Mo 丰度 (图 10), 发现在非缺氧区, 底层悬浮体的 Mo 丰度相对等于或高于表层沉积物的 Mo 丰度; 而在缺氧区, 底层悬浮体中 Mo 丰度相对较低于表层沉积物中的 Mo 丰度。表明在缺氧区沉积物—海水界面处一定有非陆源碎屑 Mo 的加入, 实际上, 正是该区底层水缺氧区导致水体中溶解态的 Mo 发生沉淀并在沉积物中富集。Mo 在长江口外缺氧区的富集可作为氧化还原环境的指示剂。

集; 2) 研究区的缺氧现象如何导致 Mo 在沉积物中的自生富集?

$Mo(VI)$ 在氧化性海水中以稳定的 MoO_4^{2-} 形式存在。因为 Mo 可以被 Mn 氢氧化物吸附, 所以富含 MnO_2 的沉积物中 Mo 的丰度也很高。在研究区的 8 站和 9 站, Mn 的丰度分别为 677 和 788^[20], 低于大多数站点, 尤其低于 30 站、35 站和口内 12 站的 Mn 的丰度。而 8 站和 9 站的 Mo 丰度则高于 30 站、35 站和口内 12 站的 Mn 丰度, 可见, MnO_2 对 Mo 吸附作用并不能掩盖 Mo 在缺氧环境的富集。表层沉积物中 Mo 和 Mn 的相关性很差 ($R = -0.05$)^[20], 因

2.4 U 的分布及成因

研究区表层沉积物中 U 的分布如图 11 所示。U 的丰度分布具有明显的近岸富集特征。11—10—8—9—22—24 站一线以西为高值区, 该区 U 平均丰度为 2.50×10^{-6} , 其中 10、22、28、29 和 30 站 U 的丰度较高, 均高于 U 的地壳背景丰度 (2×10^{-6})。11—10—8—9—22—24 站一线以东为 U 丰度低值区, 平均丰度为 1.7×10^{-6} , 低于地壳背景丰度, 其中 4 站中 U 的丰度最低, 为 0.99×10^{-6} 。从图 11 看不出 U 在缺氧区的富集^[18]。

为了去除陆源碎屑来源 U 及有机碳吸附作用的影响, 利用 U/Th 比值与 $C_{org}(\%)$ 做图 (图 12), 可以看出, 研究区 U 的富集与沉积物中 $C_{org}(\%)$ 之间的关系不明显^[27]。从图 12 也看不出 U 在缺氧区的富集。相反, 在长江口内和陆架残留沉积区的某些站点, U 稍显富集。

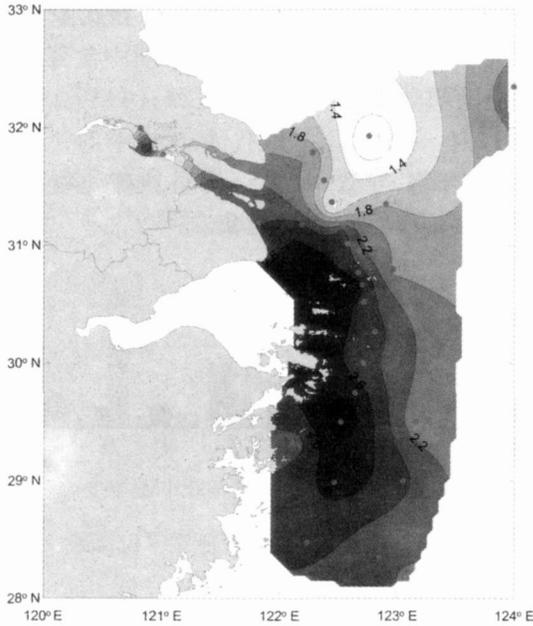


图 11 表层沉积物中 U 的丰度等值线图 (单位: $\times 10^{-6}$)
 Fig 11 Isograms of U concentrations of the surface sediments (unit $\times 10^{-6}$)

U 对环境的氧化还原条件敏感, 而长江口外缺氧区 U 的非富集特征是什么原因造成的呢? 陆架沉积物中 Th 几乎全部为陆源碎屑来源, 研究区 U 与 Th 之间相关性强 ($R^2 = 0.7548$), 表明 U 也具有强的“亲陆性”, 自生组分所占比例较小。从图 11 可以看出, 河口区及近岸带 U 丰度较高, 远离海岸带, U 的丰度逐渐降低, 显示出明显的“亲陆性”^[28-29]。研究区 U 强烈的“亲陆性”掩盖了 U 在缺氧区的富集^[30]。

比较缺氧区和非缺氧区底层悬浮体和对应站位表层沉积物中 U 丰度 (图 13), 发现缺氧区和非缺氧区各站位表层沉积物中的 U 丰度变化规律不明显。缺氧区站位中悬浮体 U 丰度低于表层沉积物中 U 丰度, 而非缺氧区站位中悬浮体的 U 丰度等于或大于表层沉积物中的 U 丰度, 表现出在缺氧区沉积物中的微弱富集。可见, 研究区 U 的自生富集并不显著, 被其“陆源碎屑组分”掩盖。上述分析表明, U 虽然对氧化还原环境敏感, 但由于受“陆源碎屑组分”影

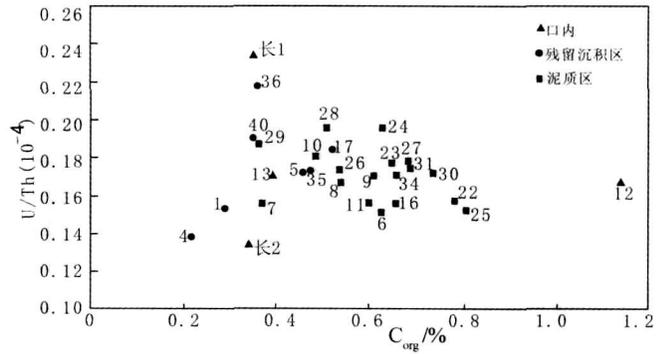


图 12 表层沉积物中 U/Th ($\times 10^{-4}$) 比值与 $C_{org}(\%)$ 关系图
 Fig 12 Correlation map between U/Th ($\times 10^{-4}$) ratio and $C_{org}(\%)$ of the surface sediments

响, 在该区不具氧化还原环境指示意义。

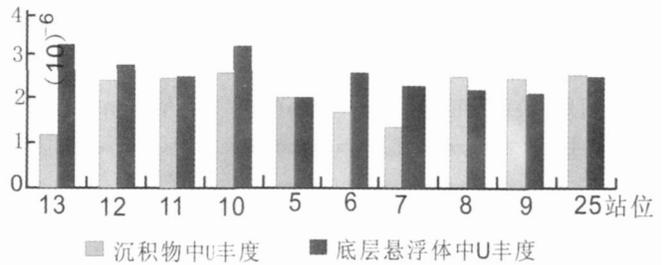


图 13 缺氧区和非缺氧区底层悬浮体和表层沉积物的 U 丰度对比

Fig 13 Comparison of U concentrations between bottom suspensions and surface sediments in (non-) hypoxia zone

3 与世界其它海区沉积物中 RSE 分布的比较

将长江口及其邻近海域氧化还原敏感性微量元素与世界其它海区 (非洲大陆边缘底层水的溶解氧较低 (底层海水溶解氧浓度小于 25 mM), 孔隙水中的溶解氧在沉积物上部几厘米内已经耗尽, 沉积物中没有自生 Mo 的富集; 美国西北部大陆边缘海盆地中, 溶解氧含量也较低 (底层海水溶解氧浓度小于 35 μM), 沉积物中没有出现自生 Mo 的富集; 阿拉伯海为严重缺氧的海盆, Mo 等元素显著富集) 进行对比 (表 1) 可看出, 长江口外缺氧区确实存在, 而且由于它的存在, 影响到沉积物中氧化还原敏感性元素的富集, 导致 V、Cd、Mo 等元素在缺氧区的富集。尤其是 V 和 Mo 的轻度富集表明长江口外缺氧区的还原程度虽然低于阿拉伯海的严重缺氧条件下的还原程度, 但已超过非洲大陆边缘和美国北部大陆边缘海区的还原程度, 且高于平均页岩沉积时的还原环境^[14]。

表 1 世界范围内不同海区氧化还原敏感性元素 (RSE/AI)/10⁴ 比值特征*

Table 1 Ratio of redox sensitive elements RSE/AI in the surface sediments from different sea area

采样位置	(V/AI) /10 ⁴	(Mo/AI) /10 ⁶	(Cd/AI) /10 ⁶	(U/AI) /10 ⁶
阿拉伯海 ^[7] 19°13'N, 58°01'E	14.90	33.53	51.37	217.7
非洲大陆边缘 ^[7] 14°40'N, 17°50'W	11.61	19.68	6.11	28.39
美国西北大陆边缘 ^[7] 46°30'N, 124°44'W	16.96	18.32	3.61	23.20
平均页岩	16.25	32.50	3.75	46.25
长江口外缺氧区 8站	14.29	47.53	2.73	31.82
长江口外缺氧区 9站	15.00	51.79	6.92	31.03
长江口外缺氧区 16站	23.55	10.32	3.29	28.95
长江口外溶解氧正常区 26站	13.77	10.26	2.21	31.82
长江口外溶解氧正常区 29站	12.73	9.39	2.88	35.00

(采用元素与 AI 的比值是为了去除陆源碎屑来源组分对缺氧环境下自生组分的干扰)

4 结论

(1) 去除元素的“粒度控制效应”、“陆源效应”和有机质的吸附作用的影响, 氧化还原敏感元素仍具有在长江口外缺氧区富集的特点, 其分布明显受研究区缺氧环境的制约, 呈斑块状“离岸分布”。

(2) V、Cd、Mo 等元素在长江口外缺氧区表层沉积物中具有明显的富集, 在溶解氧正常海区的沉积物中具有明显的亏损特征。表明长江口外底层水缺氧在沉积物中有明显的记录。U 理论上虽然对沉积环境的氧化还原条件也比较敏感, 但由于影响其分布和富集的因素多样 (主要包括陆源碎屑来源组分的影响、有机质的吸附、清扫作用等), 使得 U 在长江口外缺氧区的富集不显著。因此, U 在研究区不具氧化还原环境指示意义。

致谢 衷心感谢参与该项目 2003 年第一航次全体科学家及“东方红”2 号海洋科学考察船的辛勤工作。

参考文献 (References)

- 顾宏堪. 黄海溶解氧垂直分布中的最大值. 海洋学报. 1980, 2: 70-79 [Gu Hongkan. The maximum value of the vertical distribution for dissolved oxygen in Huanghai. *Acta Oceanologica Sinica* 1980, 2: 70-79]
- Linebumer R, Beardsley R C, Zhao J. Water Masses and Circulation in the East China Sea. Proceedings of International Symposium on Sedimentation on the Continental Shelf with Special Reference to the East China Sea April 12-16 Hangzhou China Vol 1. Beijing: China Ocean Press, 1983. 285-294
- 陈吉余, 陈祥禄, 杨启伦. 上海海岸带和滩涂资源综合调查报告. 上海: 上海科技出版社. 1988. 114-116 [Chen Jiyu, Chen Xianglu, Yang Qilin. Investigation Research on the Resources of Sea Shore and Beach of Shanghai. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1988]
- Tian R C, Hu F X, Martin J M. Summer nutrient fronts in the Changjiang (Yangtze River) Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1993, 37: 27-41
- 李道季, 张经, 黄大吉, 等. 长江口外氧亏损. 中国科学 (D 辑). 2002, 32: 686-694 [Li Daoji, Zhang Jing, Huang Daji, et al. Oxygen depletion off the Changjiang (Yangtze River) estuary. *Science in China (series D)*, 2002, 32: 686-694]
- Adelson JM, Helz G R, Miller C V. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2001, (65): 237-252
- Koschinsky A. Heavy metal distributions in Peru Basin surface sediments in relation to historic, present and disturbed redox environments. *Deep-Sea research II* 2001, 48: 3757-3777
- Crusius J, Thomson J. Comparative behavior of authigenic Re, U, and Mo during reoxidation and subsequent long-term burial in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2000, 64(13): 2233-2242
- Crusius J, Calvert S, Pedersen T, et al. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 1996, 145: 65-78
- Koide M. Determination of rhenium in marine waters and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Applied Geochemistry* 1987, (59): 1802-1805
- Morford J L, Steven E. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999, 63: 1175-1750
- Schulte S, Rostek E, Bard E, et al. Variation of oxygen-minimum and primary productivity recorded in sediments of the Arabian Sea. *Earth and Planetary Science Letters* 1999, 173: 205-221
- Francois R. The study on the regulation of the concentrations of some trace metals (Rb, Sr, Zn, Cu, V, Cr, Ni, Mn and Mo) in Saanich inlet sediments. *British Columbia, Canada. Marine Geology* 1988, 83: 285-308
- Morford J L, Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999, 63: 1735-1750
- Thomson J, Ian Jarvis, Darryl R H, et al. Mobility and immobility of redox-sensitive elements in deep-sea turbidities during shallow burial.

- Geochimica et Cosmochimica Acta 1998, 62(4): 643-656
- 16 Russell A D, Monford J L. The behavior of redox-sensitive metals across a laminated-massive- laminated transition in Saanich Inlet British Columbia. Marine Geology, 2001, 174: 341-354
- 17 陈松, 廖文卓, 潘皆再. 长江口沉积相中 Pb, Cu 和 Cd 的行为和沉积机理. 海洋学报, 1984, 6(2): 180-185 [Chen Song, Liao Wenzhuo and Pan Jiezai. The behavior and transfer mechanism of Pb, Cu and Cd in sedimentary phase of the Changjiang Estuary. Acta Oceanologica Sinica 1984, 6(2): 180-185]
- 18 中国科学院地球化学研究所编. 高等地球化学. 北京: 科学出版社, 2000 16-52 [Geochemical Research Institute, Science Academy of China Beijing Science Press 2000 16-52]
- 19 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”. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27(3): 1-7 [Xu Shumei, Zhai Shikui, Zhang Aibin, et al. Redox environment effect on the redox sensitive elements of surface sediments from the Changjiang Estuary hypoxia zone. Marine Geology and Quaternary Geology, 2007, 27(3): 1-7]
- 20 许淑梅. 长江口外缺氧区及其邻近海域氧化还原敏感元素的分布规律及环境指示意义. 中国海洋大学 [博士论文], 2005 [Xu Shumei. The Distribution and Environmental Significance of Redox Sensitive Elements in the Hypoxia Zone of the Changjiang Estuary and its Contiguous Area. Ocean University of China [Ph. D. Thesis], 2005]
- 21 张晓东, 翟世奎, 许淑梅, 等. 长江口外缺氧区及其邻近海域沉积物中氧化还原敏感性元素的“粒度效应”. 中国海洋大学学报, 2005, 35(5): 868-874 [Zhang Xiaodong, Zhai Shikui, Xu Shumei, et al. Study on the “granularity effect” on the redox sensitive elements of sediments off the Changjiang Estuary hypoxia zone and its contiguous sea area. Journal of Ocean University of China, 2005, 35(5): 868-874]
- 22 Van Der Sloot Hoede H A, Wijkstra D, 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). Estuarine Coastal Shelf Science 1985, 21: 633-651
- 23 Rosenthal Y, Lam P, Boyle E A, et al. Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: precipitation and post-deposition mobility. Earth and Planetary Science Letters 1995, 132: 99-111
- 24 Gobeil C, Macdonald R W, Sundby B. Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 1997, 21: 647-654
- 25 Helz G R, Miller C V, Chamock J M. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta 1996, 60: 3631-3642
- 26 Zhang C S, Li Jun, Wang L J, et al. Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats of Bohai Bay, China. Applied Geochemistry 2002, 17: 59-68
- 27 Chailou G, Anschutz P, Lavaux G, et al. The distribution of Mo, U and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. Marine Chemistry, 2002, 80: 41-59
- 28 Emerson S, Huested S S. Ocean anoxia and the concentration of molybdenum in seawater. Marine Chemistry, 1991, 34: 177-196
- 29 Adelson J M, Helz G R, Miller C V. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia: molybdenum in Chesapeake Bay sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 2001, 65: 237-252
- 30 赵一阳. 中国海大陆架沉积物地球化学的若干模式. 地质科学, 1983, 4: 307-314 [Zhao Yiyang. Several geochemistry mode in Chinese sea shelf. Geologic Science, 1983, 4: 307-314]
- 31 赵一阳, 鄢明才. 中国浅海沉积物地球化学. 北京: 科学出版社, 1994 [Zhao Yiyang, Yan Mingcai. The Geochemistry of sediment in shallow sea of China. Beijing Science Press 1994]

Distribution and Environment Significance of Redox Sensitive Trace Elements of the Changjiang Estuary Hypoxia Zone and Its Contiguous Sea Area

XU Shumei ZHAI Shikui ZHANG Aibin ZHANG Xiaodong ZHANG Huaiping
(Ocean University of China Shandong Qingdao Shandong 266003)

Abstract This study discusses the distribution and enrichment characteristic of redox sensitive elements defined both the sea-bottom surface sediments and in suspensions off the Changjiang Estuary hypoxia zone and its contiguous sea area. The distribution of RSE “enrich off the sea shore”. The results, after getting rid of the influence of “grain size effects”, terrigenous components and adsorption by organic matter, revealed that distribution of RSE still “enrich off the sea shore”. By comparison the RSE concentration between bottom layer suspension and surface sediments, the paper believes that the hypoxia zone of the bottom water induces the RSE to enrich in sediments. The authigenic precipitation mechanism and the potential energy of Mo, Cd and V is different, their different enrichment characteristics can be used as redox indicators of the hypoxia zone. So, redox sensitive elements such as Mo, Cd and V have the redox environmental significance of the Changjiang Estuary and its contiguous sea area. U are also sensitive to redox conditions of bottom sediments theoretically, the terrigenous components of U conceal the enrichment of U in hypoxia zone, and so U have no environment significance in the hypoxia zone of the research area.

Key words Hypoxia zone; redox sensitive trace elements; redox environment; Changjiang Estuary and its contiguous sea area