

段晓勇, 孔祥淮, 印 萍, 等. 全球海洋地球化学调查进展[J]. 海洋地质前沿, 2020, 36(7): 1-10.

全球海洋地球化学调查进展

段晓勇^{1,2}, 孔祥淮^{1,2}, 印 萍^{1,2}, 陈 彬^{1,2}

(1 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071;

2 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237)

摘要: 地球化学参数是与气候、环境、生态、资源等关系最为密切的指标之一, 过去几十年中在矿产资源勘查、环境保护等领域得到了充分应用。海洋地球化学调查和研究工作也在不断深入, 但缺少类似陆地地球化学填图那样系统的专项工作, 对全球海洋资源、环境的评估与研究的支撑作用仍不够明显, 元素含量及同位素组成等在全球海洋中的分布趋势仍认识不足。笔者对全球海洋沉积物、岩石、结核结壳和水体的无机地球化学调查进展进行了系统梳理, 全面介绍了目前已开展的工作和取得的主要成果, 以期为全球尺度地球化学研究提供重要参考。

关键词: 海洋; 地球化学; 沉积物; 岩石; 结核结壳; 大洋矿产

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2019.209

0 引言

随着航海技术的提升, 人类对海洋的探索不断深入。自 19 世纪晚期开始大洋考察至今, 人类船舶的航迹已经遍布全球各个海域。在近几年间, 随着全球性气候、环境、资源问题的不断显现, 科学家逐渐转向海洋寻找解决之法, 而化学指标是与之相关的最直接证据。特别是随着近代分析测试水平的提升, 极大地促进了海洋地球化学调查的不断深入, 取样介质逐步多元化、精细化, 元素、同位素等测试多手段综合应用, 为认识全球海洋环境状况、查明海洋资源赋存潜力、揭示多圈层相互作用等提供了全新的视野和更加可靠的证据^[1-2]。推动了海洋地球化学这一学科的形成与发展。

地球化学调查在过去几十年的蓬勃发展, 对推动人类社会的发展做出了巨大贡献, 特别是陆地地球化学填图为陆地矿产资源勘查提供了可靠的线索^[3-4]。中国^[5]、美国^[6]、加拿大^[7]、俄罗斯^[8]、澳大

利亚^[9]和欧洲国家^[10]开展了多轮次不同比例尺的地球化学填图工作, 取样目标涵盖土壤、水系沉积物、河漫滩/汇水域盆地沉积物和河流水体等, 测试指标也从早期的 39 种元素逐步拓展到 76 种元素, 部分元素(如 Cs、Sr、Nd、Pb)的同位素也逐步纳入地球化学填图指标中^[11-12]。在以我国谢学锦院士为首的一批科学家的共同努力和呼吁下, 全球开展了一系列的陆地地球化学填图计划, 地表元素的分布特征逐渐清晰, 为解决全球性的资源环境问题做出了突出贡献^[13-14]。

相对陆地地球化学调查所取得的成果而言, 海洋地球化学调查还处于起步阶段^[2]。陆地仅占全球面积的 1/3, 在人类的脚步不断拓展进入海洋的大背景下, 急需加强海洋地球化学调查, 海陆信息联合绘制完整的“化学地球”, 为新时期解决全球性的资源环境问题提供支撑。鉴于此, 中国地质调查局启动了全球海底地球化学调查与编图工作。为全面掌握已有海洋地球化学相关调查进展, 为全球海底地球化学调查与编图工作提供有力支撑, 对海底沉积物、岩石、矿产资源和水体地球化学的相关调查数据与成果进行了收集整理, 系统总结已掌握的重大成果, 进一步明确海洋地球化学研究存在的问题与不足, 为相关研究和后续工作开展提供全面参考。

收稿日期: 2019-11-27

资助项目: 中国地质调查局项目(DD20190237)

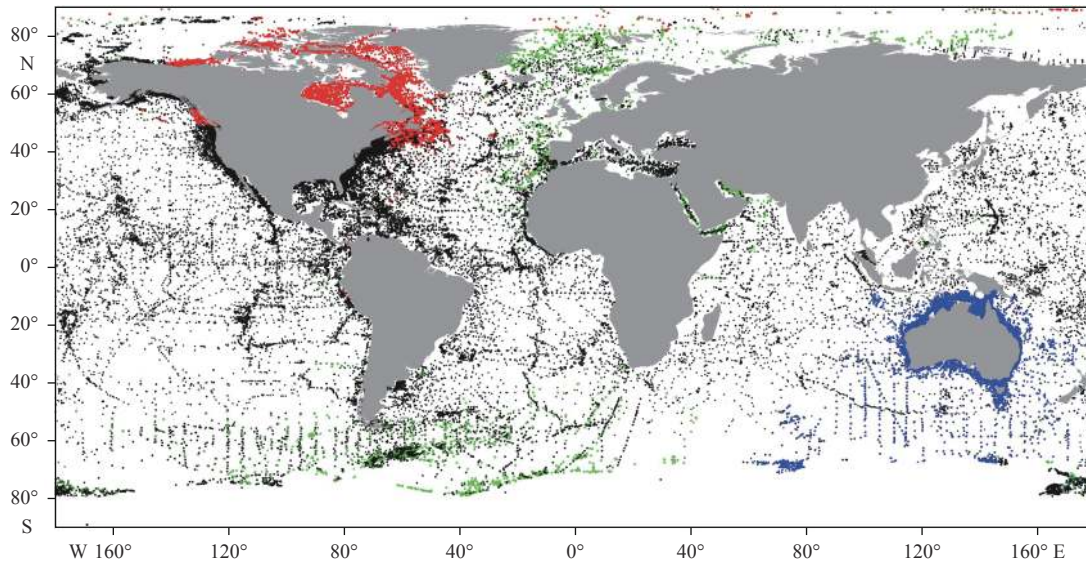
作者简介: 段晓勇(1987—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事海洋地球化学调查与研究工作. E-mail: duan-xy@qq.com

1 全球海底沉积物地球化学调查进展

海底沉积物是大部分陆源入海物质、生物碎屑等的最终归宿^[15],大量的活性物质被埋藏在其中。在微生物的作用下,沉积物中所包含的部分元素(如C、N、S等)会再循环转化为可溶态进入水体或变为气态(如甲烷)溢出^[16-17],大部分物质会被矿化永久保存于海底,海底沉积物中的元素循环对全球环境具有重要影响^[18],另一方面海底沉积物也是全球气候变化的最忠实记录者^[19]。因此,海底沉积物是矿产资源调查、生态环境保护、古环境/气候研究的主要对象。

根据美国NOAA海洋和湖泊地质样品索引(IMLGS)数据库、EarthChem数据库、Geoscience Australia公开资料等^[20-23],截至目前,人类对全球海

洋沉积物的取样调查基本实现全覆盖(图1),仅IMLGS列出的样品就有近30万站,但大部分调查位于陆架区。美国调查范围最广,涉足全球各个海域,而其他国家除两极地区的调查以外,基本都以本国周边海域的调查为主。俄罗斯也开展了大量的海洋调查工作,但可公开获取的信息相对较少。图1中所展示的站位并未包含美国所开展的所有调查。美国早在1976年就联合CCOP(东亚东南亚地学计划协调委员会)开展了东亚构造与资源调查(Studies of East Asia Tectonics and Resources)^[24],完成了东亚、东南亚海域全覆盖的沉积物取样调查1万余站,但可查询到的相关项目成果较少。而即使到海洋调查事业蓬勃发展的今天,我们国家对这一区域的调查仍未实现全覆盖。无法掌握足够多的第一手资料,也就无法在全球海底重要能源资源、重大科学问题方面获得发言权,难以实现重大突破。



美国调查站位-黑色点;加拿大调查站位-红色点;
澳大利亚调查站位-蓝色点;法国、英国、德国调查站位-绿色点

图1 全球海洋沉积物取样调查站位分布(据文献[20-23])

Fig.1 Global distribution of marine sediment sampling stations (after references [20-23])

虽然已知的取样调查站位较多,但系统的地球化学测试较少。能够公开获取海洋沉积物地球化学数据的数据库(如EarthChem,从2014年开始停止更新)中的数据均是来源于已发表的文献,因测试方法、研究目的不同,导致数据的可比性差,这或许是目前类似的数据库停止更新的原因之一。受此限制,因而无法形成类似陆地地球化学填图成果,无法从全球或区域尺度为全球气候变化、环

境演化、资源蕴藏等科学问题提出可靠的海洋地球化学信息支撑。

根据Archer等^[25]、Catubig等^[26]的研究,本文将全球大洋沉积物中CaCO₃含量进行了系统收集整理,通过插值处理,编制了全球表层沉积物CaCO₃含量分布图(图2),用于研究大洋CaCO₃埋藏通量。与末次冰期相比,现今全球CaCO₃整体埋藏通量并没有显著变化。尽管已有的数据没有达到全覆盖,

但仍系统地展示了长时间尺度和空间尺度 CaCO_3 沉积的变化。整体呈现为靠近北极地区沉积较少, 赤道附近沉积通量较高; 深水比浅水区沉积通量高。海洋沉积物中 CaCO_3 的分布与沉积物类型密切相

关^[27], 太平洋北部以硅质黏土为主, Ca 含量低; 赤道附近及大西洋以硅质软泥为主, Ca 含量较高。到目前为止海洋沉积物中其他的地球化学指标仍然缺乏类似的系统性成果。

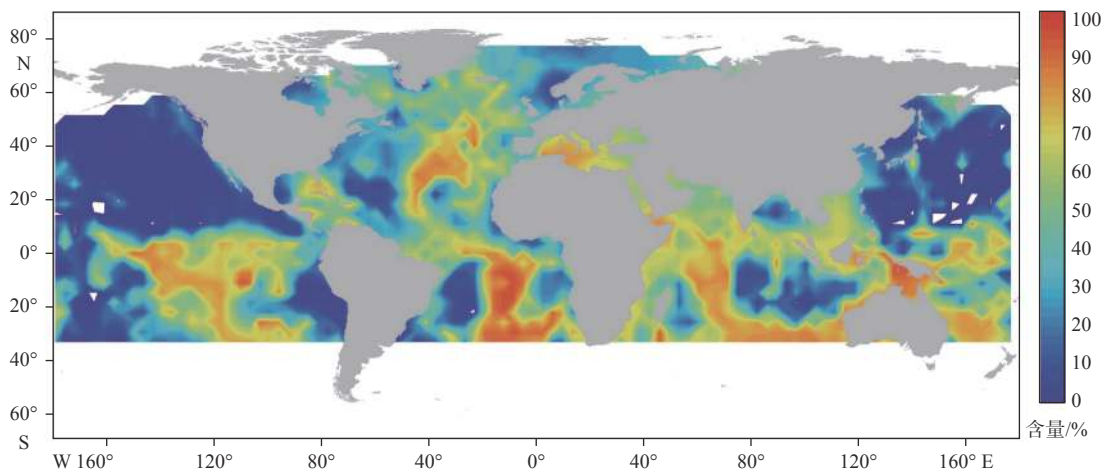


图 2 全球海底沉积物 CaCO_3 含量分布图 (数据下载自 GeoMapApp, www.geomapp.org)

Fig.2 Global seabed sediment CaCO_3 content distribution map (data from GeoMapApp, www.geomapp.org)

2 全球海底岩石地球化学调查进展

岩石的地球化学组成特征与地球构造演化、深部成矿等密切相关, 一直是高原隆升、洋中脊扩张、地球深部结构等全球性地球科学问题研究的主要对象。根据现有公开数据库信息, 全球可获取较完整岩石地球化学数据的调查站位有逾 100 万站^[28-32]

(图 3), 已有的调查主要集中在太平洋东西两侧、洋中脊等构造活动比较强烈的地方, 分析指标涵盖元素含量及同位素、气体组成及同位素、矿物含量等, 为全球尺度岩石地球化学研究提供了较为详实的资料。全球大部分海域覆盖着巨厚的沉积物^[33], 岩石出露的区域主要位于洋中脊、海岛及海山区, 通过对全球不同区域岩石地球化学特征的对比, 能够为进一步深入认识全球尺度岩石圈演化提供信息。

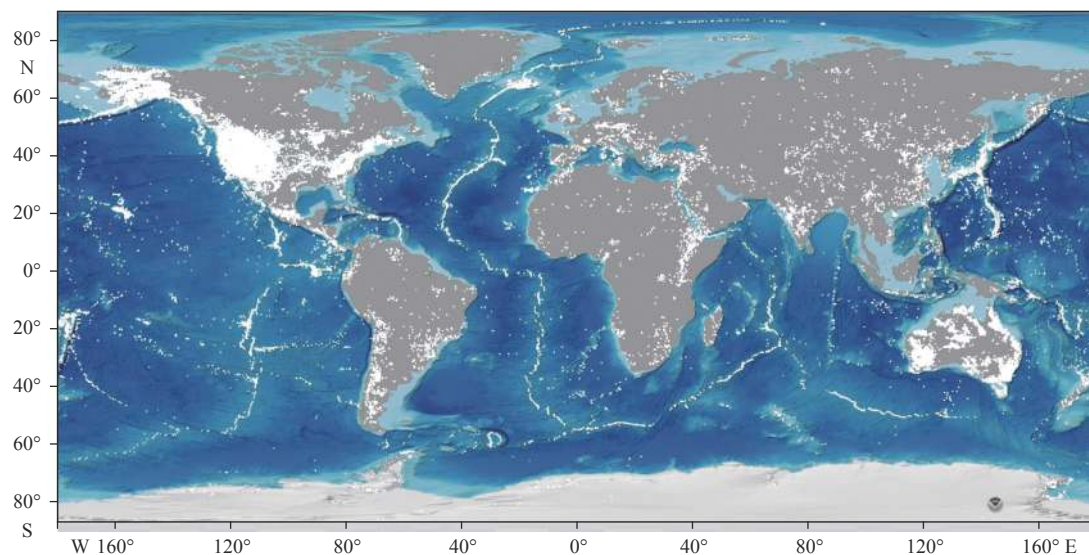


图 3 全球岩石地球化学数据收集站位 (数据来源包括 GEOROC、PetDB、NAVDAT、GeoKem 等数据库^[28-32], 共 104 万站位)

Fig.3 Global petrogeochemical data collection stations (data sources include GEOROC, PetDB, NAVDAT and GeoKem databases^[28-32], totaling 1.04 million stations)

根据收集到的岩石地球化学数据,本文初步编制了全球岩石地球化学图件,如图4所示。已有数据中 Al_2O_3 含量介于0.01%~61.47%(平均14.95%),其中70%的样品中含量介于13%~17.5%。高值聚集在环太平洋岛弧,整个洋中脊的岩石样品 Al_2O_3 含量变化较小,与全球平均值非常接近。岛弧与洋中脊虽形态较为相似,但其成因差异较大,这也是导致其元素含量差异较大的原因,岛弧源于板块碰撞挤压变形,而洋中脊是因洋底扩张导致地

幔物质上升冷凝而成^[34]。在陆地区域澳大利亚西部、美国东部的岩石样品 Al_2O_3 含量明显偏低。这些数据清晰地展示了不同区域的构造活动差异。而其他区域零星分布的数据很难为具体的科学问题提供支撑。基于公开的全球岩石地球化学数据,全球研究者开展了大量的构造演化、洋中脊扩张等综合研究^[35-38],提升了对地球深部过程的认识,也展现了地球化学大数据对于综合研究的作用和意义。

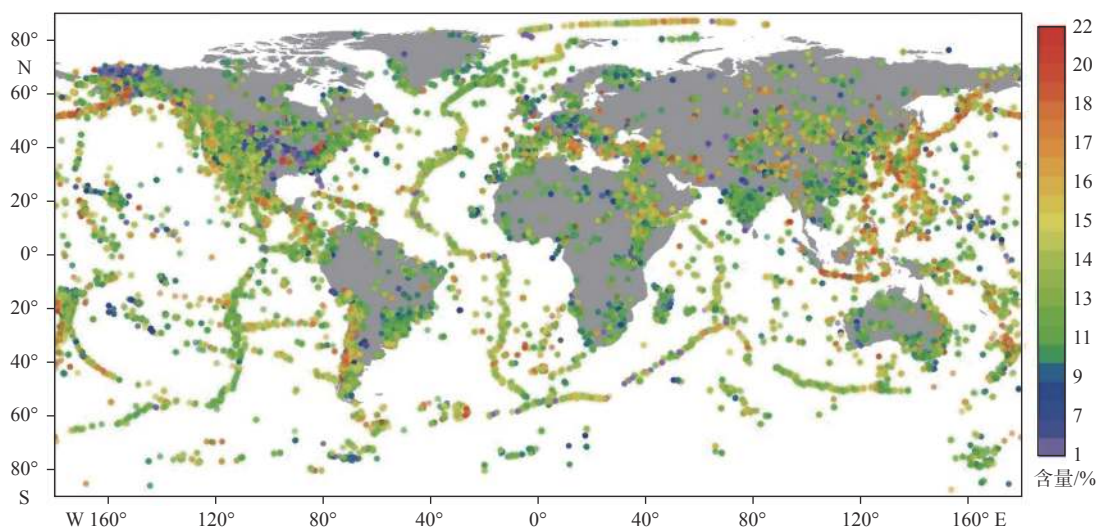


图4 全球岩石 Al_2O_3 含量分布图(共35万个数据点,数据下载自GEOROC、NAVDAT、GeoKem数据库)

Fig.4 Distribution map of Al_2O_3 content in world rocks (the figure contains a total of 350 000 data points, which were downloaded from GEOROC, NAVDAT and GeoKem databases)

3 全球海底矿产资源地球化学调查进展

矿产资源是社会发展的必备物资,尤其是尖端设备对稀土矿产资源的需求巨大,在陆地稀土资源储量有限、各个国家之间分布极不均匀的背景下,深海矿产资源成为各个国家争夺的焦点。根据近几十年的调查,多金属结核在全球海洋中的分布面积约0.54亿 km^2 ^[39],约占全球海洋总面积的15%。全球海洋富钴结壳中铜、钴、镍等金属的资源总量远超陆地资源储量^[40]。

根据国际海底管理局(ISA)数据库^[41]及公开发表的报告和文献中^[42-43]收集整理出全球海洋结核、结壳数据共9 144 站位(图5),其主要分布于太平洋,尤以太平洋海山分布最广;大西洋和印度洋仅在海脊、海盆区有零星分布^[44]。其形成与水深、海底

地形、海水化学特征、水团循环、甚至微生物等因素密切相关,但具体成因机理有待进一步研究^[45-49]。

结核、结壳的形成与水体中元素的地球化学循环密切相关^[50-51]。许东禹^[52]对大洋矿物的研究现状进行了全面总结,指出不同水深处的结核、结壳中元素丰度具有显著的差异,且不同元素之间相关性差异巨大。根据样品所处位置的不同,其中所包含的元素大致可分为4~5类,即铁元素组、锰元素组、造岩元素组、生物成因元素组、热液成因元素组。大洋矿物的成因目前无法给出确切的解释,本文根据收集到的数据,对结核、结壳中丰度最高的几种典型元素含量与水深的关系进行了分析(图6),并与大洋水体中的相应元素分布进行对比,能够获得一些有趣的发现。不同元素因性质的差异,呈现出明显不同的随水深分布特征^[53]。根据已有的几种元素分布特征,整体可以分为3类:

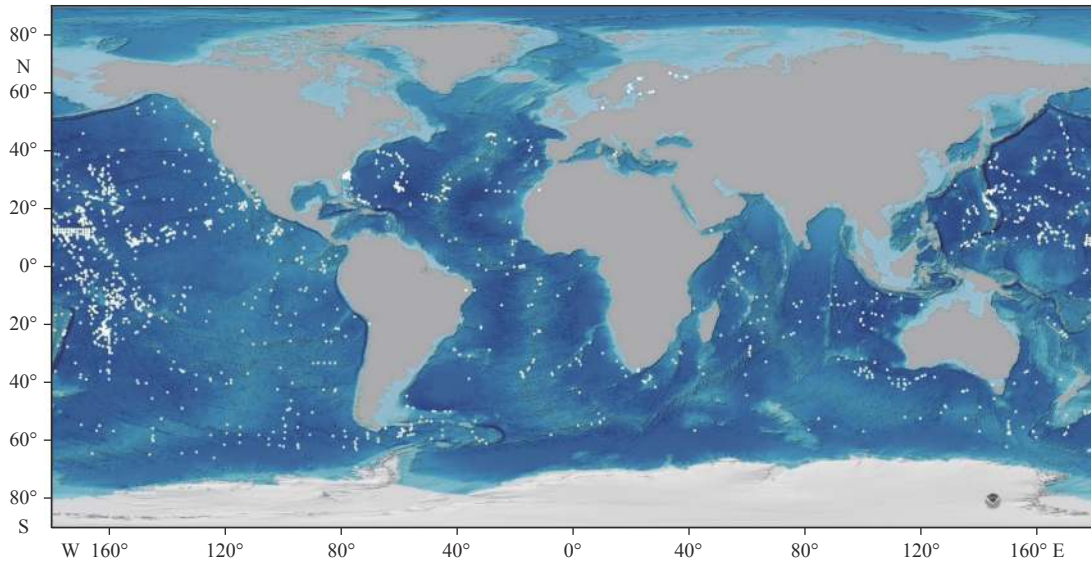


图 5 全球海洋结核、结壳地球化学数据收集站位 (9 144 站位, 数据源自 ISA, EarthChem 数据库)

Fig.5 Data collection stations of global marine nodules and crust geochemistry (a total of 9 144 stations, data from ISA, EarthChem database)

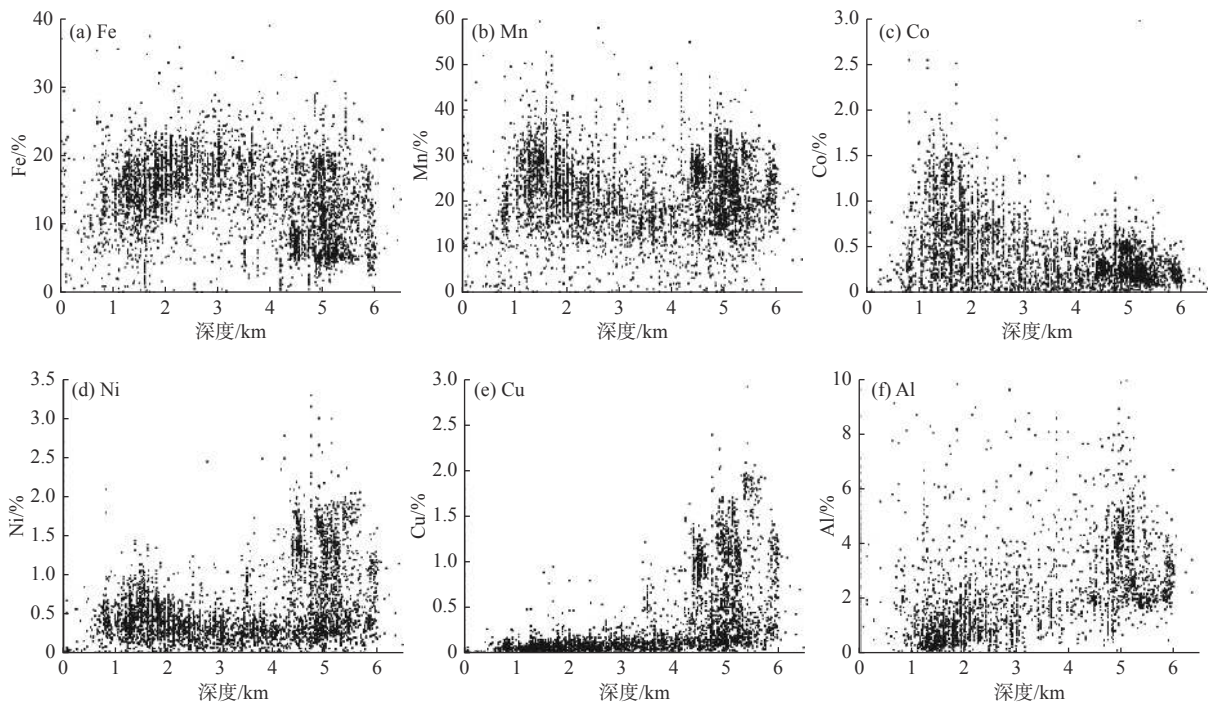


图 6 全球海底结核、结壳中典型元素含量与水深的相关性

Fig.6 Correlation between water depth and the content of typical elements in global seabed nodules and crusts

(1) Mn 元素组, 以 Mn、Ni、Co 为代表, 在水深 1 000~2 000 m 和 4 500~5 500 m 处含量明显偏高, 其他水深处的含量均相对偏低, 而 3 种典型元素 2 个峰值含量又具有显著差异, Mn 的 2 个峰值基本相当, Co 的前峰较高, Ni 的后峰较高。在全球大洋水

体中 Co 的高含量区主要在上层水体(水深<2 000 m), Ni 的高含量区都是在深层水体(水深>2 000 m), 而 Mn 在大部分海域只在近表层含量较高^[54]。这几种典型元素的双峰型分布也表明结核、结壳中的元素含量除了受水体中元素分布影响以外, 还有其

他的因素在发生作用。

(2) Fe 元素组,以 Fe 为代表,含量随水深增加逐渐增加至水深约 3 000 m 处达到峰值,随后随水深增加含量开始缓慢降低。巧合的是在全球海洋水体中大部分区域中的中层水体中 Fe 的含量最高^[54]。

(3) 增长型,以 Cu、Al 为代表,含量随水深增加逐渐增加,但不同元素的增长幅度具有显著差异,其中 Cu 的含量在水深 4 000 m 以上随水深增长极为缓慢,在 4 000 m 以下含量快速增长,而 Al 的含量随深度增加平稳缓慢增长。根据 Geotraces 项目的调查成果^[54],印度洋、太平洋、大西洋的典型断面中 Cu、Al 的含量均呈现明显的随水深增加而增高的趋势,并且 Cu 在 2 000 m 以上普遍含量较低、增长较慢。大洋海水中稀土元素含量也同样呈现出明显的随深度增加趋势^[54-55]。

结核、结壳中元素含量与水深、水体中元素含量的这种相关性所体现的是结核结壳的形成与大洋中元素的地球化学循环过程紧密相关性。根据对印度洋和太平洋富稀土沉积物中的元素组成对比^[56],重要的稀土富集区必须具备的一个关键条件是足够低的沉积速率,这使得沉积物能够从海水中富集稀土元素。在新生代早期,与其他时间和地区相比,南太平洋的风尘数量非常少,这为在南太平洋沉积物中富集稀土元素提供了条件。这表明了海底矿产资源的形成与气候变化、板块构造等地球动力学现象之间的重要联系。

4 海洋水体地球化学调查进展

水体是连接陆地、大气、生物、海底沉积物、地球深部的纽带,是物质循环的重要载体,也是各种生物地球化学过程最活跃的場所,对全球地球化学循环至关重要。化学物质在水体中的微小变化对全球环境都可能会产生重大影响。如全球海洋酸化,可能导致大量的海洋生物受到威胁,甚至可能会导致生物灭绝^[57-58],因海洋酸化已经导致全球大洋 CaCO_3 分布发生明显变化,碳酸盐补偿线(CCD)上升了约 300 m^[59]。鉴于海洋水体地球化学条件对全球的重大影响,全球已开展了大量针对海洋水体地球化学的调查,如海洋生物地球化学与生态系

统整合研究(IMBER)^[60]、上层海洋—低层大气科学研究计划(SOLAS)^[61]、Geotraces^[62-63]等具有全球影响力的大科学计划相继开展。

各个国家的近海水体调查程度较高,季节性调查和连续原位监测已经成为常规操作。目前,水体中的营养盐指标是研究最早、调查最多的海洋地球化学指标之一,已经在全球重点海域建立了大量的营养盐在线连续监测站,部分国家已经实现数据实时在线公布^[64]。以美国为主导,整合了来自全球 20 多万个调查航次的数据完成了全球海洋数据库(World Ocean Database, WOD)^[65],并以此为基础编制了全球海洋图集(World Ocean Atlas)^[66],涵盖了不同水深的营养盐、溶解氧含量分布图,这是目前为止全球范围内最系统的海洋水体地球化学指标相关的信息。为从全球尺度了解海洋生态系统和营养元素的生物地球化学循环提供了重要依据。

Geotraces 计划评估了全球不同区域大气沉降、地表径流、海底热液等的输入对全球海洋水体地球化学循环的影响,关注物质在不同水层和环流的影响下的地球化学循环过程,并通过高精度同位素指标重建古环境,期望更可靠的预测未来。相关成果均可开放获取,系统展示了全球各大洋水体中 TEIs 的分布特征(图 7)。Geotraces 计划的成功实施,证实了海洋水体地球化学特征对全球物质地球化学循环的重要指示作用,揭示了水体地球化学循环与全球海洋生态环境、资源的关系^[54,62-63]。但因测试 TEIs 的样品防污染要求极高^[67],目前全球范围内真正具备相关能力的实验室极少,这也是相关数据较少、研究进展较缓慢的主要原因。

LeGrande 和 Schmidt^[68]系统收集了近几十年来大洋水体 H、O 同位素数据(图 7),通过网格化插值处理后较好地识别了全球水团,对全球降雨也能起到示踪作用。气候变化对全球海洋的影响是通过一系列海洋地球化学过程而产生作用,对于长时间尺度的海洋水体化学参数变化主要是根据海底沉积物、岩石或有孔虫中的化学元素含量和同位素组成进行反演。近年来底栖有孔虫的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 Mg/Ca、沉积物中典型元素含量及元素同位素组成(如 Li、Sr、Nd、Os 等)和有机生物标志物(长链烯酮、烷烃等)等指标已经被广泛用于古海洋环境重建^[69-70]。

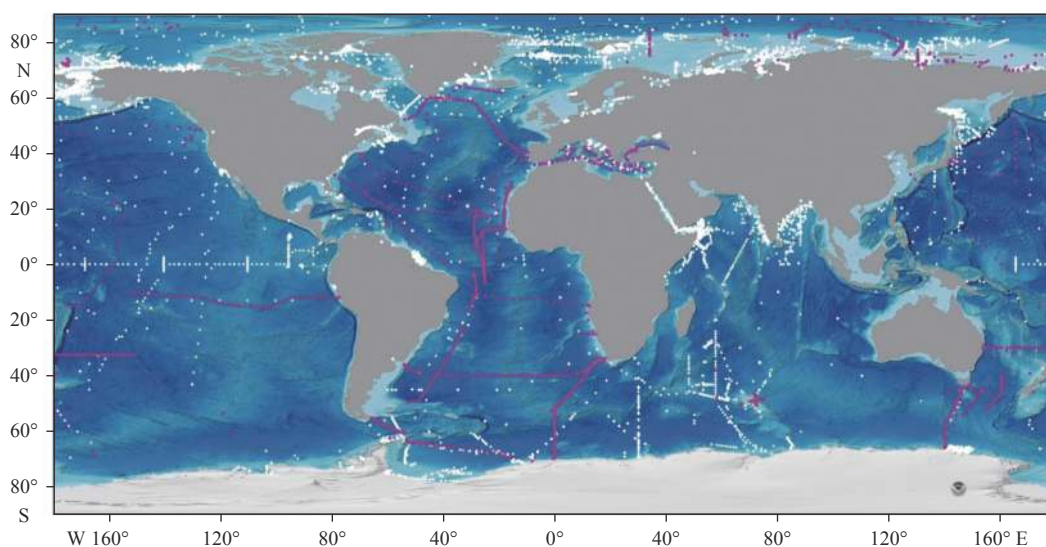


图 7 Geotraces 项目 (红点, 截至 2017 年度完成站位) 和全球水体氢氧同位素调查 (白点) 站位 (据文献 [62-63,68])

Fig.7 Geotraces Project (Stations completed before 2017 were indicated by red dots) and global waters hydrogen and oxygen isotope survey (white dots) stations (after references [62-63,68])

自新生代以来,受构造演化驱动导致全球气候发生了明显变化^[71],全球海洋水体的离子含量和元素同位素组成均发生了明显改变。构造演化(如高原隆升)会直接影响大气和海洋循环从而对局部和全球气候产生影响,同时间接的生物地球化学效应也同样重要。地表硅酸盐岩石的化学风化会造成大气 CO₂ 含量的改变导致全球温度的改变,新生代以来的全球气候变化很大程度上就是由此引起^[72-74]。自新生代以来,地表富⁸⁷Sr 的 Sr 持续通过河流注入海洋,导致全球海洋水体⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 持续增加^[75],有学者认为海水 Sr 同位素组成长时间尺度的变化可以用来指示地表化学风化强度的变化^[72]。自新生代全球变冷以来,全球海洋生物硅埋藏发生显著变化使海洋自生黏土减少,导致海水中 Mg/Ca 显著增高^[76]。稀土元素在大洋沉积物中的富集也被认为与全球气候变化密切相关^[56]。气候的变化会导致海洋地球化学环境发生明显改变,这一结论毋庸置疑,但是在这一漫长而缓慢的过程中究竟是如何改变海水的化学组成仍需要更多研究。

5 总结与展望

目前,全球已有调查分布极为不均,表现为对近海的调查较多,对大洋的调查仍很有限;欧美等国家的调查较多,其他国家开展的调查较少。从全

球尺度来看:①全球海洋沉积物取样调查虽基本实现全覆盖(主要由美国主导完成),但至今并未开展系统的地球化学测试,可用信息较少;②相对来说,全球岩石地球化学数据较为齐全,对研究全球构造演化具有重要指导意义,但是系统测试仍显不足;③大洋结核、结壳地球化学调查对全球大洋覆盖范围较广,但覆盖精度不高,目前的调查仍以区块化的资源分布调查为主;④水体常规调查(如营养盐)较多,受技术条件限制对痕量物质的调查极少,各个介质中已有的地球化学信息也极不均等。虽然如此,已有的调查对我们了解全球海底地球化学基本状况仍具有重要作用,初步展示了全球岩石、沉积物、结核结壳和水体中的元素分布规律。

基于此,对未来的海洋地球化学调查与研究应该重点围绕以下 3 个方面开展:①加强空间尺度的融合,加强多圈层综合调查,更加关注大气、水体、生物圈、沉积物及地球深部各圈层之间地球化学循环,从大尺度掌握地球化学循环过程,加强全球海洋地球化学分布规律和主要控制因素、洋陆相互作用、大陆风化与表生物质循环、海底热液贡献与板块构造运动、古海洋的地球化学演化等科学问题的综合研究;②开展长时间尺度观测,加强地球化学过程调查与监测,积累长时间尺度的原位观测资料,为海洋环境管理与演化趋势预测提供可靠依据,特别是近百年来全球气候变化明显,面临着海平面上

升、海洋酸化等一系列问题,需要掌握作用过程,才能提出解决方法和应对策略;③加强宏观与微观过程的结合,开展大尺度物质循环与局部作用的综合研究,如大洋成矿作用需结合全球尺度的元素循环机制与局部的元素富集机理。

参考文献:

- [1] 洪华生. 中国区域海洋学——化学海洋学 [M]. 北京: 海洋出版社, 2012.
- [2] Schulz H D, Zabel M. Marine Geochemistry (2nd revised, updated and extended edition)[M]. Bremen: Springer, 2006.
- [3] Darnley A G. International geochemical mapping—a review[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1995, 55(1/3): 5-10.
- [4] Garrett R G, Reimann C, Smith D B, et al. From geochemical prospecting to international geochemical mapping: a historical overview[J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2008, 8(3/4): 205-217.
- [5] Xie X J, Ren T X. National geochemical mapping and environmental geochemistry-progress in China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1993, 49(1/2): 15-34.
- [6] Smith D B, Smith S M, Horton J D. History and evaluation of national-scale geochemical data sets for the United States[J]. *Geoscience Frontiers*, 2013, 4(2): 167-183.
- [7] Andrew K, Davenport P H. Application of geochemical mapping techniques to a complex Precambrian shield area in Labrador, Canada[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1990, 39(1/2): 225-247.
- [8] Koval P V, Burenkov E K, Golovin A A. Introduction to the program “Multipurpose Geochemical Mapping of Russia” [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1995, 55(1/3): 115-123.
- [9] Kürzl H. Data analysis and geochemical mapping for the regional stream sediment survey of Austria[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1989, 32(1/3): 349-351.
- [10] Lado L R, Tomislav H, Hannes I R. Heavy metals in European soils: a geostatistical analysis of the FOREGS geochemical database[J]. *Geoderma*, 2008, 148(2): 189-199.
- [11] Bowen G J, West J B, Hoogewerff J, et al. Application of Sr isotopes to geochemical mapping and provenance analysis: the case of Aichi Prefecture, central Japan[J]. *Applied geochemistry*, 2006, 21(3): 419-436.
- [12] Bowen G J, Jason B W, Jurian H. Isoscapes: isotope mapping and its applications[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2009, 102(3): 5-7.
- [13] Xie X J, Cheng H X. Global geochemical mapping and its implementation in the Asia-Pacific region[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(11/12): 1309-1321.
- [14] 谢学锦. 全球地球化学填图[J]. *中国地质*, 2003, 30(1): 1-9.
- [15] Naipal V, Reick C, van Oost K, et al. Modeling long-term, large-scale sediment storage using a simple sediment budget approach[J]. *Earth Surface Dynamics*, 2016(2): 407-423.
- [16] Frings P J, Clymans W, Fontorbe G, et al. The continental Si cycle and its impact on the ocean Si isotope budget[J]. *Chemical Geology*, 2016, 425: 12-36.
- [17] Steinberg D K, Landry M R. Zooplankton and the ocean carbon cycle[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2017, 9: 413-444.
- [18] Steven H, Pockalny R, Fulfer V M, et al. Seafloor life and its biogeochemical impacts[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 3519.
- [19] Thomas S B, Mead A A. Large-river delta-front estuaries as natural “recorders” of global environmental change[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(20): 8085-8092.
- [20] National Centers for Environmental Information (NOAA). Index to Marine and Lacustrine Geological Samples (IMLGS) [EB/OL]. [2019-08-08]. <https://ngdc.noaa.gov/mgg/geology/seadas.html>.
- [21] Geoscience Australia. Marine Sediments Database [EB/OL]. [2019-08-08]. <http://dbforms.ga.gov.au/pls/www/npm.mars.search>.
- [22] SedDB. Sediment Geochemistry Database [EB/OL]. [2019-08-08]. <http://www.earthchem.org/seddb>.
- [23] Johansson A, Lehnert K, Hsu L. Status Report on the SedDB Sediment Geochemistry Database: March, 2012[R]. *GeOPRISMS Newsletter*, 2012, 28: 21.
- [24] Frazer J Z, Hawkins D L. Index to sediment samples from East and Southeast Asia Seas [EB/OL]. [2019-08-08]. <https://www.ngdc.noaa.gov/mgg/fliers/81mgg04.html>.
- [25] Archer D E. An atlas of the distribution of calcium carbonate in sediments of the deep sea[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1996, 10(1): 159-174.
- [26] Catubig N R, Archer D E, Francois R, et al. Global deep-sea burial rate of calcium carbonate during the Last Glacial Maximum[J]. *Paleoceanography*, 1998, 13(3): 298-310.
- [27] Dutkiewicz A, Müller R D, O’Callaghan S, et al. Census of seafloor sediments in the world’s ocean[J]. *Geology*, 2015, 43(9): 795-798.
- [28] NAVDAT. The North American Volcanic and Intrusive Rock Database [EB/OL]. [2019-08-08]. <https://www.navdat.org/>.
- [29] GEOROC. Database Geochemistry of Rocks of the Oceans and Continents [EB/OL]. [2019-08-08]. <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>.
- [30] PetDB. Database of published geochemical data for igneous & metamorphic rocks [EB/OL]. [2019-08-08]. www.earthchem.org/petdb.
- [31] GeoKem. Database geochemistry of igneous rocks [EB/OL]. [2019-08-08]. <http://www.geokem.com/>.
- [32] Lehnert K, Su Y, Langmuir C, et al. A global geochemical database structure for rocks[J]. *Geochemistry Geophysics Geosys-*

- tems, 2000, 1(1): 1012.
- [33] Straume E O, Gaina C, Medvedev S, et al. GlobSed: updated total sediment thickness in the world's oceans. *Geochemistry [J]. Geophysics, Geosystems*, 2019, 20(4): 1756-1772.
- [34] 刘 鑫, 李三忠, 赵淑娟, 等. 马里亚纳俯冲系统的构造特征 [J]. *地学前缘*, 2017, 24(4): 329-340.
- [35] Williamson B J. Testing the plagioclase discriminator using the GEOROC database to identify porphyry-fertile magmatic systems worldwide [J]. *Applied Earth Science*, 2017, 126(2): 105-106.
- [36] Stracke A, Bizimis M, Salters V J M. Recycling oceanic crust: Quantitative constraints [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2003, 4(3): 8003.
- [37] Walker J D, Bowers T D, Black R A, et al. A geochemical database for western North American volcanic and intrusive rocks (NAVDAT) [J]. *Special Paper of the Geological Society of America*, 2006, 397: 61-71.
- [38] Luttinen A V. Bilateral geochemical asymmetry in the Karoo large igneous province [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 5223.
- [39] 于 森, 邓希光, 姚会强, 等. 世界海底多金属结核调查与研究进展 [J]. *中国地质*, 2018, 45(1): 29-38.
- [40] Hein J R, Mizell K, Koschinsky A, et al. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high-and green-technology applications: comparison with land-based resources [J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 51: 1-14.
- [41] International Seabed Authority, CentralData Repository [EB/OL]. [2019-08-08]. <https://www.isa.org/jm/central-data-repository>.
- [42] Manheim F T, Lane-Bostwick C M. Chemical composition of ferromanganese crusts in the world ocean: a review and comprehensive database [R]. US Geological Survey, 1989.
- [43] Exon N F. Ferromanganese crust and nodule deposits from the continental margin south and west of Tasmania [J]. *Oceanographic Literature Review*, 1998, 4(45): 701-710.
- [44] 刘永刚, 何高文, 姚会强, 等. 世界海底富钴结壳资源分布特征 [J]. *矿床地质*, 2013, 32(6): 1275-1284.
- [45] Albarède F, Goldstein S L. World map of Nd isotopes in seafloor ferromanganese deposits [J]. *Geology*, 1992, 20(8): 761-763.
- [46] Roy S. Manganese metallogenesis: A review [J]. *Ore Geology Reviews*, 1988, 4(1/2): 155-170.
- [47] Ivanova Y M, Mikhailik P E, Mikhailik E V, et al. Chemical composition and genesis of ferromanganese crusts from the Sonne Ridge (Kuril Basin, Sea of Okhotsk) [J]. *Russian Geology and Geophysics*, 2019, 60: 1292-1309.
- [48] Guan Y, Sun X, Jiang X, et al. The effect of Fe-Mn minerals and seawater interface and enrichment mechanism of ore-forming elements of polymetallic crusts and nodules from the South China Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, 36(6): 34-46.
- [49] Sujith P P, Gonsalves M J B D, Bhonsle S, et al. Bacterial activity in hydrogenetic ferromanganese crust from the Indian Ocean: a combined geochemical, experimental and pyrosequencing study [J]. *Environmental earth sciences*, 2017, 76(5): 191.
- [50] Hens T, Brugger J, Etschmann B, et al. Nickel exchange between aqueous Ni (II) and deep-sea ferromanganese nodules and crusts [J]. *Chemical Geology*, 2019, 528: 119276.
- [51] Koschinsky A, Hein J R. Marine ferromanganese encrustations: archives of changing oceans [J]. *Elements*, 2017, 13(3): 177-182.
- [52] 许东禹. 大洋矿产地质学 [M]. 北京: 海洋出版社, 2013.
- [53] Azami K, Hirano N, Machida S, et al. Rare earth elements and yttrium (REY) variability with water depth in hydrogenetic ferromanganese crusts [J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 224-233.
- [54] Schlitzer R. eGEOTRACES - Electronic Atlas of GEOTRACES Sections and Animated 3D Scenes [EB/OL]. [2019-08-08]. <http://www.egeotraces.org>.
- [55] Deng Y, Ren J, Guo Q, et al. Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 16539.
- [56] Yasukawa K, Nakamura K, Fujinaga K, et al. Tracking the spatiotemporal variations of statistically independent components involving enrichment of rare-earth elements in deep-sea sediments [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 29603.
- [57] Sunday J M, Fabricius K E, Kroeker K J, et al. Ocean acidification can mediate biodiversity shifts by changing biogenic habitat [J]. *Nature Climate Change*, 2017, 7(1): 81.
- [58] Albright R, Caldeira L, Hosfelt J, et al. Reversal of ocean acidification enhances net coral reef calcification [J]. *Nature*, 2016, 531(7594): 362.
- [59] Sulpis O, Boudreau B P, Mucci A, et al. Current CaCO₃ dissolution at the seafloor caused by anthropogenic CO₂ [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(46): 11700-11705.
- [60] Hofmann E, Bundy A, Drinkwater K, et al. IMBER - Research for marine sustainability: synthesis and the way forward [J]. *Anthropocene*, 2015, 12: 42-53.
- [61] 闫 菊, 李 昕, 王 辉. 上层海洋—低层大气科学研究计划 [J]. *地球科学进展*, 2003, 18(5): 812-816.
- [62] Mawji E, Schlitzer R, Dodas E M, et al. The GEOTRACES intermediate data product 2014 [J]. *Marine Chemistry*, 2015, 177: 1-8.
- [63] Schlitzer R, Anderson R F, Dodas E M, et al. The GEOTRACES intermediate data product 2017 [J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 210-223.
- [64] Suthers I, Rissik D, Richardson A. Plankton: a guide to their ecology and monitoring for water quality [M]. CSIRO publishing, 2019.
- [65] NOAA. World Ocean Database 2018 [EB/OL]. [2019-08-08]. <https://www.nodc.noaa.gov/OC5/WOD/datawodgeo.html>.
- [66] NOAA. World Ocean Atlas 2018 [EB/OL]. [2019-08-08].

- <https://www.nodc.noaa.gov/OC5/woa18/>.
- [67] Cutter G, Casciotti K, Croot P, et al. Sampling and Sample-Handling Protocols for GEOTRACES Cruises, version 3.0 [R]. 2017.
- [68] LeGrandeAN, Schmidt G A. Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33: L12604.
- [69] 王丽艳, 李广雪. 古气候替代性指标的研究现状及应用[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2016, 36(4): 153-161.
- [70] Volkman J K, Smittenberg R H. Lipid biomarkers as organic geochemical proxies for the paleoenvironmental reconstruction of estuarine environments[M]//Applications of paleoenvironmental techniques in estuarine studies. Springer, Dordrecht, 2017: 173-212.
- [71] Raymo M E, Ruddiman W F. Tectonic forcing of late Cenozoic climate[J]. *Nature (London)*, 1992, 359(6391): 117-122.
- [72] 秦建华, 潘桂棠, 杜谷, 等. 新生代气候变化与陆地硅酸盐岩风化和海洋 Sr 同位素研究[J]. *矿物岩石*, 2002(1): 32-36.
- [73] Van der Ploeg R, Selby D, Cramwinckel M J, et al. Middle Eocene greenhouse warming facilitated by diminished weathering feedback[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2877.
- [74] Pearson P, Palmer M. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years[J]. *Nature*, 2000, 406: 695-699.
- [75] Edmond J M. Himalayan tectonics, weathering processes, and the strontium isotope record in marine limestones[J]. *Science*, 1992, 258(5088): 1594-1597.
- [76] Dunlea A G, Murray R W, Santiago Ramos D P, et al. Cenozoic global cooling and increased seawater Mg/Ca via reduced reverse weathering[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 844.

A PROGRESS REVIEW OF THE MARINE GEOCHEMICAL SURVEY IN THE WORLD

DUAN Xiaoyong^{1,2}, KONG Xianghui^{1,2}, YIN Ping^{1,2}, CHEN Bin^{1,2}

(1 Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China; 2 Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

Abstract: Geochemical parameters, which are closely related to palaeo-climate, palaeo-environment, palaeo-ecology and geo-resources, have been widely applied in mineral resources exploration and environmental protection in the past decades. Marine geochemical investigation and research are also deepened and advanced. However, comparing the status on land, systematic special works, such as land-based geochemical mapping, are still lacking. Its supporting function to global marine resources hunting and environment assessment remains not so obvious, and the distribution pattern of element contents and isotopic composition in the global ocean is still not fully understood. In this paper, the progress of inorganic geochemistry investigation of marine sediments, rocks, concretion crusts and water bodies in the recent years is systematically reviewed. This work will provide important reference for global scale geochemical research in the future.

Key words: ocean; geochemistry; sediment; rock; concretion crusts; ocean mineral