

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2018102601

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

程俊^{1,2}, 黄怡^{1,2}, 王淑红¹, 苗莉¹, 颜文^{1,2}

1. 中国科学院边缘海与大洋地质重点实验室, 中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301
2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要:氧化还原敏感元素在环境研究中发挥着日益重要的作用,然而对于海底表层沉积物中氧化还原敏感元素的分布规律与特征的研究鲜有涉及。本文以采集自南海 4 条典型断面(18°N、10°N、6°N、113°E)的 75 个表层沉积物样品为研究对象,通过主量元素和微量元素(含氧化还原敏感元素 Mo、V、U)分析,并结合沉积物粒度、元素富集系数等数据,探讨了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。结果表明,研究区每个断面中的 V、U 含量变化趋势十分相似,Mo 含量变化与 V、U 的总体变化趋势相近,但 Mo 在断面上的变化波动比 V、U 更强烈。4 条断面中 Mo 平均含量表现出明显富集,除了 V 在断面 I 中表现为轻度富集外,V 和 U 平均含量都表现为亏损。影响沉积物中 Mo、V、U 含量分布的因素主要包括陆源碎屑含量、生物碳酸盐含量、细粒沉积物的吸附作用和氧化还原环境等。所有断面中 V 和 U 的含量分布主要受控于陆源碎屑组分,同时也受到生物碳酸盐含量和细粒沉积物的吸附作用的影响,氧化还原环境对其含量影响较小,受环境影响的自生组分含量较低。Mo 的含量分布主要受控于海底氧化还原环境,陆源碎屑组分的贡献和细粒沉积物吸附作用的影响较小,受环境影响的自生组分含量较高。西南次海盆的 Mo 含量及其富集系数都较低,可能是由于西南次海盆的底流活动使其海底存在氧化还原环境所致。

关键词:氧化还原敏感元素;控制因素;表层沉积物;典型断面;南海

中图分类号:P736.4 文献标识码:A

Distribution pattern and controlling factors of redox sensitive elements in the surface sediments from four typical transects in the South China Sea

CHENG Jun^{1,2}, HUANG Yi^{1,2}, WANG Shuhong¹, MIAO Li¹, YAN Wen^{1,2}

1. Key Laboratory of Ocean and Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Redox sensitive elements play an increasingly important role in environmental analysis. However, few studies have been devoted so far to the distribution pattern of the redox sensitive elements in the seafloor surface sediments. In this paper, seventy-five surface sediment samples were collected and analyzed from the four representative transects in the South China Sea along 18°N, 10°N, 6°N, and 113°E respectively. The contents of main elements and trace elements (including Mo, V, and U) are measured in addition to grain sizes of sediments and enrichment factors of redox sensitive elements. The distribution pattern and controlling factors of redox sensitive elements are then discussed in the paper. Results show that the variations in V and U contents in each transect are in fact very similar. The content variation of Mo is similar to the overall trends of V and U, but more intense than V and U changes. Obviously, the average content of Mo is enriched while V and U depleted in the transects except slightly enriched V in the transect I. The contents of V and U in all transects are mainly controlled by the contents of terrigenous debris and biological carbonate as well as the adsorption of fine-grained sediments,

资助项目:国家自然科学基金项目“南海北部东沙西南海域泥火山的流体特征及其活动历史”(41576035);国家科技基础性工作专项“南海海洋地质基础数据收集及其环境响应调查”(2008FY110100);国家科技基础资源调查专项“南海海洋化学科学考察历史资料整编”(2017FY201403);中国科学院战略性先导科技专项(A)“南海环境变化”(XDA13010102)

作者简介:程俊(1993—),男,硕士生,主要从事海洋地质与沉积地球化学研究,E-mail:juncheng@scsio.ac.cn

通讯作者:王淑红(1977—),女,博士,研究员,主要从事海底冷泉与沉积环境研究,E-mail:wshds@scsio.ac.cn

收稿日期:2018-10-26;**改回日期:**2018-11-12. 蔡秋蓉编辑

whereas the influence of redox environment is low. In contrast, the distribution of Mo mainly depends on the seabed redox environment, but not the contribution of terrigenous debris content and the adsorption of fine-grained sediments. The lower content and enrichment factor of Mo in the Southwestern Sub-basin of the South China Sea may probably attribute to oxidized environment caused by the underflow activity.

Key words: redox sensitive elements; controlling factors; surface sediments; typical transects; South China Sea

氧化还原敏感元素是指溶解度明显受沉积环境氧化还原状态控制,在还原性水体中向沉积物迁移而自生富集的一类微量元素^[1,2]。这类元素在海洋水体及沉积物中的分布、循环及分异(亏损或富集)受其化学性质和海洋氧化还原环境的影响,反之,它们在沉积物或沉积岩中的富集程度和分布特征也能反映其沉积时水体的氧化还原状态。因此,氧化还原敏感元素在海洋化学条件分析和古海洋沉积环境重建中得到了广泛的应用^[3-6]。

在众多的氧化还原敏感元素中,近年来研究最多、应用最广的是 Mo、V 和 U 等变价元素,相关研究主要集中在沉积物中的含量(富集度)^[7-11]及其同位素组成变化^[12-15]两个方面。Mo 和 U 在沉积物中含量的差异性富集机制可用来区分弱氧化-缺氧-硫化水体特征^[7-9],而 $\delta^{98}\text{Mo}$ 也可指示地质历史时期海洋的氧化还原环境的变化^[16-18]。海水和沉积物之间 ^{238}U 的分馏程度可指示不同的沉积环境^[19],黑海和 Cariaco Basin 现代沉积的研究结果显示,缺氧(或硫化)环境中沉积物具有相对高的 U 质量分数以及较均一的 $\delta^{238}\text{U}$ 值;氧化环境下的沉积物则表现出低的 U 质量分数以及变化幅度大的 $\delta^{238}\text{U}$ 值^[15]。此外,氧化还原敏感元素与铁组分、黄铁矿形态、粒度以及 Sr 同位素等指标相结合已成为研究海洋化学条件及古沉积环境的重要手段^[11]。氧化还原敏感元素的研究对象主要是富有机质沉积的黑色页岩^[3,20,21]和甲烷渗漏碳酸盐岩^[22-24]。目前,有关海底表层沉积物中氧化还原敏感元素地球化学特征及其环境指示意义的研究还相对较少^[4,25,26],因此,有必要对其开展深入研究。

南海是西太平洋最大的边缘海,目前对其表层沉积物以及碳酸盐岩稀土元素地球化学特征及影响因素的研究较多^[27-31],但对表层沉积物中氧化还原敏感元素分布特征与规律的认识还比较匮乏,亟需对此开展系统研究。因此,本文选择南海 18°N、10°N、6°N 和 113°E 共 4 条综合科学观测典型断面,通过对断面上采集的 75 个站位表层沉积物样品的粒度、主量元素及微量元素(含氧化还原敏感元素)等指标的综合分析,探讨南海海底表层沉积物中氧化还原敏感元素的分布特征及影响因素,可为南海现

代沉积过程及其沉积环境研究提供参考资料。

1 材料与方 法

本文选取的 18°N、10°N、6°N 和 113°E 共 4 条断面是南海综合科学观测的典型断面,4 条断面的表层沉积物样品分别于 2009—2012 年中国科学院南海海洋研究所实验 3 号科考船执行的 4 个专项航次期间利用不锈钢抓斗采集,共获取样品 75 个,18°N(断面 I)、10°N(断面 III)、6°N(断面 IV)和 113°E(断面 II)4 条断面分别采获 20、20、13 和 25 个样品(其中经向断面 II 中 3 个样品与其他 3 个纬向断面重复)(图 1)。本研究将 4 条断面中样品分布水深小于 200 m 的区域划为陆架区,200~3000 m 划为陆坡区,水深大于 3000 m 划为深海盆区。

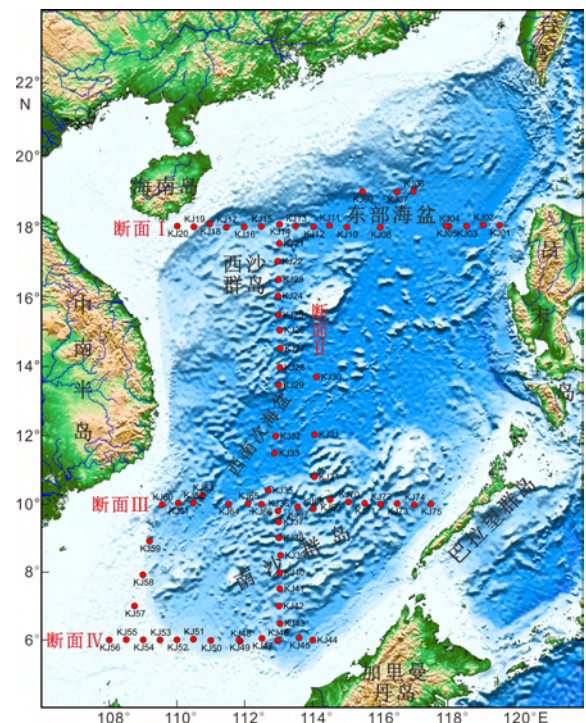


图 1 南海 4 个典型断面表层沉积物取样站位图
Fig.1 Sampling sites of surface sediments from four typical transects in the South China Sea

粒度:所有样品的测试均在中国科学院南海海洋研究所边缘海与大洋地质重点实验室完成。根据

所测样品的颗粒大小确定取样量,在样品中多次重复加入 30% 的 H_2O_2 和 0.2 mol/L 的 HCl,直到不再产生气泡,以彻底去除有机质和碳酸钙。用玻璃棒充分搅拌后静置 24h 以上,然后将烧杯上部清液吸去;再将烧杯加满蒸馏水,重复 3 次以上,直到烧杯内的水呈中性。测试前超声波震荡 1min 以上,采用英国马尔文 Mastersizer 2000 型激光衍射粒度分析仪测试,该仪器的测量范围 0.02~2000 μm 。对于粒径小于 2000 μm 的样品,直接用激光粒度仪器分析;对于粒径大于 2000 μm 的样品,先称重,用 1 mm 孔径的筛子湿筛,细颗粒部分仍用激光粒度仪进行分析,粗粒度部分用传统筛法分析(1 Φ 间隔),两部分数据利用 Mastersizer 2000 型激光衍射粒度分析仪仿真程序合并获得完整的粒度数据。每个样品测试 3 次,测试结果取平均值,重复测量相对误差小于 3%。

主量元素:取适量样品以 50 $^{\circ}C$ 低温烘干后,用玛瑙研钵研磨至 200 目以下,再将样品置于 110 $^{\circ}C$ 烘箱中干燥 5 h 后冷却至室温。准确称取 0.1 g 烘干样品放入 Teflon 溶样罐中,加入 5 mL 1.42 g/mL 的 HNO_3 、10 mL 1.15 g/mL 的 HF 和 2 mL 1.68 g/mL 的 $HClO_4$,置于 150 $^{\circ}C$ 电热板上加热分解至高氯酸冒白烟并蒸至近干;取下冷却,补加 2 mL 1.68 g/mL 的 $HClO_4$ 后继续加热至白烟冒尽,冷却后加 5 mL 50% 的 HCl 及数滴 30% 的 H_2O_2 ,加热使盐类溶解并使溶液清亮,冷却至室温,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。样品测试在中国科学院海洋研究所完成,所用仪器为美国热电公司的 IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES),分析的相对标准偏差为 5%~10%。

微量元素:称样约 0.1 g 置于 Teflon 溶样罐中,然后加入 4 mL 50% 的 HCl、10 mL 纯 HF 和 2 mL 纯 $HClO_4$,置于电热板加热蒸干溶液,之后加入 4 mL 50% 的 HCl 至充分溶解,加超纯水冲洗加热至溶液澄清透亮约 30 min 后,冷却并定容至 25 mL 待测。样品测试在中国科学院海洋研究所完成,所用仪器为美国 PE 公司的 DRC II 型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS),分析的相对标准偏差低于 5%。

平均粒径:采用 McManus(1988)的矩法公式(公式(1))计算沉积物的平均粒径(M_z)^[32],其中, P_i 为粒径 S_i 的百分含量, n 为粒径的个数,平均粒径采用 Φ 值($\Phi = -\log_2 d$, d 为颗粒直径),计算结果通过 Mastersizer 2000 软件输出。

$$M_z = \sum_{i=1}^n P_i S_i \quad (1)$$

富集系数:富集系数 $X_{EF} = (X/Al)_{\text{sample}} / (X/Al)_{\text{PAAS}}$ ^[8]能够描述微量元素扣除陆源影响后的富集状态,其中 $(X/Al)_{\text{sample}}$ 代表测试样品的元素比, $(X/Al)_{\text{PAAS}}$ 代表后太古宙澳大利亚页岩平均组分的元素比,Al 作为参比元素来扣除陆源的影响。但考虑到 Al 可能在高生产力的水体中吸附于有机体的表面并随着有机体的沉降而沉积^[33],海洋沉积物中的 Ti 也主要来源于陆源输入^[34],且 $X_{EF} = (X/Al)_{\text{sample}} / (X/Al)_{\text{PAAS}}$ 主要适用于页岩样品计算,最近在甲烷渗漏碳酸盐岩研究中则使用上地壳平均值取代 PAAS 值进行计算^[22,24],因此,本文对该公式修正后采用 $X_{EF} = (X/Ti)_{\text{sample}} / (X/Ti)_{\text{UCC}}$ 计算氧化还原敏感元素的富集系数,Mo、V 和 U 在上地壳的平均含量分别为 1.1、97 和 2.7 $\mu g/g$ ^[35]。

2 结果

2.1 沉积物粒度与沉积物类型

研究区表层沉积物粒度组成包括砾石(大于 2 mm)、砂(2~0.063 mm)、粉砂(0.063~0.0039 mm)和黏土(小于 0.0039 mm)4 个粒级。所有样品的粉砂含量为 0~79%,平均含量为 49.87%,其中,粉砂含量高于 50% 的样品占 65.33%,高于 30% 的样品占 90.67%,粉砂组分变异系数为 33.16%。黏土含量为 0~48.66%,平均值为 31.91%,64% 的样品的黏土含量超过 30%,但黏土含量高于 40% 的样品下降为 26.67%,黏土组分变异系数值略高,为 36.99%。砂含量变化为 0~100%,平均值仅 17.73%,其中 38.67% 的样品砂含量不足 5%,57.33% 的样品砂含量低于 10%,26.67% 的样品砂含量高于 20%,砂组分的变异系数大,达 140.46%(表 1 和 2)。

黏土和粉砂总含量 $\geq 50\%$ 的样品占 89.33% ($n=67$),4 条典型断面沉积物均以粉砂、黏土为优势粒级。根据沉积物谢帕德分类方法(图 2),站位的沉积物类型主要为黏土质粉砂(54 个)、砂-粉砂-黏土(12 个)、砂(5 个)、粉砂质砂(2 个)、粉砂质黏土(1 个)和砾砂(1 个)6 种类型。

2.2 沉积物中氧化还原敏感元素

研究区样品中 Mo、V 和 U 含量分析结果已列入表 1 和表 2 中。陆架、陆坡和海盆区沉积物中,Mo 的平均含量分别为 1.11、4.24 和 4.98 $\mu g/g$; V 的平均含量分别为 71.8、86.3 和 127.5 $\mu g/g$; U 的

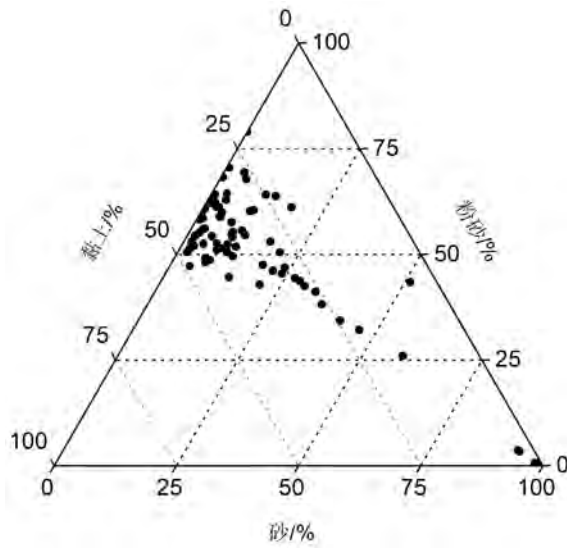


图 2 南海 4 条典型断面表层沉积物类型三角图解
Fig.2 Classification of surface sediments from four typical transects in the South China Sea

平均含量分别为 1.96、1.97 和 2.42 $\mu\text{g/g}$,均表现出自陆架、陆坡、海盆依次增加。Mo 的平均含量在所有断面中均高于大陆上地壳的平均含量(1.1 $\mu\text{g/g}$;

g),U 的平均含量均低于大陆上地壳的平均含量(2.7 $\mu\text{g/g}$),V 的平均含量在断面 I 高于大陆上地壳的平均含量,而在断面 II、III、IV 略低于大陆上地壳的平均含量(97 $\mu\text{g/g}$)。

2.3 沉积物中主量元素

研究区表层沉积物主量元素以 Al_2O_3 和 CaO 为主, Fe_2O_3 (所有的变价 Fe 均统计为 Fe_2O_3) 次之, TiO_2 和 MnO 含量低,说明沉积物化学成分以铝硅酸盐和碳酸盐为主。陆架、陆坡和海盆区沉积物中, Al_2O_3 的平均含量分别为 8.38%、10.5% 和 15.4%; CaO 的平均含量分别为 10.5%、18.6% 和 4.26%; TiO_2 的平均含量分别为 0.47%、0.44% 和 0.74%,总体表现出 Al_2O_3 和 TiO_2 在深海的含量相对较高, CaO 的含量在陆坡含量相对较高,而在深海含量急剧降低。西沙群岛和南沙群岛海域附近站位 CaO 的含量明显高于其他站位(表 1)。 Al_2O_3 的平均含量在所有断面中相对低于大陆上地壳的平均含量(15.4%),而 CaO 的平均含量却高于大陆上地壳的平均含量(3.59%)^[35](表 2)。

表 1 南海典型断面表层沉积物粒级组成、平均粒径、微量元素 (含氧化还原敏感元素)、主量元素分析结果和氧化还原敏感元素富集系数

Table 1 Grain size composition, mean grain size, contents of trace elements (including redox sensitive elements) and main elements, and the enrichment factors of redox sensitive elements of the surface sediments from four typical transects in the South China Sea

样品号	砾	砂	粉砂	黏土	平均 粒径/ Φ	Mo	V	U	Sr	主量元素					Mo _{EF}	V _{EF}	U _{EF}	
										Al_2O_3	TiO_2	CaO	Fe_2O_3	MnO				
											/%							
KJ01	0.00	10.55	60.47	28.99	6.98	12.0	96.0	1.66	589	9.41	0.57	9.19	3.56	0.06	12.15	1.10	0.68	
KJ02	0.00	0.38	68.22	31.40	7.39	0.29	63.3	2.27	335	16.7	0.79	0.98	6.68	0.60	0.21	0.53	0.68	
KJ03	0.00	0.00	79.02	20.98	6.69	4.42	143	2.30	134	15.9	0.87	1.43	6.38	0.65	2.96	1.09	0.63	
KJ04	0.00	0.81	64.17	35.01	7.48	5.16	133	2.46	137	17.1	0.84	0.69	6.99	1.67	3.57	1.04	0.69	
KJ05	0.00	1.76	62.39	35.85	7.52	13.4	152	2.50	129	17.6	0.83	0.74	7.14	0.89	9.39	1.20	0.71	
KJ06	0.00	5.12	54.33	40.55	7.53	5.73	157	2.58	136	15.5	0.73	2.36	6.50	1.01	4.56	1.42	0.84	
KJ07	0.00	1.61	52.98	45.42	7.89	4.35	141	2.23	176	13.3	0.60	10.8	5.23	1.49	4.19	1.54	0.88	
KJ08	0.00	3.22	64.38	32.40	7.23	4.26	122	1.96	413	14.9	0.73	4.08	5.81	0.23	3.41	1.11	0.64	
KJ09	0.00	8.93	54.81	36.26	7.17	0.74	130	2.40	221	12.3	0.56	13.5	4.73	1.10	0.77	1.52	1.01	
KJ10	0.00	13.45	63.79	22.77	6.32	5.38	112	1.87	516	13.7	0.70	8.34	5.23	0.57	4.45	1.05	0.63	
KJ11	0.00	4.58	58.92	36.50	7.35	2.67	120	2.69	343	15.4	0.72	3.12	5.93	1.60	2.16	1.10	0.89	
KJ12	0.00	4.46	58.84	36.70	7.33	9.01	135	2.31	205	12.3	0.61	10.6	4.74	0.74	8.54	1.45	0.89	
KJ13	0.00	8.99	55.30	35.71	7.07	3.17	97.5	2.01	401	10.2	0.44	16.0	3.66	1.86	4.14	1.45	1.07	
KJ14	0.00	9.95	60.23	29.83	6.86	9.58	96.3	1.54	611	10.5	0.46	18.1	3.76	1.05	12.07	1.38	0.79	
KJ15	0.00	3.18	61.18	35.64	7.33	1.02	89.7	1.88	522	11.8	0.56	14.1	4.29	0.34	1.06	1.06	0.80	
KJ16	0.00	5.38	67.82	26.80	6.96	3.59	95.4	1.69	449	10.3	0.49	11.1	3.72	0.31	4.22	1.27	0.81	

续表 1

样品号	砾	砂	粉砂	黏土	平均	Mo	V	U	Sr	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	M _{0EF}	V _{EF}	U _{EF}
	/%				粒径/ Φ	/($\mu\text{g/g}$)				/%							
KJ17	0.00	4.31	59.95	35.74	7.37	0.91	97.3	2.04	528	11.7	0.60	13.6	4.15	0.23	0.89	1.08	0.81
KJ18	0.00	0.57	70.50	28.94	7.09	1.63	85.7	2.26	462	11.7	0.65	12.3	4.31	0.33	1.47	0.87	0.83
KJ19	0.00	4.17	69.39	26.44	6.84	0.48	99.0	2.98	233	14.4	0.83	5.28	5.42	0.09	0.34	0.78	0.85
KJ20	0.00	58.32	26.01	15.67	4.55	0.28	48.3	2.55	314	7.07	0.60	7.04	3.60	0.07	0.27	0.53	1.01
KJ21	0.00	30.00	42.47	27.54	5.54	2.18	81.4	1.33	890	8.78	0.39	30.7	3.16	0.39	3.27	1.39	0.82
KJ22	0.00	27.10	44.39	28.51	5.89	1.28	56.3	1.13	920	6.79	0.30	32.4	2.57	0.23	2.53	1.26	0.91
KJ23	0.00	32.87	41.14	25.99	5.72	1.07	46.2	1.29	1450	5.74	0.24	33.1	2.11	0.20	2.54	1.25	1.25
KJ24	0.00	11.30	51.80	36.90	7.13	5.59	68.9	1.38	802	8.58	0.36	24.8	3.14	0.89	9.02	1.26	0.91
KJ25	0.00	4.26	52.53	43.21	7.64	2.52	78.1	1.57	681	9.98	0.43	22.0	3.78	0.72	3.40	1.20	0.86
KJ26	0.00	7.03	52.57	40.40	7.39	10.8	125	2.47	192	15.0	0.63	3.03	5.53	2.60	10.09	1.32	0.94
KJ27	0.00	11.76	49.51	38.73	7.11	3.81	79.3	1.69	579	10.9	0.42	16.9	3.72	0.57	5.24	1.23	0.95
KJ28	0.00	11.86	54.53	33.61	6.90	7.10	98.4	1.78	601	11.7	0.46	16.9	3.95	0.80	8.93	1.40	0.92
KJ29	0.00	11.20	64.15	24.66	6.49	8.68	104	2.10	345	13.2	0.53	7.84	4.71	1.47	9.55	1.29	0.94
KJ30	0.00	0.37	60.89	38.74	7.65	3.50	127	2.64	139	17.0	0.78	1.84	6.55	0.53	2.61	1.07	0.80
KJ31	0.00	0.61	58.24	41.15	7.75	7.22	137	2.73	120	17.4	0.77	0.75	6.69	0.93	5.45	1.17	0.84
KJ32	0.00	0.20	60.29	39.51	7.70	2.39	143	2.94	144	18.0	0.79	1.80	6.86	0.41	1.75	1.19	0.88
KJ33	0.00	0.11	63.06	36.83	7.56	0.83	130	3.35	183	16.1	0.77	3.19	6.10	0.11	0.63	1.12	1.03
KJ34	0.00	17.76	53.02	29.22	6.41	4.14	46.0	1.16	1063	5.94	0.21	29.7	2.02	1.06	11.58	1.46	1.33
KJ35	0.00	6.36	49.14	44.51	7.62	6.99	82.6	1.81	660	11.0	0.43	20.8	3.96	1.26	9.51	1.27	1.00
KJ36	0.00	46.37	32.15	21.49	4.85	2.56	49.4	1.13	1006	6.45	0.24	35.5	2.35	0.41	6.19	1.35	1.11
KJ37	0.00	18.96	47.48	33.56	6.55	5.52	68.5	1.33	915	8.18	0.29	24.7	2.68	0.71	11.06	1.56	1.09
KJ38	0.00	13.43	44.67	41.90	7.15	6.77	77.2	1.37	571	8.79	0.32	15.3	2.93	0.77	12.43	1.61	1.02
KJ39	0.00	8.44	51.42	40.14	7.24	11.0	82.8	1.70	710	10.7	0.40	21.3	3.70	1.54	16.00	1.37	1.01
KJ40	0.00	20.66	42.81	36.53	6.54	4.99	72.7	1.61	724	9.57	0.37	22.6	3.36	0.80	7.94	1.31	1.04
KJ41	0.00	6.89	48.14	44.98	7.58	8.03	89.3	1.89	587	11.6	0.46	16.8	4.14	1.08	10.19	1.29	0.98
KJ42	0.00	7.54	48.71	43.75	7.56	24.1	105	2.19	497	12.0	0.46	11.7	3.94	3.00	30.26	1.49	1.12
KJ43	0.00	4.12	47.22	48.66	7.90	7.17	102	2.55	434	13.7	0.56	10.6	4.83	1.96	7.46	1.20	1.08
KJ44	0.00	7.71	51.14	41.15	7.40	0.82	117	2.27	342	14.6	0.53	7.18	4.93	0.21	0.89	1.45	1.01
KJ45	0.00	7.51	57.61	34.88	7.24	1.71	129	2.62	331	15.5	0.59	6.79	5.13	0.36	1.69	1.44	1.06
KJ46	0.00	1.95	50.48	47.57	7.92	18.5	131	3.08	425	13.6	0.59	8.63	4.71	3.77	18.29	1.47	1.24
KJ47	0.00	21.68	46.16	32.17	6.39	0.81	68.4	2.17	1002	9.58	0.46	20.9	3.65	0.12	1.03	0.99	1.13
KJ48	0.00	2.57	56.04	41.39	7.61	3.47	111	2.74	384	15.1	0.68	8.88	5.48	1.25	2.98	1.08	0.96
KJ49	0.00	1.63	54.37	44.01	7.82	10.5	114	2.76	385	14.9	0.66	8.89	5.31	1.57	9.19	1.14	0.99
KJ50	0.00	3.68	62.91	33.41	7.20	9.81	151	2.69	425	14.8	0.62	9.54	4.91	2.49	9.14	1.60	1.02
KJ51	0.00	10.17	50.50	39.34	7.27	4.15	92.6	2.30	437	13.0	0.56	12.2	4.86	0.82	4.30	1.09	0.97
KJ52	0.00	98.11	0.69	1.20	1.69	2.46	47.1	2.08	429	3.67	0.32	11.2	3.85	0.33	4.41	0.96	1.52
KJ53	0.00	93.03	3.63	3.34	2.35	0.41	52.4	1.97	375	5.64	0.36	9.74	3.85	0.08	0.66	0.96	1.29
KJ54	0.00	100.00	0.00	0.00	2.19	0.62	48.6	1.85	610	4.29	0.29	16.8	4.70	0.47	1.26	1.11	1.52
KJ55	0.00	98.04	0.60	1.36	1.97	0.27	47.1	1.68	509	5.52	0.31	10.3	3.21	0.06	0.51	1.01	1.29
KJ56	0.00	93.51	3.38	3.11	2.36	0.31	43.4	1.49	123	4.57	0.24	2.47	3.15	0.05	0.73	1.17	1.45
KJ57	0.00	51.14	43.40	5.46	4.30	1.47	171	1.02	200	16.0	0.74	2.96	7.82	0.31	1.16	1.53	0.33

续表 1

样品号	砾	砂	粉砂	黏土	平均	Mo	V	U	Sr	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	Mo _{EF}	V _{EF}	U _{EF}
	/%				粒径/ Φ	/($\mu\text{g/g}$)				/%							
KJ58	36.65	55.15	7.15	1.06	0.20	0.29	29.7	1.25	963	2.85	0.16	22.0	2.53	0.17	1.04	1.22	1.84
KJ59	0.00	0.64	62.17	37.20	7.53	0.41	111	3.52	285	15.6	0.75	6.31	5.95	0.08	0.32	0.98	1.11
KJ60	0.00	2.49	61.28	36.23	7.43	0.54	122	4.16	342	15.7	0.73	7.72	5.34	0.06	0.43	1.10	1.35
KJ61	0.00	2.77	56.08	41.15	7.62	4.15	100	2.16	399	12.6	0.52	8.96	4.24	1.25	4.60	1.26	0.98
KJ62	0.00	2.19	55.12	42.69	7.75	16.2	115	2.57	379	14.0	0.58	8.48	4.66	1.79	16.12	1.30	1.04
KJ63	0.00	1.10	58.55	40.35	7.66	0.49	110	2.84	330	15.0	0.71	7.82	5.74	0.10	0.41	1.03	0.95
KJ64	0.00	2.55	52.09	45.36	7.84	15.5	128	2.78	129	16.5	0.70	0.69	6.21	2.19	12.86	1.21	0.94
KJ65	0.00	2.11	51.28	46.61	7.89	11.3	114	2.49	379	14.2	0.57	8.74	5.23	2.35	11.48	1.32	1.03
KJ66	0.00	9.42	54.10	36.49	7.05	8.10	76.4	1.61	739	9.85	0.37	24.3	3.26	0.58	12.84	1.37	1.04
KJ67	0.00	10.58	55.66	33.76	6.94	2.58	50.8	1.06	907	6.28	0.23	31.3	2.28	0.36	6.56	1.47	1.10
KJ68	0.00	28.46	43.71	27.84	5.91	1.72	45.5	1.13	1181	5.72	0.19	32.5	1.85	0.52	5.26	1.58	1.41
KJ69	0.00	20.88	50.51	28.61	6.25	1.98	26.8	1.57	4690	2.99	0.10	36.0	0.94	0.33	12.06	1.85	3.91
KJ70	0.00	23.74	46.94	29.33	6.16	2.54	45.4	0.94	1115	5.53	0.19	35.5	1.95	0.48	7.82	1.59	1.18
KJ71	0.00	41.37	34.32	24.31	5.15	0.94	29.2	1.14	3169	3.46	0.11	37.4	1.19	0.18	4.90	1.73	2.42
KJ72	0.00	35.62	38.18	26.20	5.53	7.57	35.9	0.70	1048	3.40	0.11	29.2	1.09	1.11	40.01	2.15	1.51
KJ73	0.00	17.99	61.10	20.91	5.96	2.38	31.0	1.60	2391	3.22	0.11	38.7	1.20	0.45	12.22	1.80	3.36
KJ74	0.00	9.34	52.33	38.33	7.04	1.56	69.4	3.21	1294	7.38	0.29	26.7	2.78	0.40	3.07	1.55	2.58
KJ75	0.00	23.85	45.41	30.74	6.25	1.13	48.8	1.05	1083	5.92	0.21	31.2	2.16	0.57	3.08	1.51	1.16

表 2 南海典型断面表层沉积物粒度、主量元素和氧化还原敏感元素含量及其特征参数

Table 2 Character parameters of grain sizes, contents of main elements and redox sensitive elements of the surface sediments from four typical transects in the South China Sea

断面	特征参数	粒度组分含量/%				氧化还原敏感元素/($\mu\text{g/g}$)			主量元素/%				
		砾	砂	粉砂	黏土	Mo	V	U	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO
断面 I	最小值	0.00	0.00	26.01	15.67	0.28	48.3	1.54	7.07	0.44	0.69	3.56	0.06
	最大值	0.00	58.32	79.02	45.42	13.4	157	2.98	17.6	0.87	18.1	7.14	1.86
	平均值	0.00	7.49	60.64	31.88	4.40	111	2.21	13.1	0.66	8.17	5.09	0.75
	标准偏差	0.00	12.23	10.07	6.83	3.80	28.1	0.36	2.77	0.13	5.42	1.18	0.56
断面 II	最小值	0.00	0.11	32.15	21.49	0.83	46.0	1.13	5.74	0.21	0.75	2.02	0.11
	最大值	0.00	46.37	64.15	48.66	24.1	143	3.35	18.0	0.79	35.5	6.86	3.00
	平均值	0.00	13.01	50.45	36.54	6.01	89.1	1.88	11.2	0.46	17.6	4.03	0.98
	标准偏差	0.00	11.59	7.50	7.13	4.82	28.2	0.62	3.61	0.18	10.8	1.43	0.72
断面 III	最小值	0.00	0.64	7.15	1.06	0.29	26.8	0.70	2.85	0.10	0.69	0.94	0.06
	最大值	36.65	55.15	62.17	46.61	16.2	171	4.16	16.5	0.75	38.7	7.82	2.35
	平均值	1.93	17.97	48.91	31.19	4.25	76.8	1.94	9.27	0.39	20.9	3.50	0.70
	标准偏差	8.18	17.05	12.37	11.86	4.91	41.9	0.98	5.16	0.25	13.0	2.03	0.69
断面 IV	最小值	0.00	1.63	0.00	0.00	0.27	43.4	1.49	3.67	0.24	2.47	3.15	0.05
	最大值	0.00	100.00	62.91	47.57	18.5	151	3.08	15.5	0.68	20.9	5.48	3.77
	平均值	0.00	41.51	33.65	24.84	4.14	88.7	2.29	10.4	0.48	10.3	4.44	0.89
	标准偏差	0.00	43.82	25.60	18.66	5.30	37.3	0.45	4.69	0.15	4.37	0.76	1.09
全海区	最小值	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	26.8	0.70	2.85	0.10	0.69	0.94	0.05
	最大值	36.65	100.00	79.02	48.66	24.1	171	4.16	18.0	0.87	38.7	7.82	3.77
	平均值	0.49	17.73	49.87	31.91	4.81	91.7	2.05	11.1	0.50	14.6	4.25	0.83
	标准偏差	4.20	24.91	16.54	11.80	4.76	36.0	0.68	4.31	0.21	10.8	1.58	0.76

3 讨论

3.1 沉积物中氧化还原敏感元素的分布特征

断面 I 是从海南岛东南侧一直延伸至吕宋岛西侧海域,自西向东水深逐渐增加。V 和 U 的含量在整个断面变化趋势较一致,在东部海盆含量较高,在西部陆架海南岛周围海域含量先增加再降低,而在中部陆坡含量逐渐增加且较低(图 3a)。海南岛周围海域 Mo 的含量较低,中部陆坡、东部海盆 Mo 的含量较高且波动大(图 3c)。

断面 II 北起西沙群岛,中经西南次海盆,南至南沙群岛。V 和 U 的含量断面分布规律一致,自西沙群岛陆坡区向西南次海盆逐渐上升,继而向南部降低后再逐渐上升,高值区位于西南次海盆,西沙群岛及南沙群岛海域含量则较低(图 4a)。Mo 的含量在北部陆坡西沙群岛海域和南部陆坡南沙群岛海域相对较高,而在西南次海盆含量较低(图 4c)。表层沉积物 V 和 U 在断面 I 东部海盆和断面 II 西南次海盆海域的含量都较高,而 Mo 的含量特征在东部海盆和西南次海盆海域明显不同,东部海盆沉积物中 Mo 的含量在断面 I 中相对较高,而西南次海盆则相反,此外 Mo 的含量在断面 II 中也相对较低。

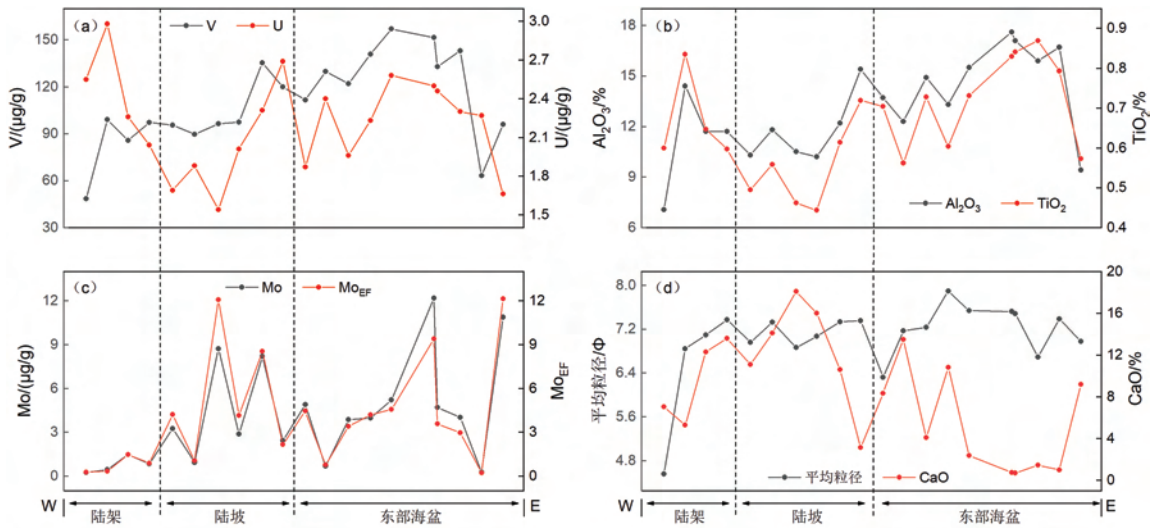


图 3 断面 I 表层沉积物氧化还原敏感元素、主量元素和平均粒径变化

Fig.3 Variations in redox sensitive elements, main elements and mean grain size of surface sediments in Transect I

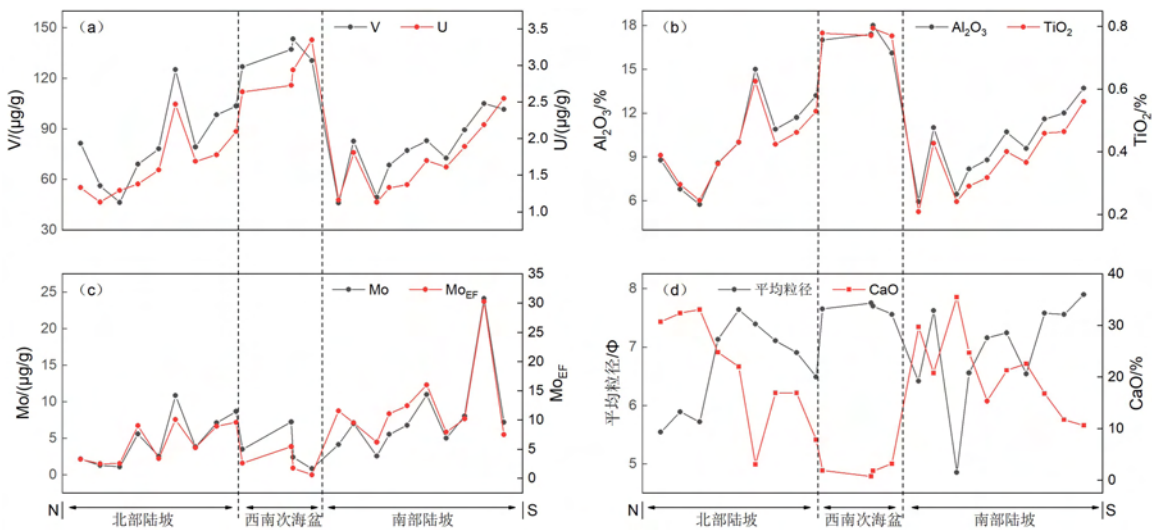


图 4 断面 II 表层沉积物氧化还原敏感元素、主量元素和平均粒径变化

Fig.4 Variations in redox sensitive elements, main elements and mean grain size of surface sediments in Transect II

断面Ⅲ从中南半岛南侧向东延伸至南沙群岛。V和U的含量断面分布规律一致,自西部陆坡向东部陆坡V和U的含量逐渐降低,在南沙群岛附近海域含量低,西部陆坡V和U的含量较东部陆坡富集(图5a)。Mo的含量变化在西部陆坡差别较大,在东部陆坡差别较小,西部陆坡有2个样品相较于该陆坡区其他样品有较高的Mo含量,西部陆坡Mo的含量平均值为 $6.94\ \mu\text{g/g}(\pm 6.66, n=7)$,东部陆坡为 $3.05\ \mu\text{g/g}(\pm 2.45, n=10)$,Mo在西部陆坡总体较东部陆坡富集(图5c)。

断面Ⅳ位于南海南部,从巽他陆架向东延伸至南部陆坡区。该断面V、U和Mo的含量在整个断面分布规律较一致,自西向东南部陆架Mo、V和U

的含量呈逐渐增加趋势,南部陆坡Mo、V和U的含量在个别站位有显著的降低或升高,但总体上南部陆坡Mo、V和U的含量较南部陆架富集(图6a、c)。

4条断面表层沉积物中V和U的含量断面变化都十分相似,但V和U的含量高值区在不同断面表现不同,在断面Ⅰ和断面Ⅱ都出现在海盆区,陆坡区和陆架区含量则相对较低。断面Ⅲ中V和U的含量高值区在西部陆坡,东部陆坡含量相对较低。断面Ⅳ中V和U的含量高值区在南部陆坡,南部陆架含量相对较低。每个断面Mo的含量变化与V和U的总体变化趋势相近,但Mo的含量变化的波动性比V和U更强烈。

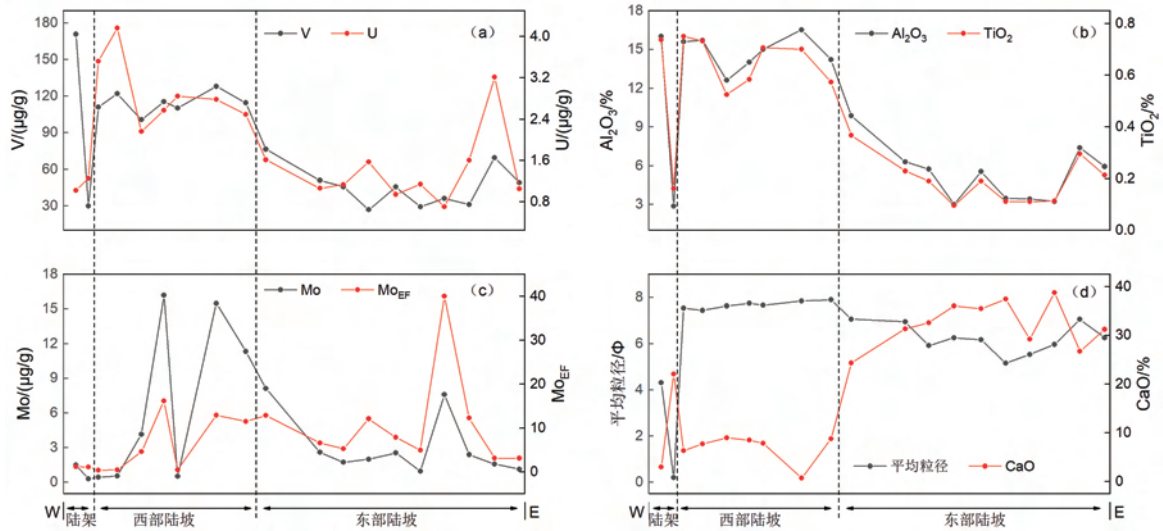


图5 断面Ⅲ表层沉积物氧化还原敏感元素、主量元素和平均粒径变化

Fig.5 Variations in redox sensitive elements, main elements and mean grain size of surface sediments in Transect III

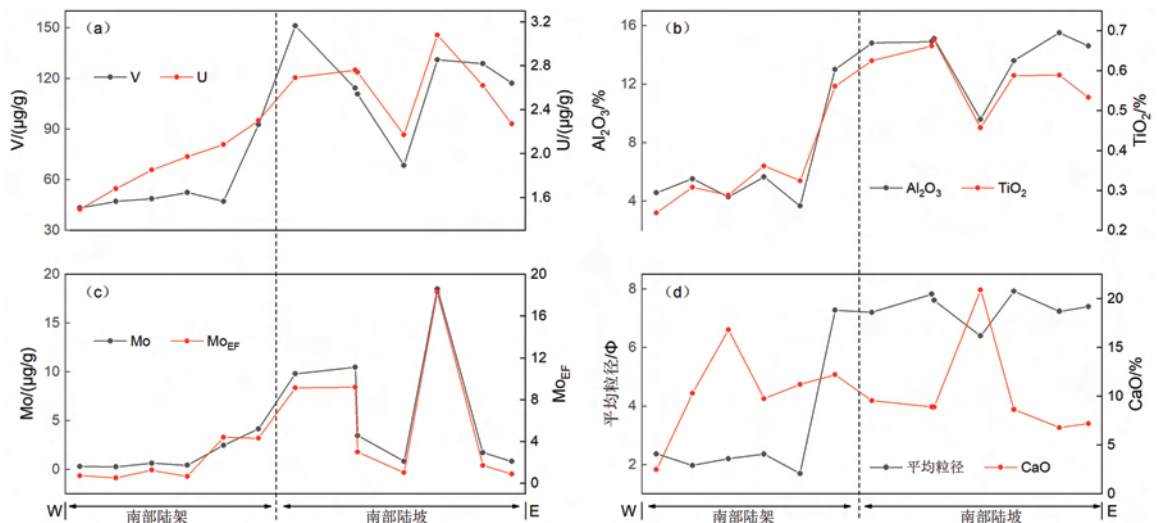


图6 断面Ⅳ表层沉积物氧化还原敏感元素、主量元素和平均粒径变化

Fig.6 Variations in redox sensitive elements, main elements and mean grain size of surface sediments in Transect IV

3.2 控制氧化还原敏感元素分布的主要因素

3.2.1 陆源输入

海洋沉积物中的 Mo、V 和 U 元素主要有 2 个来源:(1)大陆岩石风化作用产生的陆源碎屑物质被搬运入海并沉积于海底,这些陆源碎屑矿物中含有氧化还原敏感元素,这部分氧化还原敏感元素与沉积环境无关,称为“陆源碎屑来源组分”;(2)氧化还原敏感元素呈溶解态入海的组分($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 HVO_4^{2-} 、 H_2VO_4^- 、 MoO_4^{2-})在海洋环境中受沉积物-海水界面化学过程及缺氧环境的制约,由化学作用或生物-化学作用重新沉淀在海底沉积物中,这部分氧化还原敏感元素称为“氧化还原敏感性来源组分”或“自生组分”^[36,37]。

海洋沉积物中的 Al 和 Ti 元素主要来自于陆源碎屑输入的贡献,且在成岩作用过程中其含量通常不发生改变^[34,38],因此,常用 Al_2O_3 和 TiO_2 含量变化反映陆源碎屑含量的变化。断面 I 中,海南岛周围海域和东部海盆 Al_2O_3 和 TiO_2 含量高,中部陆坡含量低,陆源物质主要来源于珠江、海南岛和吕宋岛^[31,39](图 3b)。断面 II 中, Al_2O_3 和 TiO_2 在北部陆坡西沙群岛海域和南部陆坡南沙群岛海域含量相对较低,中部西南次海盆含量最高(图 4b)。北部陆坡陆源物质来源于华南大陆珠江等北部河流输入,南部陆坡陆源物质来源于加里曼丹岛河流输入^[39,40],中部西南次海盆可能是由于存在较强的底流搬运作用引起碎屑含量在整个断面最高。断面 III 西部陆坡 Al_2O_3 和 TiO_2 含量明显高于东部陆坡,西部陆坡陆源物质主要来源于中南半岛^[41],东部陆坡靠近巴拉望岛,陆源物质的输入较少(图 5b)。断面 IV 中 Al_2O_3 和 TiO_2 含量在南部陆坡含量高于南

部陆架,南部陆坡陆源物质主要来源于加里曼丹岛^[31,40],而远离中南半岛的南部陆架陆源物质来源较少(图 6b)。研究区 4 条断面的 Al_2O_3 和 TiO_2 含量变化与 V 和 U 的含量变化表现出高度的一致性,而与 Mo 的含量变化存在较明显的不同(图 3—图 6)。此外,相关分析表明,研究区 Mo、V、U 和 Al_2O_3 的相关系数分别为 0.29、0.91 和 0.71;Mo、V、U 和 TiO_2 的相关系数分别为 0.17、0.86 和 0.74(表 3),V、U 含量与 Al_2O_3 、 TiO_2 含量相关性较强,而 Mo 含量与 Al_2O_3 、 TiO_2 含量相关性较差(图 7a)。综上所述,研究区陆源碎屑输入及其含量对 V 和 U 断面含量分布特征存在显著控制,而对 Mo 含量分布影响较弱。

3.2.2 生物碳酸盐的稀释作用

南海地处热带,海洋生物繁盛,珊瑚礁发育,生物成因的碳酸盐沉积物较丰富。断面 I 中 CaO 的含量自西向东由陆架向陆坡增加在陆坡达到最高值,之后在东部海盆降低(图 3d)。断面 II 中 CaO 含量在北部陆坡和南部陆坡自北向南呈下降趋势,低值区出现在西南次海盆(图 4d)。断面 III 中 CaO 含量西部陆坡低,东部陆坡高(图 5d)。断面 IV 中 CaO 含量除个别站位以外南部陆坡和南部陆架差异较小(图 6d)。CaO 含量与 V 和 U 的含量变化在断面 I、II、III 相反,而与 Mo 含量断面变化规律不明显。CaO 含量与 Mo、V 和 U 含量相关系数分别为 -0.20、-0.75 和 -0.69(表 3),CaO 含量与 V 和 U 含量负相关性较好,与 Mo 含量负相关性差(图 7b),表明研究区样品中 CaO 含量直接影响氧化还原敏感元素含量的高低,尤其对 V 和 U 含量的影响更明显。

表 3 南海典型断面表层沉积物中主量和微量元素相关系数

Table 3 Correlation coefficients of main and trace elements of the surface sediments from four typical transects in the South China Sea

	Mo	V	U	Sr	Al_2O_3	TiO_2	CaO	Fe_2O_3	MnO
Mo	1.00								
V	0.36	1.00							
U	0.13	0.63	1.00						
Sr	-0.18	-0.62	-0.43	1.00					
Al_2O_3	0.29	0.91	0.71	-0.63	1.00				
TiO_2	0.17	0.86	0.74	-0.67	0.94	1.00			
CaO	-0.20	-0.75	-0.69	0.74	-0.79	-0.87	1.00		
Fe_2O_3	0.16	0.86	0.68	-0.70	0.91	0.94	-0.89	1.00	
MnO	0.78	0.39	0.23	-0.21	0.33	0.18	-0.21	0.21	1.00

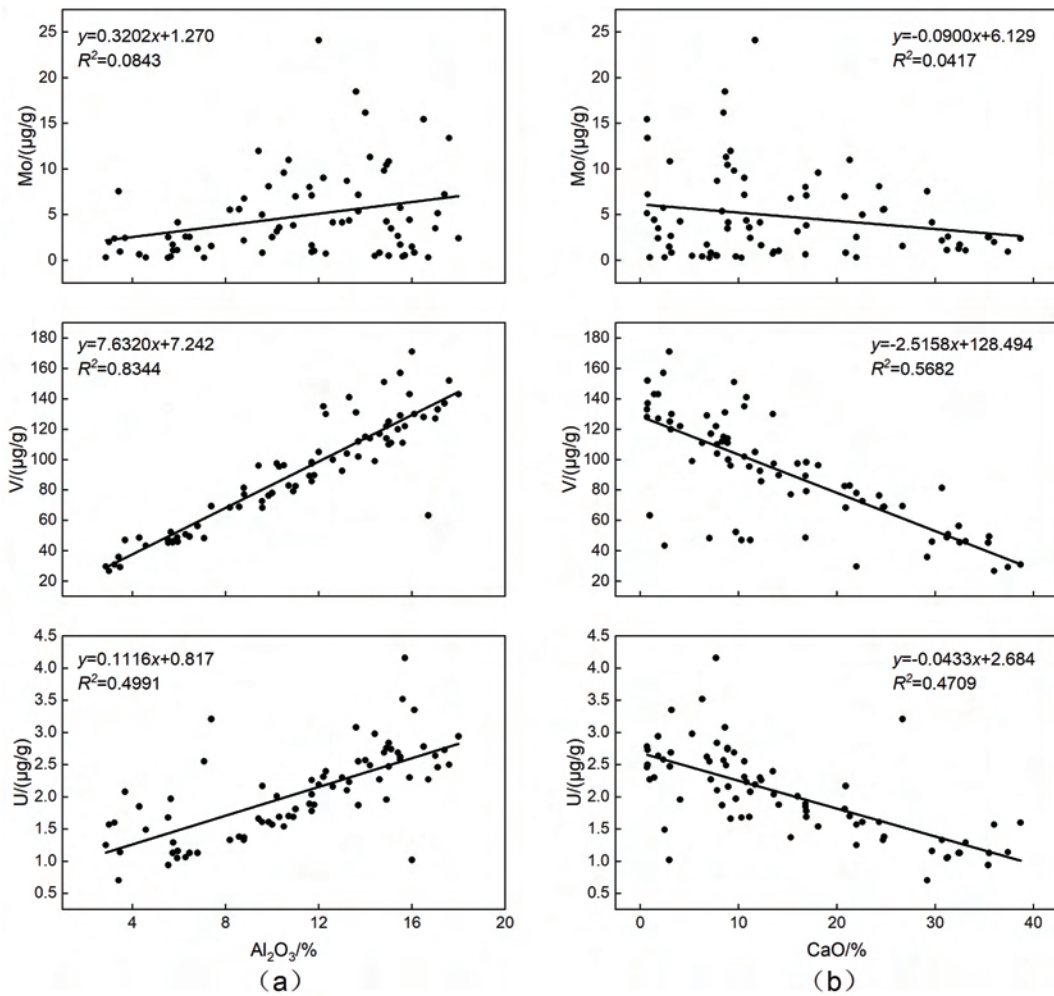


图 7 南海典型断面沉积物中氧化还原敏感元素与 Al₂O₃ 和 CaO 的相关关系

Fig.7 Correlations between Al₂O₃, CaO and redox sensitive elements of the surface sediments from four typical transects in the South China Sea

Sr 是“亲生物元素”^[37],其含量与 Mo、V 和 U 含量之间的相关系数分别为 -0.18、-0.62 和 -0.43(表 3),相关性较差,表明南海表层沉积物中 Mo、V 和 U 含量的生物贡献微弱。生物作用产生的碳酸盐中氧化还原敏感元素含量低,随着生物碳酸盐含量的增加,“稀释”了 Mo、V 和 U 的含量,V 和 U 含量与 CaO 含量相关性较好,而 Mo 与 CaO 含量相关性差,表明沉积物中的 Mo 含量的主控因素与 V 和 U 含量的主控因素可能存在不同。

3.2.3 粒度控制效应与吸附效应

断面 I 自西向东平均粒径变化较小(图 3d),断面 II 自北向南平均粒径变化大,变化趋势与 V 和 U 含量变化一致(图 4d)。断面 III 平均粒径西部陆坡和东部陆坡差异小,与 V 和 U 含量断面变化规律一致(图 5d)。断面 IV 平均粒径在南部陆架和南部陆坡差异大,南部陆坡粒径小,南部陆架粒径大。断面

I 和断面 II 中平均粒径断面变化与 Mo 含量断面变化表现不同,但在断面 III 和断面 IV 中与 Mo 含量断面变化规律一致。断面 II、断面 III 和断面 IV 中粒度细与氧化还原敏感元素含量高相对应,粒度粗与氧化还原敏感元素含量低相对应的特征表现明显。沉积物中这种元素含量随着沉积物粒度的变化而呈现有规律的变化,称之为元素的“粒控效应”^[36, 42, 43]。

从表层沉积物中氧化还原敏感元素含量与平均粒径的散点图可以看出(图 8),3 种元素含量随 Φ 值的变化趋势相似,Φ 值小于 5 (>0.032 mm),氧化还原敏感元素含量低;Φ 值大于 5 (<0.032 mm),氧化还原敏感元素含量随 Φ 值增大(平均粒径减小)急剧增加。上述结果显示氧化还原敏感元素含量与沉积物粒度特别是细粒沉积物关系密切,即研究区氧化还原敏感元素含量存在“粒控效应”。

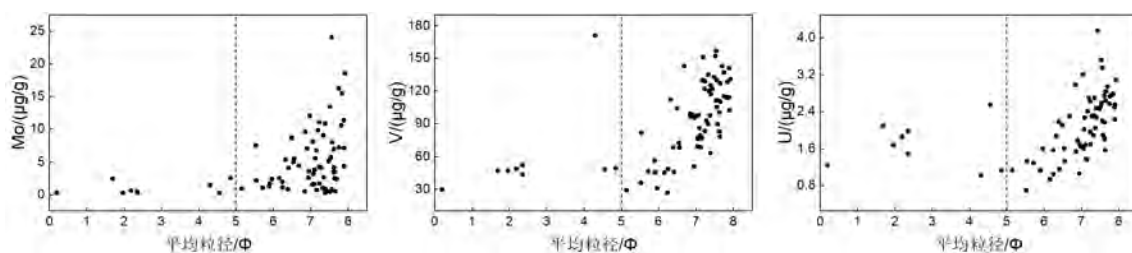


图8 南海典型断面表层沉积物中氧化还原敏感元素含量与平均粒径之间的关系

Fig.8 Correlation between the content of redox sensitive elements and mean grain size of the surface sediments from four typical transects in the South China Sea

氧化还原敏感元素存在“粒控效应”的主要原因是吸附效应,粒度较粗的沉积物中氧化还原敏感元素主要赋存于碎屑矿物中,因此,粒度较粗时,氧化还原敏感元素含量较低(图8),而随着粒度变细,沉积物中黏土矿物组分、有机质组分、铁锰氢氧化物组分增加,增强了对氧化还原敏感元素的吸附,氧化还原敏感元素含量随之增加(图8)。Mo很容易被Mn的氢氧化物表面吸附^[2, 44, 45],有机大分子碎片上的O-S可以直接与 MoO_4^{2-} 的Mo形成共价键而结合^[44]。钒酸氢根离子(HVO_4^{2-})容易被Fe、Mn的氢氧化物^[2, 46]或高岭石吸附^[47]。细粒沉积物中有机质摄取U作为有机金属配位体,加强了U从水体向沉积物的转移,促进了细粒沉积物中U的富集^[2]。研究区Mo与MnO的相关系数为0.78, V与 Fe_2O_3 、MnO和 Al_2O_3 的相关系数分别为0.86、0.39和0.91(表3),表明存在Mn氢氧化物对Mo的吸附,高岭石和Fe氢氧化物对V的吸附。因此,粗粒径的沉积物对Mo、V和U的吸附作用不明显,而细粒沉积物对Mo、V和U的吸附作用较明显。

3.2.4 氧化还原环境

研究区4条断面中V和U的含量变化与 Al_2O_3 和 TiO_2 的含量变化一致,CaO含量变化与其相反,且V和U与 Al_2O_3 、 TiO_2 和CaO含量的相关性好;但Mo含量与 Al_2O_3 、 TiO_2 和CaO的含

量变化存在较明显的不同(图3—图6),且Mo与 Al_2O_3 、 TiO_2 和CaO含量的相关性差。从图8也可以看出, Φ 值大于5(<0.032 mm)时,部分站位沉积物样品平均粒径 Φ 值高,但Mo含量仍然较低。以上分析表明陆源组分输入及其含量、生物碳酸盐含量变化以及细粒沉积物吸附作用都不是影响研究区Mo含量的主要原因。

海洋中氧化还原敏感元素的溶解态组分($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 HVO_4^{2-} 、 H_2VO_4^- 、 MoO_4^{2-})对底层海水和沉积物的氧化还原条件敏感,氧化环境中均以高价态氧化形式出现,具可溶性,化学性质保守,除受到有机质、黏土矿物、Fe、Mn氢氧化物吸附外,很少与其他元素相结合,但在局部或区域性缺氧-硫化环境中则活化,转化为低价态沉淀和富集在沉积物中^[2, 44]。

氧化还原敏感元素的富集系数能够在一定程度上反映扣除陆源后的富集状态,进而反映环境的影响,采用 $X_{\text{EF}} = (X/\text{Ti})_{\text{sample}} / (X/\text{Ti})_{\text{UCC}}$ 计算氧化还原敏感元素的富集系数,结果表明, Mo_{EF} 、 V_{EF} 和 U_{EF} 的变化范围分别为0.21~40.01、0.53~2.15和0.33~3.91,平均值分别为6.40、1.28和1.12,Mo富集程度明显高于V和U。 V_{EF} 主要集中在1.0~1.6之间变化, U_{EF} 主要集中在1.0左右变化, V_{EF} 和V含量、 U_{EF} 和U含量的相关性差;绝大多数站位 Mo_{EF} 大于1,且 Mo_{EF} 与Mo含量之间的相关性较好(图9),每个断面的 Mo_{EF} 断面变化与Mo含量

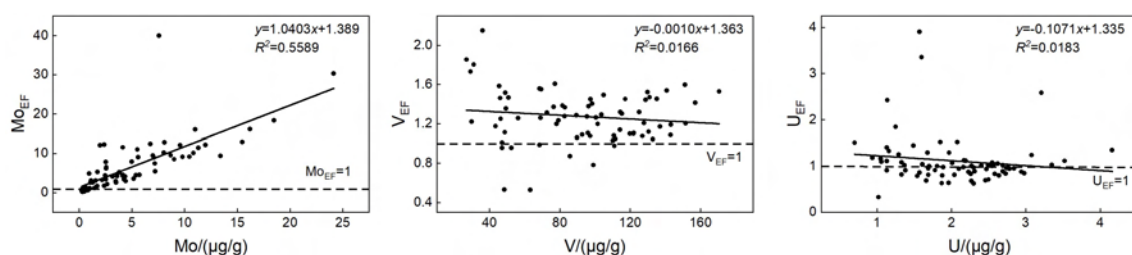


图9 氧化还原敏感元素的富集系数与含量之间的关系

Fig.9 Correlations between enrichment factor and content of redox sensitive elements of the surface sediments from four typical transects in the South China Sea

断面变化趋势高度一致(图 3c—图 6c)。扣除陆源影响后 Mo_{EF} 、 V_{EF} 和 U_{EF} 的变化表明,断面环境变化对于沉积物中 Mo 富集影响大,而对 V 和 U 含量的影响小。究其原因,一方面是由于 Mo 、 V 和 U 的可溶性组分对环境的响应存在差异,如 U 在缺氧条件下向沉积物中富集,而 Mo 在底层水或沉积物中存在 H_2S 的情况下才能够被沉积物所捕获^[11]。另一方面可能与 Mo 、 V 和 U 呈溶解态组分入海的含量不同有关。

Mo_{EF} 在断面 I 和断面 IV 表现出自陆架、陆坡、深海,随水深增加还原环境逐渐加强(图 3c)。与断面 I 东部海盆在整个断面 I 中高 Mo_{EF} 明显不同,断面 II 北部陆坡、南部陆坡较中部西南次海盆 Mo_{EF} 高,同时西南次海盆为 Al_2O_3 与 TiO_2 含量在断面 II 中的最高值区(图 4c)。西南次海盆位于太平洋深层水与南海深层水循环路径上^[34],该区可能存在较强的底流活动导致其还原环境减弱。目前对海洋沉积环境氧化还原条件的划分一般认为底层水氧含量大于 2 ml/L 为氧化环境^[11],而根据最近的研究南海西南次海盆底层水氧含量大于 2 ml/L^[34],可见其海底呈氧化环境。断面 III 中 Mo_{EF} 变化与 Mo 含量变化趋势在 4 条断面中差异最明显(图 5c), Al_2O_3 与 TiO_2 含量以及平均粒径断面变化与 Mo 含量变化趋势一致(图 5b), CaO 含量断面变化与 Mo 含量断面变化趋势相反,且东、西陆坡 CaO 含量差异大(图 5d),这表明断面 III 中 Mo 含量主要受到了氧化还原环境的控制,但生物碳酸盐含量和陆源输入的影响也有所加强。断面 IV 中 Mo_{EF} 变化、 Al_2O_3 与 TiO_2 含量以及平均粒径断面变化与 Mo 含量变化趋势一致(图 6b、c), CaO 含量在南部陆架、陆坡差异较小(图 6d),这表明断面 IV 中 Mo 含量主要受到了氧化还原环境的控制,但陆源输入和细粒沉积物的吸附作用也有所加强。虽然不同断面中的 Mo 含量也会受到陆源输入、生物碳酸盐含量和细粒沉积物的吸附作用的影响,且不同断面间存在一定的差异,但 Mo 含量主要受氧化还原环境的影响。

4 结论

(1) 南海 4 条典型断面表层沉积物中氧化还原敏感元素 Mo 、 V 和 U 断面含量变化表现为 V 和 U 含量变化特征十分相似, Mo 与 V 和 U 的含量变化总体趋势相近,但 Mo 在断面上的变化波动比 V 和 U 更强烈。4 条断面中 Mo 平均含量表现出明显富

集,除了 V 在断面 I 中表现为轻度富集外, V 和 U 平均含量都表现为亏损;

(2) 影响沉积物中 Mo 、 V 和 U 含量分布的因素主要包括陆源碎屑含量、生物碳酸盐含量、细粒沉积物的吸附作用和氧化还原环境等。所有断面 V 和 U 的含量分布主要受控于陆源输入的碎屑来源组分,同时也受到生物碳酸盐的稀释作用和细粒沉积物的吸附效应的影响,氧化还原环境对其含量影响较小,受环境影响的自生组分含量低。 Mo 的含量分布主要受控于海底氧化还原环境,陆源输入的碎屑来源组分的贡献和细粒沉积物的吸附作用影响较小,受环境影响的自生组分含量高;

(3) 东部海盆 Mo 含量和 Mo_{EF} 高,而西南次海盆 Mo 含量和 Mo_{EF} 较低、 Al_2O_3 与 TiO_2 含量高,表明东部海盆和西南次海盆底层水氧化还原状态存在差异,西南次海盆可能因存在底流活动而并非还原环境。

致谢: 图件绘制过程中得到了中国科学院南海海洋研究所硕士生刘奎的热心帮助,在此表示衷心的感谢。

参考文献 (References)

- [1] 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.
- [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] Rimmer S M. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, central Appalachian basin (USA) [J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3-4): 373-391.
- [4] 许淑梅, 翟世奎, 张爱滨, 等. 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[J]. *沉积学报*, 2007, 25(5): 759-766. [XU Shumei, ZHAI Shikui, ZHANG Aibin, et al. Distribution and environment significance of redox sensitive trace elements of the Changjiang Estuary Hypoxia Zone and its contiguous sea area[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(5): 759-766.]
- [5] 孟楚洁, 胡文瑄, 贾东, 等. 宁镇地区上奥陶统五峰组——下志留统高家边组底部黑色岩系地球化学特征与沉积环境分析[J]. *地学前缘*, 2017, 24(6): 300-311. [MENG Chujie, HU Wenxuan, JIA Dong, et al. Analyses of geochemistry features and sedimentary environment in the Upper Ordovician Wufeng-Lower Silurian Gaojiabian Formations in Nanjing-

- Zhenjiang area[J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(6): 300-311.]
- [6] 王双, 杨瑞东. 贵阳花溪燕楼剖面下三叠统大冶组地球化学特征与沉积环境分析[J]. *古地理学报*, 2018, 20(2): 285-298. [WANG Shuang, YANG Ruidong. Analysis of geochemistry features and sedimentary environment of the Lower Triassic Daye Formation in Yanlou section of Huaxi, Guiyang[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2018, 20(2): 285-298.]
- [7] Algeo T J, Maynard J B. Trace-metal covariation as a guide to water-mass conditions in ancient anoxic marine environments [J]. *Geosphere*, 2008, 4(5): 872-887.
- [8] Algeo T J, Tribouillard N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3-4): 211-225.
- [9] Tribouillard 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: 46-58.
- [10] Algeo T J, Morford J, Cruse A. Reprint of: New applications of trace metals as proxies in marine paleoenvironments[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324: 1-5.
- [11] 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.]
- [12] Dahl T W, Anbar A D, Gordon G W, et al. The behavior of molybdenum and its isotopes across the chemocline and in the sediments of sulfidic Lake Cadagno, Switzerland [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(1): 144-163.
- [13] 温汉捷, 张羽旭, 樊海峰, 等. 华南下寒武统地层的 Mo 同位素组成特征及其古海洋环境意义[J]. *科学通报*, 2010, 55(2): 176-181. [WEN Hanjie, ZHANG Yuxu, FAN Haifeng, et al. Mo isotopes in the Lower Cambrian formation of southern China and its implications on paleo-ocean environment[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(2): 176-181.]
- [14] 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]. *Science China Earth Science*, 2011, 41(3): 309-319.]
- [15] Andersen M B, Romaniello S, Vance D, et al. A modern framework for the interpretation of U-238/U-235 in studies of ancient ocean redox[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 400: 184-194.
- [16] Dickson A J, Cohen A S, Coe A L. Continental margin molybdenum isotope signatures from the early Eocene[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 404: 389-395.
- [17] Wen H J, Fan H F, Zhang Y X, et al. Reconstruction of early Cambrian ocean chemistry from Mo isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 1-16.
- [18] Kurzweil F, Wille M, Schoenberg R, et al. Continuously increasing delta Mo-98 values in Neoproterozoic black shales and iron formations from the Hamersley Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 523-542.
- [19] Goto K T, Anbar A D, Gordon G W, et al. Uranium isotope systematics of ferromanganese crusts in the Pacific Ocean: Implications for the marine U-238/U-235 isotope system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 146: 43-58.
- [20] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothem[J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3-4): 289-318.
- [21] Asael D, Rouxel O, Poulton S W, et al. Molybdenum record from black shales indicates oscillating atmospheric oxygen levels in the Early Paleoproterozoic[J]. *American Journal of Science*, 2018, 318(3): 275-299.
- [22] Palomares R M, Hernandez R L, Frias J M. Mechanisms of trace metal enrichment in submarine, methane-derived carbonate chimneys from the Gulf of Cadiz[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 112: 297-305.
- [23] Sato H, Hayashi K, Ogawa Y, et al. Geochemistry of deep sea sediments at cold seep sites in the Nankai Trough: Insights into the effect of anaerobic oxidation of methane[J]. *Marine Geology*, 2012, 323: 47-55.
- [24] Hu Y, Feng D, Peckmann J, et al. New insights into cerium anomalies and mechanisms of trace metal enrichment in authigenic carbonate from hydrocarbon seeps[J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 55-66.
- [25] 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.
- [26] Chaillou 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[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 80(1): 41-59.
- [27] Ge L, Jiang S Y, Swennen R, et al. Chemical environment of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: Evidence from trace and rare earth element geochemistry[J]. *Marine Geology*, 2010, 277(1-4): 21-30.
- [28] Wang S H, Yan W, Chen Z, et al. Rare earth elements in cold seep carbonates from the southwestern Dongsha area, northern South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 57: 482-493.
- [29] Wang S H, Zhang N, Chen H, et al. The surface sediment types and their rare earth element characteristics from the continental shelf of the northern south China sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 88: 185-202.
- [30] Wang S H, Wu S Z, Yan W, et al. Rare metal elements in surface sediment from five bays on the northeastern coast of the South China Sea [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(6): 4961-4971.

- [31] Liu F W, Miao L, Cai G Q, et al. The rare earth element geochemistry of surface sediments in four transects in the South China Sea and its geological significance[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(3): 2511-2522.
- [32] McManus J. Grain size determination and interpretation[C]// In: Tucker M, ed. *Techniques in sedimentology*. Blackwell, Oxford, 1988: 63-85.
- [33] Murray R W, Leinen M. Scavenged excess aluminum and its relationship to bulk titanium in biogenic sediment from the central equatorial Pacific Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(20): 3869-3878.
- [34] Li G, Rashid H, Zhong L F, et al. Changes in deep water oxygenation of the South China Sea since the Last Glacial Period[J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45. <https://doi.org/10.1029/2018GL078568>.
- [35] Rudnick R L, Gao S. *Composition of the Continental Crust* [M]. Oxford: Elsevier, 2014: 1-51.
- [36] 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, 18(4): 307-314. [ZHAO Yiyang. Some geochemical patterns of shelf sediments of the China Sea[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1983, 18(4): 307-314.]
- [37] 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 environment effect on the redox sensitive elements in surface sediments from the Yangtze Estuary Hypoxia Zone[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2007, 27(3): 1-8.]
- [38] Boning P, Brumsack H J, Bottcher M E, et al. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(21): 4429-4451.
- [39] 李泽文, 栾振东, 阎军, 等. 南海北部外陆架表层沉积物粒度参数特征及物源分析[J]. *海洋科学*, 2011, 35(12): 92-100. [LI Zewen, LUAN Zhendong, YAN Jun, et al. Characterization of grain size parameters and the provenance analysis of the surface sediment in the outer shelf of the northern South China Sea[J]. *Marine Sciences*, 2011, 35(12): 92-100.]
- [40] 张晋. 南海南部表层沉积物粒度和粘土矿物组成与分布特征及其物源指示[D]. 中国石油大学(华东)硕士学位论文, 2014. [ZHANG Jin. *Composition and distribution characteristics of grain-size and clay minerals in surface sediments of the southern South China Sea and their indication to provenance*[D]. Master's Thesis of China University of Petroleum (East China), 2014.]
- [41] 李学杰, 汪品先, 廖志良, 等. 南海西部表层沉积物碎屑矿物分布特征及其物源[J]. *中国地质*, 2008, (1): 123-130. [LI Xuejie, WANG Pinxian, LIAO Zhiliang, et al. Distribution of clastic minerals of surface sediments in the western China Sea and their provenance[J]. *Geology in China*, 2008, (1): 123-130.]
- [42] Zhang C S, Wang L J, Li G S, 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.
- [43] 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 (Natural Science Edition)*, 2005, 35(5): 868-874.]
- [44] Tribouillard 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.
- [45] 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.
- [46] Wehrli B, Stumm W. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(1): 69-77.
- [47] Breit G N, Wanty R B. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis[J]. *Chemical Geology*, 1991, 91(2): 83-97.