

doi: 10.3799/dqkx.2010.004

长江口氧化还原敏感元素的早期成岩过程

邹建军^{1,2,3}, 石学法^{2*}, 李乃胜¹, 刘季花², 朱爱美²

1. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071

2. 国家海洋局第一海洋研究所, 海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室, 山东青岛 266061

3. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 通过测试长江口沉积物及间隙水中 Fe、Mn、U 及 Mo 的含量, 结合早期成岩模型及地球化学热力学分析, 探讨了在河口环境中影响间隙水氧化还原敏感元素(Fe、Mn、U 及 Mo)分布的主要因素。根据 Fick 第一定律, 估算了 Fe、Mn、U 及 Mo 在沉积物—水界面的扩散通量。结果表明, 间隙水 Fe、Mn、U 及 Mo 的含量分别介于 0.8~106 $\mu\text{mol/L}$ 、14.8~258 $\mu\text{mol/L}$ 、1.9~14.4 nmol/L 及 60~546 nmol/L 之间。在垂直剖面上, 间隙水 Fe、Mn 峰值分别出现在约 5 cm 或 10 cm 的深度。早期成岩过程是影响长江口沉积物间隙水 Fe、Mn 分布的主要因素。吸附系数对间隙水 Fe、Mn 的分布也有重要的影响。吸附系数越高, 间隙水 Fe、Mn 浓度越低。影响间隙水 U 分布的主要因素为 Fe, 而 Mo 与 Fe、Mn 之间不存在相关性。通量计算结果显示 Fe、Mn、U 及 Mo 的扩散通量分别介于 3.0~10.5 $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 、35.7~439.5 $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 、-2.3~0.2 $\text{nmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 及 -36.0~94.6 $\text{nmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 之间。沉积物中自生铀组分约占总铀的 6%~67%。

关键词: 氧化还原敏感元素; 早期成岩; 长江口; 地球化学。

中图分类号: P736.4

文章编号: 1000-2383(2010)01-0031-12

收稿日期: 2009-05-10

Early Diagenetic Processes of Redox Sensitive Elements in Yangtze Estuary

ZOU Jian-jun^{1,2,3}, SHI Xue-fa^{2*}, LI Nai-sheng¹, LIU Ji-hua², ZHU Ai-mei²

1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

2. Key Laboratory of Marine Sedimentology and Environmental Geology, First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China

3. Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The major factors that govern the vertical distributions of redox sensitive elements (Fe, Mn, U and Mo) in interstitial water are studied by analyzing the measurement of concentrations of Fe, Mn, U and Mo in pore water and sediments in Yangtze estuary, combining with the early diagenesis model and geochemical thermodynamic analysis. The benthic fluxes of Fe, Mn, U and Mo have been calculated according to the Fick's first law. The results show that the concentrations of Fe, Mn, U and Mo in interstitial water in Yangtze Estuary sediments range from 0.8 to 106 $\mu\text{mol/L}$, 14.8 to 258 $\mu\text{mol/L}$, 1.9 to 14.4 nmol/L and 60 to 546 nmol/L , respectively. The maximum of interstitial Fe^{2+} and Mn^{2+} have been observed at 5 cm or 10 cm in the vertical profiles, respectively. The interstitial iron and manganese profiles are mainly controlled by early diagenetic processes in Yangtze Estuary sediments. Adsorption process has great effect on the distribution of interstitial Fe^{2+} and Mn^{2+} . The greater the adsorption coefficients are, the less the concentrations of interstitial Fe^{2+} and Mn^{2+} are. The vertical distributions of interstitial uranium are mainly controlled by iron. However, there is no correlation between Mo and Fe or Mn. The calculated diffusive fluxes of Fe, Mn, U and Mo range from 3 to 10.5 $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 35.7 to 439.5 $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, -2.3 to 0.2 $\text{nmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ and -36 to 94.6 $\text{nmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, respectively. The ratio of authigenic uranium to total uranium ranges from 6% to 67%.

Key words: redox sensitive elements; early diagenesis; Yangtze Estuary; geochemistry.

基金项目: 国家海洋局 908 专项(Nos. 908-02-02-05, 908-01-CJ08); 留学归国项目(No. Q0612).

作者简介: 邹建军(1979-), 男, 博士研究生, 主要从事海洋地球化学研究. E-mail: zoujianjun@fio.org.cn

* 通讯作者: 石学法, E-mail: xfshi@fio.org.cn

氧化还原敏感元素是指对氧化还原条件变化敏感的元素,包括 Fe、Mn、U 及 Mo 等。铁、锰氧化物不仅是痕量金属的重要载体,还是沉积物有机质降解的重要电子受体(叶思源等, 2006; Liu *et al.*, 2007)。前人的报道显示,不同沉积环境中铁、锰氧化物参与有机质降解的程度存在巨大的差异(宋金明和李鹏程, 1996; Fernandes, 1997; 王小庆等, 2004; Roychoudhury, 2007)。引起这种差异的原因可以归纳为 3 个因素:沉积速率、沉积物中有机质含量以及上覆水体溶解氧浓度。开阔大洋具有低沉积速率、富氧、贫有机质的特征,这导致在浅表层沉积物(0~5 cm)一般观测不到铁、锰氧化物被还原的现象(Shaw *et al.*, 1990; Aller *et al.*, 1998; Haese *et al.*, 2000)。与之相比,在近岸河口海域表层沉积物即可观测到铁、锰氧化物被还原的现象。这导致与 Fe、Mn 关系密切的痕量金属(U、Mo)存在再次发生迁移的可能,这为我们理解此类元素在沉积物中的迁移机制及沉积物生物地球化学过程提供了新视角。

长江作为世界第三大河,其沉积环境具有高沉积速率、贫有机质、低硫及底层水季节性缺氧等特征。前人已对长江口海域沉积物中的 Fe、Mn、U 及 Mo 的含量及分布特征进行了报道(张晓东等, 2005; 许淑梅等, 2007a, 2007b),这对于初步认识长江河口区域铁、锰的物质循环提供了基本数据。间隙水化学组分是早期成岩过程的敏感指示剂,是理解沉积物生物地球化学过程的重要切入点。相比于其他研究区域,对长江口间隙水痕量金属的报道相对较少。为了深入了解长江口沉积物 Fe、Mn、U 以及 Mo 的生物地球化学过程,本研究依托 2006 年在长江口邻近海域采集的沉积物及间隙水样品,探讨了长江河口沉积物间隙水中 Fe、Mn、U 及 Mo 的分布规律及特征,并用一维稳态成岩模型对间隙水 Fe、Mn 剖面进行了解释。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2006 年 9—10 月,用“金星二号”海洋考察船在长江口邻近海域进行底质调查(图 1)。调查期间使用箱式取样器获取无扰动岩心及上覆水体样品。由于某些间隙水化学组分在取样过程中易受其他因素(如温度、压力及氧化还原条件)的影响,导致在取样过程中发生诸如溶解—沉淀、氧化—还原和吸附—解吸等反应,从而改变间隙水化学的原始组分。因此

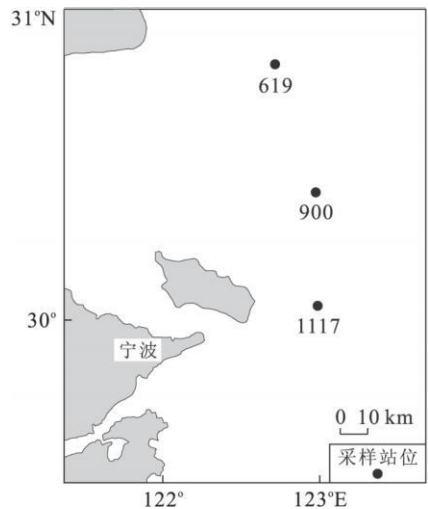


图 1 底层水、孔隙水及沉积物取样站位

Fig. 1 Sample stations of bottom water, pore water and sediment in Yangtze Estuary

必须保证间隙水样品的采集条件(如无氧、采集时间短等)。在本次研究中,获取无扰动岩心后立即将其转移至充满氩气的手套箱内,采用气压式尼龙压榨机制取间隙水及沉积物样品。本试验中所采用的间隙水压榨装置可以在短时间内(30 min)、一次压榨 12 个约 10 mL 左右的样品。压榨装置底部加载 0.22 μm (90 mm)醋酸纤维滤膜,获取的样品不经过滤,加酸后直接保存在聚丙烯瓶内。具体过程如下:在充满氩气的手套箱内,按照 1~3 cm 不等间隔切割沉积物,然后放入压榨机进行压榨。首先压榨出的数滴间隙水样品丢弃。获取的间隙水样品直接存储在酸洗洁净的聚丙烯瓶内。聚丙烯瓶经 6 mol/L 盐酸浸泡 72 h 后,用超纯水冲洗 3 遍,在低温中烘干。间隙水压榨完毕后,加入数滴优级纯硝酸,使溶液 pH 值为 2,保存在 4 °C 冰箱中。压榨后的沉积物样品存储在干净的塑料袋内,保存在 -20 °C 冰箱中。在进行间隙水制取之前,用汞电极和铂电极分别测试沉积物 pH 及 Eh。

上覆水体样品采集后,立即进行 Eh、pH 测试,测试完毕即进行过滤。滤液的保存方式及存储条件与间隙水相同。

1.2 实验分析

间隙水样品在国家地质实验测试中心完成。其中 Fe 用 ICP-AES 测试,样品测试误差 < 10%; Mn、U、Mo 用 ICP-MS 进行测试,样品测试误差 < 10% (表 1)。

沉积物样品冷冻干燥后,研磨至 200 目,采用 XRF 分析 Fe、Mn、U、Al 及 Si,样品测试误差 < 5%。沉积物粒度在除去有机质(用双氧水—

表 1 间隙水取样站位及上覆水体化学特征

Table 1 Interstitial water sampling stations and the chemical characteristic of overlying water

站位	经度(°E)	纬度(°N)	水深(m)	上覆水				
				Fe($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mn($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	U($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mo($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH
619	122.41	30.81	26	0.34	0.18	8.46	79.6	7.82
900	122.57	30.38	20	0.18	0.18	8.03	73.3	7.89
1117	122.69	30.01	24	0.18	0.18	8.82	89.6	7.86

表 2 Slomp 模型中应用的固定参数

Table 2 Fixed parameters used in Slomp's model

	L_1 (m)	D_s ($10^{-5}\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)	D_b ($10^{-6}\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)	ω ($10^{-5}\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$)	φ	K_{ox} (d^{-1})	K_s	C_0 ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	C_{eq} ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	
Mn	619	1×10^{-4}	2.14	9.96	9.6	0.67	1	1	1.8	40
	900	1×10^{-4}	2.14	9.96	9.6	0.67	1	1	1.8	17
	1117	1×10^{-4}	2.14	9.96	9.6	0.67	1	1	1.8	20
Fe	619	5×10^{-3}	2.14	9.96	9.6	0.67	10	1	3.4	20
	900	5×10^{-3}	2.14	9.96	9.6	0.67	10	1	2.3	20
	1117	5×10^{-3}	2.14	9.96	9.6	0.67	10	1	1.8	5

H₂O₂)及碳酸盐后(用 3 mol/L HCl),在国家海洋局海洋沉积与环境地质重点实验室采用激光粒度仪进行测试。

1.3 成岩模型

本研究采用 Slomp *et al.* (1997)提出的一维稳态模型及 Berg *et al.* (1998)提出的解释间隙水剖面的方法,对间隙水 Fe、Mn 剖面进行了模拟。Slomp 模型将沉积物分成 2 个带:充氧带和缺氧带。与其他描述 Fe、Mn 的成岩模型相比(Boudreau, 1996; Soetaert *et al.*, 1996; Canavan *et al.*, 2007; Morse and Eldridge, 2007),该模型具有同时描述充氧带发生的溶解反应及无氧带发生的沉淀与吸附反应的优点。间隙水铁、锰剖面在充氧带和缺氧带的分布分别用如下方程描述:

$$[(1 + K_s)D_b + D_s] \frac{\partial C_{I1}}{\partial x^2} - \omega(1 + K_s) \frac{\partial C_{I1}}{\partial x} - K_{ox} \times C_{I1} = 0, \quad (1)$$

$$[(1 + K_s)D_b + D_s] \frac{\partial C_{I2}}{\partial x^2} - \omega(1 + K_s) \frac{\partial C_{I2}}{\partial x} - K_a(C_{I2} - C_{eq}) + \zeta K_r(S_{II} - S_r) = 0, \quad (2)$$

式(1)~(2)中 K_s 为吸附系数, D_b 为生物扩散系数, D_s 分子扩散系数, K_r 、 K_{ox} 为氧化速率常数, K_a 为沉淀速率常数, ω 为沉积速率, ζ 为转换因子, C_{I1} 、 C_{I2} 为间隙水中化学物质的浓度, C_{eq} 为间隙水中化学成分平衡时的浓度, x 为沉积物深度, S_{II} 、 S_r 分别为沉积物中活性态 Fe、Mn 氧化物的浓度。边界条件见文献(Slomp *et al.*, 1997)。模型中使用的固定参数值见表 2。其中 K_{ox} 、 K_s 引自文献 Slomp *et al.*

(1997); ω 引自文献杨作升和陈晓辉(2007); D_s 引自文献 Boudreau (1997); D_b 依据公式: $D_b = 15.7w^{0.6}$ (Boudreau, 1994)计算而得; C_0 取上覆水浓度; C_{eq} 依据实际情况进行选择。当间隙水化学成分达到近似稳态分布时,取其近似平衡时的浓度;当间隙水化学组分没有出现稳态分布,取岩心底部的浓度。

2 结果与分析

2.1 间隙水 Fe、Mn 剖面

间隙水 Fe、Mn 剖面的分布特征见图 2。从图 2 中可见,间隙水 Mn 剖面依据峰值可以分成 2 个不同的带(但是不同站位峰值出现的深度不同):上带 0~5 cm (或 10 cm),随深度的增加,浓度逐渐升高;下带,随深度的增加,浓度逐渐减小,并最终保持相对稳定。与其他区域相比,长江河口沉积物间隙水 Mn²⁺ 峰值与世界其他地区报道的沉积物间隙水锰峰值不存在显著的差异(宋金明和李鹏程, 1996; Gao *et al.*, 2007; Roychoudhury, 2007)。

在 3 个站位中,间隙水 Fe²⁺ 累积都非常显著,但在剖面分布上存在差异。900 站位,表层(0~5 cm)间隙水 Fe²⁺ 浓度(< 5 $\mu\text{mol/L}$)较小,但随深度增加,Fe²⁺ 浓度呈现逐渐增大趋势。1117 站位,间隙水 Fe²⁺ 浓度(除深部的一个异常点之外)在临近界面处就达到最大值。在该深度以下,浓度逐渐减小。619 站位,间隙水 Fe²⁺ 浓度随深度的增加逐渐增大,并在 17~18 cm 处出现 Fe²⁺ 峰值,然后随深度

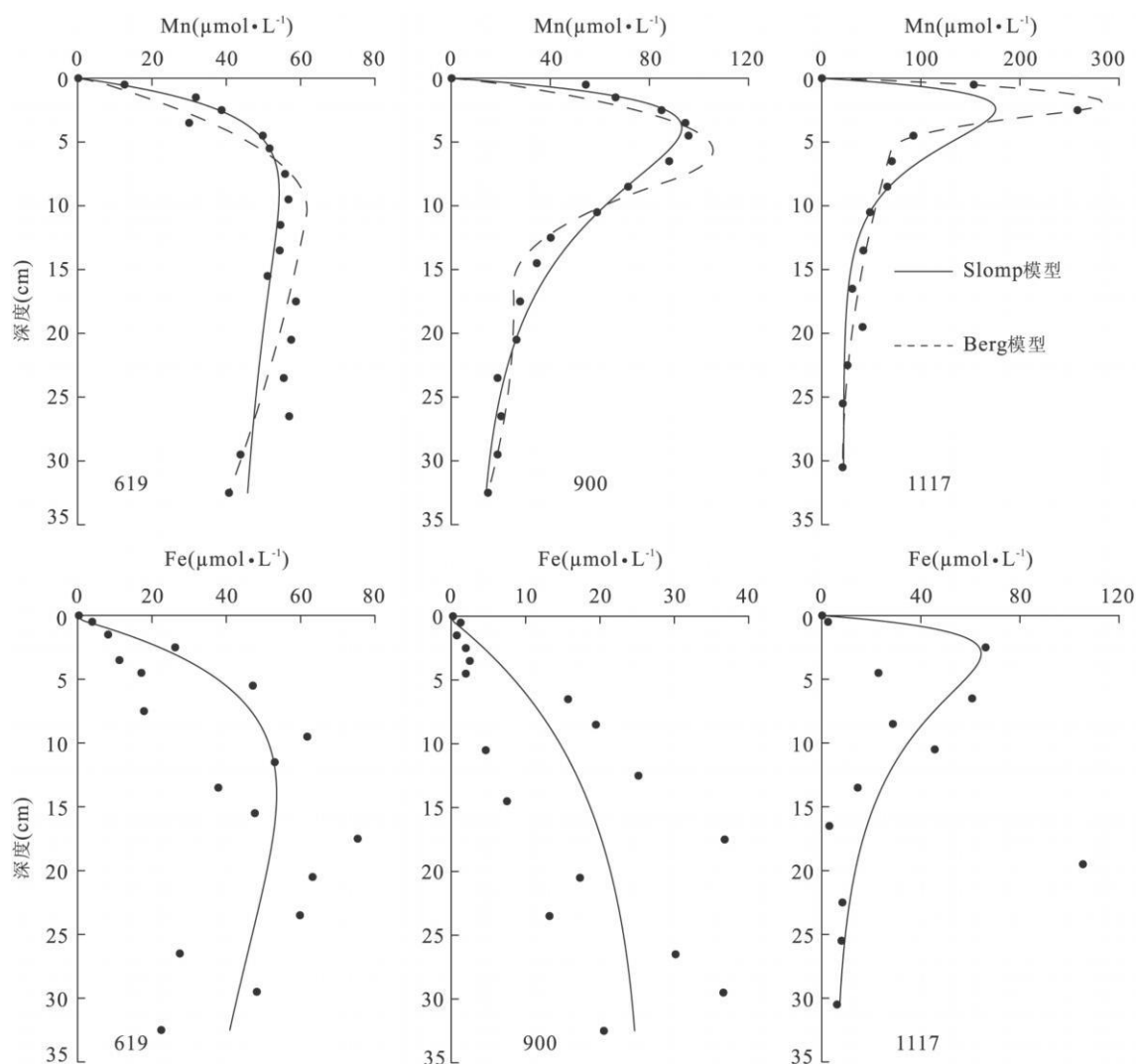


图 2 长江口间隙水 Fe、Mn 观测及拟合曲线

Fig. 2 Observed and fitted curves of interstitial iron and manganese in Yangtze estuary

增加, 浓度逐渐减小. 与间隙水 Fe^{2+} 出现峰值的深度相比, 间隙水 Mn^{2+} 峰值出现的深度高于 Fe^{2+} 峰值出现的深度. 这与理想的电子受体参与有机质降解序列相吻合, Mn 比 Fe 优先参与有机质降解.

间隙水 Mn^{2+} 拟合曲线与观测曲线吻合程度较好(图 2), 而间隙水 Fe^{2+} 拟合曲线与观测曲线吻合程度一般, 但都反映出长江口沉积物间隙水 Fe^{2+} 剖面的分布趋势. Fe^{2+} 观测结果与模拟结果吻合程度较低的一个重要原因可能与 Fe^{2+} 对氧化还原条件的波动非常敏感有关.

基于 Berg 模型模拟的间隙水 Mn 剖面也获得了理想的结果. 与 Slomp 模型相比, 两者之间存在细微的差别, 但是都反映出早期成岩过程中 Mn 的地球化学行为, 即长江口沉积物存在剧烈的 Mn 氧化物被还原的现象. Slomp 及 Berg 模型的模拟结果

表 3 Berg 模型参数统计

Table 3 Statistical parameters in Berg's model

项目/站位	619	900	1117	
界面通量 ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	-1.5	-4.6	-33.6	
净产生量	1	1.6×10^{-4}	6.6×10^{-4}	4.85×10^{-3}
	2	1.0×10^{-5}	-2.0×10^{-4}	-1.45×10^{-3}
	3	—	2.0×10^{-5}	-5.00×10^{-5}
	Σ	1.7×10^{-4}	4.8×10^{-4}	3.36×10^{-2}
拟合效果 / R^2	0.89	0.88	0.99	

注: 1、2、3 是 Berg 模型自动识别的沉积物带.

与间隙水 Mn^{2+} 实测结果趋于一致, 暗示上述 2 种模型在解释长江口沉积物间隙水 Mn^{2+} 剖面是可行的. Berg 模型给出的参数包括净产生量(或者净消耗量)以及界面通量(“—”表示向上扩散), 但是给出的参数皆为估计的最小值(表 3). 表 3 显示 3 个站

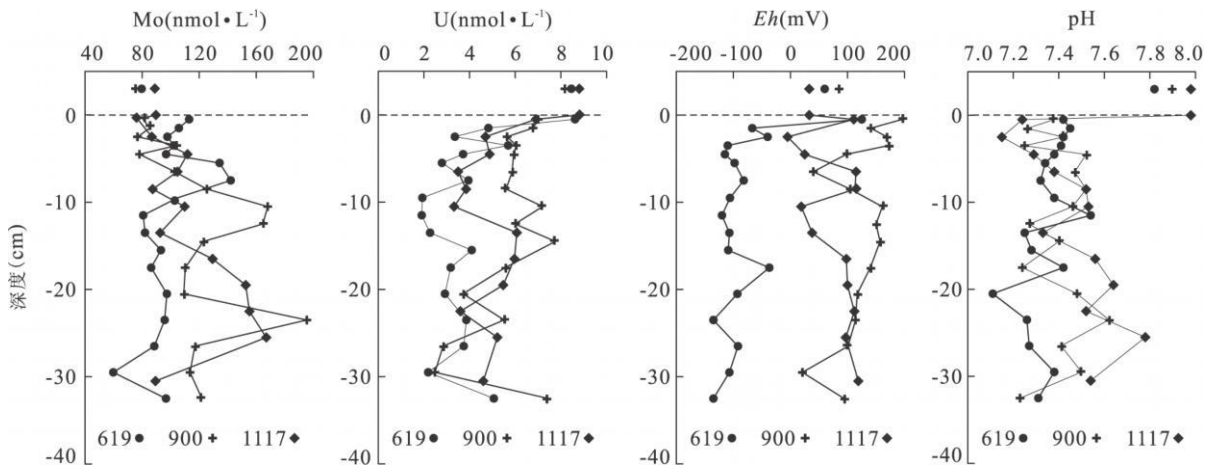


图 3 长江口间隙水 U、Mo、Eh 及 pH 剖面

Fig. 3 Interstitial profiles of U, Mo, Eh and pH in Yangtze estuary

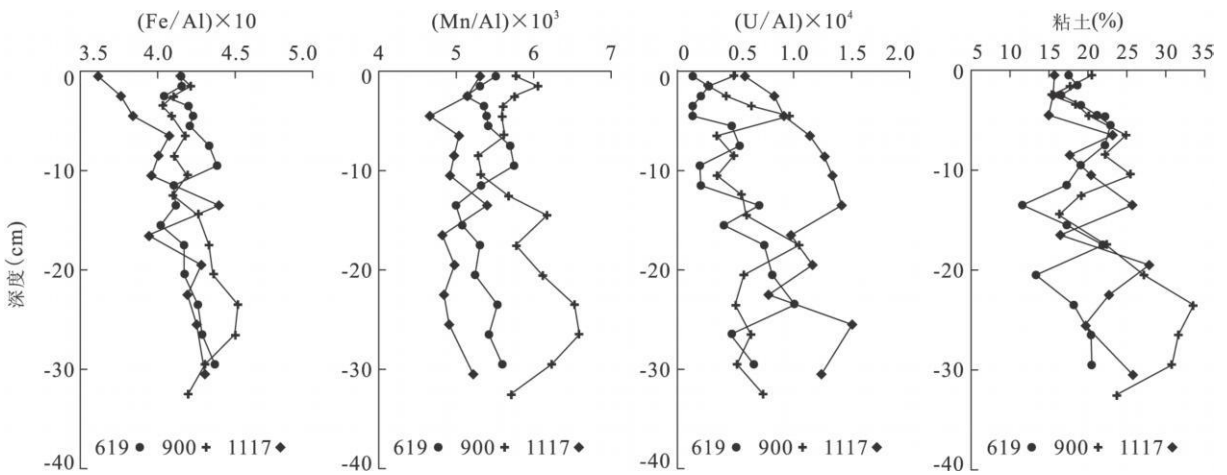


图 4 长江河口沉积物 Fe、Mn、U 及粘土的垂直分布特征

Fig. 4 Vertical distributions of Fe, Mn, U and clay in Yangtze estuary sediments

位都存在 Mn^{2+} 向上覆水体扩散的现象。

2.2 间隙水 U、Mo 剖面

间隙水 U、Mo 剖面见图 3。从中可见, 3 个站中间隙水 Mo 峰值都 < 200 nmol/L, 略高于海水中平均 Mo 浓度 (105 nmol/L)。其浓度范围与加利福尼亚湾 (Brumsack and Gieskes, 1983)、Loch Etive (Malcolm, 1985) 及华盛顿州 (Morford *et al.*, 2005) 海域沉积物间隙水 Mo 浓度一致。900 以及 1117 站位显示, 间隙水 Mo 浓度随深度的增加, 呈现逐渐增加的趋势。619 站位, 在 10 cm 以下深度, 间隙水 Mo 浓度保持相对稳定。

长江口沉积物间隙水 U 含量皆 < 10 nmol/L, 略低于海水中平均 U 的含量 (14 nmol/L), 也低于华盛顿州 (Morford *et al.*, 2005)、Hokkaido Island (Nagao and Nakashima, 1992) 以及 Tampa Bay

(Swarzenski and Baskaran, 2007) 海域沉积物间隙水 U 含量。其剖面分布特征显示, 619 和 1117 站位间隙水 U 浓度在 0 ~ 10 cm, 随深度的增加浓度降低, 在 10 cm 以下深度含量保持相对稳定。900 站位间隙水 U 的分布规律与之相反, 在上部 (0 ~ 15 cm) 保持相对稳定, 在 15 cm 以下深度含量逐渐降低。

2.3 沉积物 Fe、Mn、U 剖面

长江口沉积物 Fe、Mn、U 剖面的分布规律前人已经做过研究 (张晓东等, 2005; 许淑梅等, 2007a, 2007b)。本研究仅对此次调查结果进行简单介绍。和前人的调查结果相比, 本次调查的 Fe、Mn、U 沉积物剖面分布特征、含量皆与前人一致, 其剖面分布特征见图 4。研究区沉积物类型为粘土质粉砂, 粉砂含量主要介于 70% ~ 80% 之间。沉积物中 Al 和 Ti 存在显著正相关 ($R^2 > 0.8$), 表明研究区沉积物类

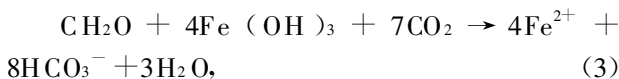
型主要为陆源碎屑,这与前人的研究结果是一致的(赵一阳等, 2002). 在沉积物剖面上 Fe 含量变化非常小. Fe、Mn、Al 相关分析表明三者之间存在显著正相关, 相关系数皆 > 0.85 . 与次表层沉积物相比, Mn 在表层沉积物呈现相对富集的趋势. 研究区 U 浓度与前人报道的结果一致(许淑梅等, 2007a, 2007b), 随深度的增加浓度逐渐增大. 这与间隙水中 U 随深度增加含量减小相一致, 即铀从间隙水中移出, 而在沉积物中富集. 铀与沉积物粒度之间不存在相关性, 表明粒度不是控制 U 分布的主要因素.

3 讨论

间隙水化学组分是早期成岩过程的敏感指示剂, 是固相—液相(沉积物—间隙水)相互作用、动态平衡的综合反映, 记录了沉积物体系中化学组分正在发生的变化及过程. 这不但涉及微观尺度(如过程、瞬时反应、机制)的探讨, 还涉及宏观尺度(如界面通量、循环)的研究, 因此沉积物间隙水是早期成岩过程研究的一个重要内容.

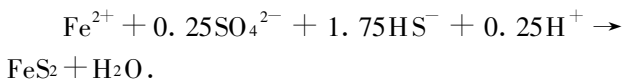
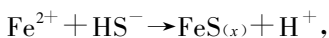
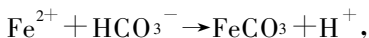
3.1 Fe、Mn 的早期成岩过程

3.1.1 Fe 的早期成岩过程 在海洋沉积物中, 铁的成岩过程与有机质及硫密切相关, 因此间隙水 Fe^{2+} 的分布特征也与上述 2 个因素有关. 铁氧化物作为沉积物有机质氧化的重要电子受体是从热动力学角度进行考虑的. 其参与有机质降解过程表示如下:



式(3)中 CH_2O 代表有机质, $Fe(OH)_3$ 代表铁氧化物.

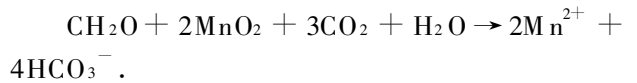
溶解产物 Fe^{2+} 不稳定, 易被氧化, 能快速与其他物质相结合并在沉积物中沉淀. 主要涉及如下反应:



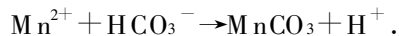
上述过程反映在间隙水剖面中, 即 Fe^{2+} 从间隙水中被移出, 含量降低. 在研究区表层 0~1 cm 处皆可以检测出间隙水 Fe^{2+} , 暗示研究区沉积物 O_2 渗透深度 < 1 cm. 3 个站位间隙水 Fe^{2+} 剖面存在 3 种不同的分布趋势, 暗示研究区铁的早期成岩过程非常复杂, 这可能与上述 3 个站位在不同时间进行取

样有关. 但是考虑 3 个采样站位在物源、沉积物类型、沉积物化学组分含量等因素存在一致的现象, 这一组剖面可能代表了长江口沉积物间隙水铁剖面的时空变化特征. 这种分布特征直接与上覆水体溶解氧含量有关. 当上覆水体溶解氧含量逐渐减小时, 沉积物环境还原性增强, 沉积物中铁氧化物直接参与有机质降解, 并在表层间隙水中产生较高的 Fe^{2+} 浓度. 随着深度增加, Fe^{2+} 与其他化学组分相结合(如 CO_3^{2-} 、 HS^-), 在沉积物中沉淀下来. 该过程的典型代表为 1117 站位.

3.1.2 Mn 的早期成岩过程 在充氧海洋环境中, 间隙水 Mn^{2+} 分布主要受自生锰氧化物的控制. 此类氧化物在一定的 pH 范围之内是不溶解的(如 7~8.5, 此范围与大多数海洋沉积物间隙水 pH 范围一致). 在缺氧或者无氧条件下, 锰氧化物很容易被还原并释放 Mn^{2+} 进入间隙水. 其参与有机质降解的反应可用如下化学反应式描述:



上述反应的结果是在沉积物—水界面存在极高的 Mn^{2+} 浓度梯度, 并向上扩散至氧化带. 当 Mn^{2+} 与 O_2 相遇, 再次被氧化并沉积在表层沉积物. 这也是为什么会在表层沉积物观测到高锰含量的一个重要原因. 相比于 Fe^{2+} , Mn^{2+} 的氧化过程相对缓慢. 当海洋环境为缺氧或者无氧条件时, 间隙水 Mn^{2+} 浓度一般随深度而增加. 但是由于受硫酸盐还原或者甲烷自生作用而产生的碳酸盐碱度的影响, 易形成锰碳酸盐相矿物沉淀. 其主要涉及如下反应:



根据前人的研究结果, 在缺氧沉积环境中由于受 Fe 的影响, Mn^{2+} 不易与硫化物相结合. 但是 Suess (1979) 曾报道在波罗的海沉积物中观测到 MnS 存在, 这可能与 Baltic 海异常高的间隙水锰浓度相关(高达数百 $\mu\text{mol/L}$). 因此推测研究区间隙水中低 Mn^{2+} 含量的原因应该与形成锰碳酸盐矿物有关.

3.2 U、Mo 的早期成岩过程

U、Mo 的地球化学行为与 Fe、Mn 存在巨大的差异, 在还原性沉积物中更易富集. 沉积物 U 的地球化学行为已经被广泛报道(Nagao and Nakashima, 1992; Martínez-Aguirre *et al.*, 1995; Aranson and Fletcher, 2003; Swarzenski and Baskaran, 2007; Knox *et al.*, 2008). 前人报道(Sarin and Church, 1994; Shaw *et al.*, 1995)显示, 间隙水 U 浓度要显著高于上覆水体 U 的浓度. 但是本次研究

表明, 表层间隙水与上覆水体之间不存在数量级的差别, 这可能与取样方式有关. 本次研究为插管取样, 在取样过程中已经极大地避免大气氧对样品的干扰. 但是铀(IV)能在非常短的时间内被 O₂ 氧化 (Cochran *et al.*, 1986), 导致释放的 U 扩散至上覆水体.

间隙水 U 浓度随深度的增加含量有逐渐减小的趋势, 但是在不同站位中其表现程度不同. 已有研究表明, 间隙水中 U 的移除过程主要与 Fe 相关 (Knox *et al.*, 2008). 图 5 显示间隙水 U 与 Fe 之间存在指数对应关系, 这在 619 站位表现尤其显著. 但是还反映出 Fe 并不是影响 U 唯一的因素. 这也可以从间隙水 Fe、U 剖面得到验证 (图 2, 3). 据前人报道, U 除受 Fe 影响之外, 还受 pH、腐殖质、有机质含量以及吸附—解吸过程的控制 (Nagao and Nakashima, 1992; Lenhart and Honeyman, 1999). 在本研究中, 并没有观测到 U 与 pH 之间存在显著的相关性. 由于缺乏腐殖质相关数据, 因此不能判断腐殖质与有机质是否与间隙水 U 的分布有关.

Mo 的行为与 U 相似, 在充氧海水中行为保守. Mo 从海水中移除的过程涉及很多机制, 包括吸附到颗粒有机质、与铁硫化物结合形成钼铁硫化物、被锰氧化物清除等. 对于间隙水中 Mo 移除的过程, 前人的报道显示, 间隙水 Mo 移除只有在近乎无氧条件 (Contreras *et al.*, 1978) 或者间隙水中出现较高的硫化物 (Zheng *et al.*, 2000) 浓度时才可以进行. 总之, 前人的研究结果显示, 在海洋环境中 Mo 的移除过程与 Fe、Mn、S 关系密切. 相关分析表明, Mo 与 Fe、Mn 之间不存在显著的相关性 ($R^2 < 0.1$), 表明

Fe、Mn 并不是 Mo 迁移的主要载体. Contreras *et al.* (1978) 认为间隙水中 Mo 主要与低分子有机质相结合, 并指出有机质降解可能是间隙水 Mo 的主要来源. Helz *et al.* (1996) 指出间隙水中 Mo 主要与腐殖质有关. 依据前人的研究结果, 推测 Mo 在长江口沉积物中可能的迁移过程: 沉积物—水界面接收来自水体中被清除的钼, 钼进入沉积物后, 伴随着有机质的降解, 钼以腐殖质为载体向下迁移, 随深度的增加浓度增大. 这与实际观测的间隙水 Mo 浓度随深增加浓度增大相一致.

3.3 吸附系数对间隙水 Fe、Mn 剖面的影响

由于沉积物物理性质、温度、pH、Eh 及盐度的差异导致吸附系数呈动态变化. 但是在本研究中假设 Fe²⁺、Mn²⁺ 都为线性吸附. 曾有报道指出 Mn²⁺ 吸附到四方硫铁矿上的量约是与其共同沉淀量的 9 倍 (Arakaki and Morse, 1993). 为此本研究选择不同的吸附系数 (K_s 分别为 0.1、1、5), 判断其对间隙水 Fe²⁺、Mn²⁺ 含量分布的影响, 结果见图 6. 从图 6 中可见, 吸附系数越大, 间隙水 Fe²⁺、Mn²⁺ 含量越小. 表层沉积物对吸附系数变化的敏感程度要高于底层沉积物, 这在 900 和 1117 站位间隙水 Mn²⁺ 剖面以及 1117 站位间隙水 Fe²⁺ 剖面表现最为显著. 这一方面表明吸附过程对于间隙水 Fe、Mn 的分布具有重要的影响, 另一方面也暗示吸附在矿物、颗粒有机质表面的 Fe、Mn 物质因有机质发生降解或矿物溶解而被重新释放进入间隙水. 图 6 还显示, Fe²⁺ 相对于 Mn²⁺ 对吸附系数变化更敏感. 以 900 站位为例, 在同等条件下 (同一深度、同一组吸附系数), 间隙水 Fe²⁺ 含量变化程度要显著高于 Mn²⁺ 的变化程度.

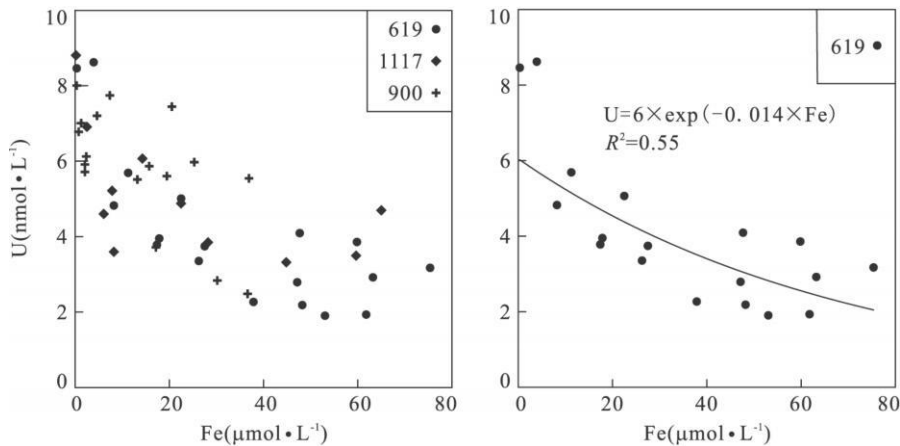


图 5 间隙水 Fe vs. U 相关性图解

Fig. 5 Correlation plot of Fe vs. U in interstitial water

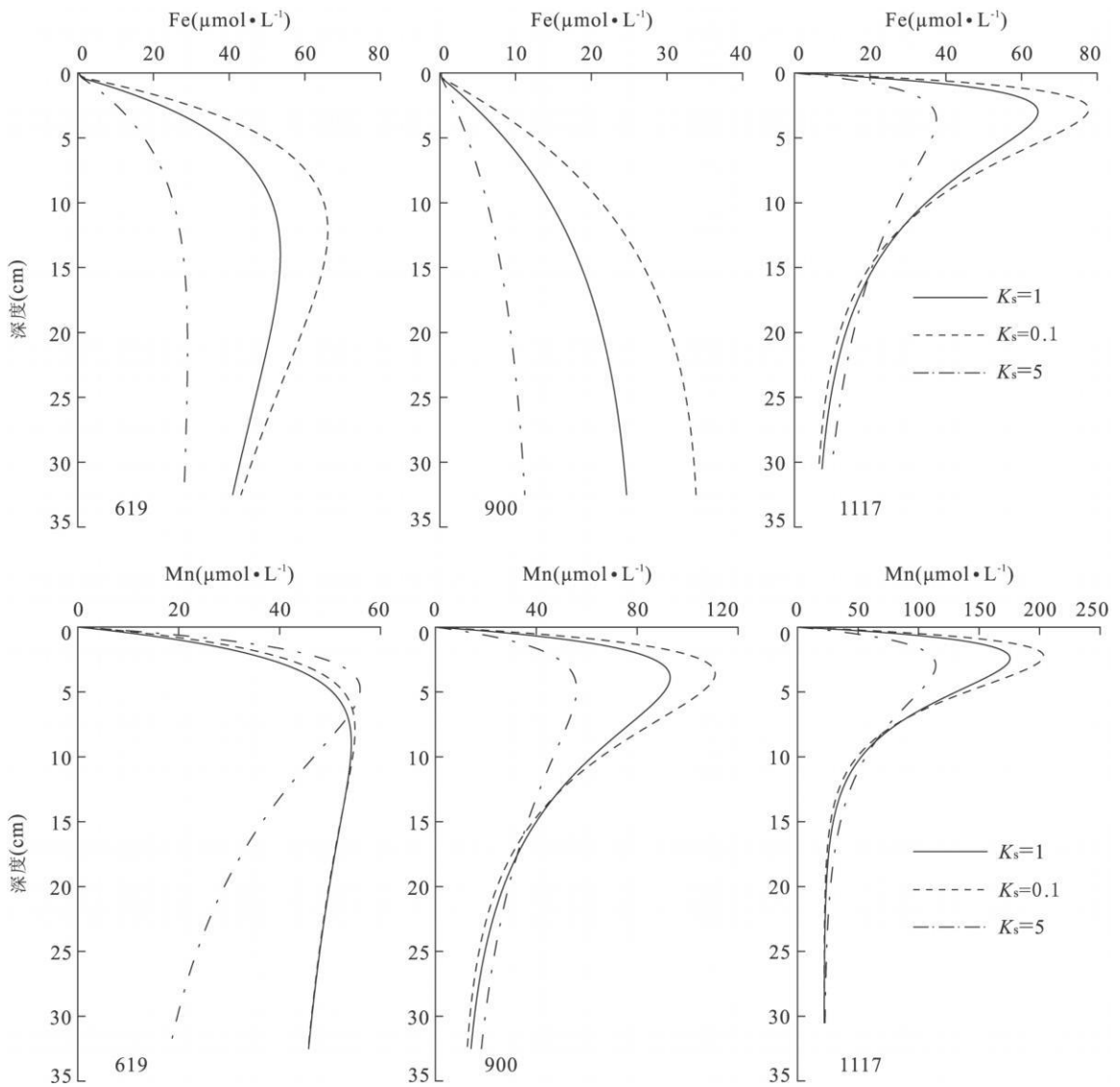


图 6 吸附系数对间隙水 Fe、Mn 剖面的影响

Fig. 6 Effect of adsorption coefficient on model determined depth distribution of Fe and Mn

3.4 沉积物—水界面通量

根据 Fick 定律对 Fe、Mn、U 及 Mo 的扩散通量进行了估算, 结果见表 4. 计算公式如下:

$$J_{s,i} = -\varphi D_{s,i} (\partial C_i / \partial Z), \quad (4)$$

式(4)中, $J_{s,i}$ 是扩散通量 ($g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) (向上为正); $\partial C_i / \partial Z$ 是浓度梯度; φ 是表层沉积物 0~1 cm 的孔隙度 (0.67); $D_{s,i}$ 是分子在沉积物中的扩散系数, 计算公式如下 (Boudreau, 1996): $D_{s,i} = D_{w,i} / [1 - \ln(\varphi^2)]$; 式中 $D_{w,i}$ 是分子在海水中的扩散系数. 浓度梯度由上覆水与 0~1 cm 处的线性插值获得.

表 4 显示长江河口 Fe、Mn、U 及 Mo 的扩散通量分别介于 $3 \sim 10.5 \mu mol \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ 、 $35.7 \sim 439.5 \mu mol \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ 、 $-2.3 \sim 0.2 nmol \cdot$

$(m^2 \cdot d)^{-1}$ 及 $-36 \sim 94.6 nmol \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ 之间. 与其他区域相比, 铁扩散通量介于 Mexican 陆架之间、小于 Gotland Deep 海域; 锰扩散通量最大值显著高于上述 2 个区域; 与 Hingham Bay、Laurentian Trough、Barbara Basin 相比, U、Mo 通量显著偏低. Morford *et al.* (2005) 认为近岸海域沉积物是 U、Mo 重要的汇. 该结论是基于一种特殊的沉积环境 (高沉积速率、低底层水 O_2 含量、高有机质氧化速率) 得出. 本次观测数据并不支持这一观点. 这可能与研究区低有机碳含量及底层水 O_2 存在季节性波动有关. 长江河口高锰通量的原因解释如下: 在近岸海域, 受有机质输入、底层水溶解氧含量呈现季节性变化的影响, 导致间隙水 Mn^{2+} 频繁出现在氧化带, 甚至逃逸至上覆水体, 这在前人的报道中也曾涉及

表 4 长江河口及其他区域 Fe、Mn、U 及 Mo 的扩散通量

Table 4 Diffusion fluxes of Fe, Mn, U and Mo in Yangtze estuary and other areas

站位	Fe ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	U ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	Mo ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	文献
619	10.5	35.7	0.2	94.6	本研究
900	3.0	155.3	-1.2	20.8	本研究
1117	6.8	439.5	-2.3	-36.0	本研究
Mexican continental shelf	3.0~86.0	8.7~69.9			a
Gotland deep	184.3	6.4			b
Hingham bay			30~826	90~2477	c
Laurentian trough			21~571	123~3377	d
Barbara basin			52~1426	356~9757	e

注: a. 引自文献 Sawlan and Murray, 1983; b. 引自文献 Bruggmann *et al.*, 1998; c. 引自文献 Morford *et al.*, 2007; d. 引自文献 Sundby *et al.*, 2004; e. 引自文献 Zheng *et al.*, 2002.

表 5 长江口沉积物自生铀浓度

Table 5 Authigenic uranium concentrations in Yangtze estuary sediments

站位	深度(cm)	U 自生($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	U 自生: U 总(%)	站位	深度(cm)	U 自生($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	U 自生: U 总(%)
619	17~18	4.16	38	1117	0~1	1.60	20
	20~21	5.17	43		2~3	5.31	44
	23~24	8.11	54		4~5	6.41	49
	29~30	2.93	29		6~7	107	59
900	12~13	1.35	17	8~9	11.36	63	
	14~15	1.92	21	10~11	12.38	65	
	17~18	8.90	56	13~14	14.76	67	
	20~21	1.69	19	16~17	7.34	52	
	23~24	52	06	19~20	180	60	
	26~27	2.66	27	22~23	4.89	41	
	29~30	76	10	24~25	15.89	69	
	32~33	4.07	37	30~31	11.87	62	

(Sundby *et al.*, 1986).

3.5 沉积物中自生 U 的累积

研究区沉积物 U 含量介于 2~23 $\mu\text{g}/\text{g}$ 之间, 平均值介于 6.5~16.3 $\mu\text{g}/\text{g}$ 之间, 高于上地壳 (2.5 $\mu\text{g}/\text{g}$) (Wedepohl, 1995) 和平均页岩 (3.7 $\mu\text{g}/\text{g}$). U/Al 沉积物剖面显示, U 随深度的增加, 含量呈现逐渐增加的趋势, 这在 619 及 1117 站位尤为显著. 这可能暗示研究区存在自生铀组分. 前人对长江口邻近海域自生黄铁矿的研究显示, 自生黄铁矿含量非常低, 并认为引起此现象的重要原因是陆源物质不富含转化单硫铁矿物的细菌 (鲍根德等, 1984). 为此很有必要对河口区是否存在其他自生矿物进行探讨. 在这里假设研究区沉积物中总铀仅来源于两部分: 碎屑源及自生源. 而在实际情况中其还存在其他来源, 如大气尘降与地下水输入等. 据此对研究区可能存在的自生铀组分按如下公式进行了粗略估算:

$$M_{\text{自生}} = M_{\text{总}} - Al_{\text{总}} \times M_{\text{碎屑}} / Al_{\text{碎屑}}, \quad (5)$$

式(5)中 M 代表氧化还原敏感元素, $M_{\text{总}}$ 、 $Al_{\text{总}}$ 分别代表沉积物 Fe、Mn、U 及 Al 的丰度; $M_{\text{碎屑}}$ 、 $Al_{\text{碎屑}}$ 分别代表长江河流颗粒物质的平均含量. Fe、Mn、Al 及 U 在长江河流颗粒物中的平均含量分别为 5%、0.11%、8.6% 以及 4 $\mu\text{g}/\text{g}$ (Koshikawa *et al.*, 2007). 计算结果显示, 在浅表层沉积物中 (40 cm 以上) 不存在自生 Fe、Mn 组分, 但是存在自生铀组分. 自生铀组分含量计算结果见表 5.

表 5 显示, 自生铀组分约占总铀的 6%~67%. 但是在 619、900 及 1117 站位中, 自生铀组分出现的深度及沉积物中自生铀含量都存在较大差异. 自生铀剖面显示自生铀主要出现在间隙水 Fe 峰值以下深度.

4 结论

(1) 间隙水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 剖面显示, 在早期成岩过程中存在剧烈的 Fe、Mn 被还原的现象, Mn 比 Fe

优先参与有机质降解. 早期成岩过程是控制间隙水 Fe、Mn 分布的主要因素.

(2) 间隙水 Mn^{2+} 剖面的模拟结果与观测结果吻合较好, 但是间隙水 Fe^{2+} 的模拟结果与观测结果吻合程度一般. 这与 Fe^{2+} 对 Eh 的变化十分敏感有关.

(3) 吸附系数对间隙水 Fe、Mn 的分布具有重要的影响. 吸附系数越大, 沉积物间隙水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 含量越小. Mn^{2+} 对吸附系数变化的敏感性弱于 Fe^{2+} .

(4) 间隙水 U 剖面显示 U 主要受 Fe 的控制, 但是其他因素对 U 的分布也存在影响. 研究区存在自生铀组分, 自生铀组分约占总铀的 6%~67%.

(5) 间隙水 Mo 剖面显示 Mo 随深度的增加浓度呈现逐渐增加的趋势, 铁、锰氧化物与 Mo 不存在显著的相关性. 影响 Mo 分布的主要因素可能为间隙水中溶解有机质.

References

- Allen, R. C., Hall, P. O. J., Rude, P. D., et al., 1998. Biogeochemical heterogeneity and suboxic diagenesis in hemipelagic sediments of the Panama basin. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 45 (1): 133—165. doi: 10.1016/S0967-0637(97)00049-6
- Arakaki, T., Morse, J. W., 1993. Coprecipitation and adsorption of Mn(II) with mackinawite (FeS) under conditions similar to those found in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(1): 9—14. doi: 10.1016/0016-7037(93)90463-7
- Arnason, J. G., Fletcher, B. A., 2003. A 40 year record of Cd, Hg, Pb and U deposition in sediments of Patroon Reservoir, Albany County, NY, U. S. A. *Environmental Pollution*, 123(3): 383—391. doi: 10.1016/S0269-7491(03)00015-0
- Bao, G. D., Huang, D. P., Wang, Y. F., 1984. The origin of authigenic pyrite in surface sediments at the Changjiang River mouth and near the shore. *Acta Mineralogica Sinica*, 4(2): 167—172 (in Chinese with English abstract).
- Berg, P., Petersen, N. R., Rysgaard, S., 1998. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnology and Oceanography*, 43 (7): 1500—1510.
- Boudreau, B. P., 1994. Is burial velocity a master parameter for bioturbation? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (4): 1243—1249. doi: 10.1016/0016-7037(94)90378-6
- Boudreau, B. P., 1996. A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. *Computers & Geosciences*, 22(5): 479—496. doi: 10.1016/0098-3004(95)00115-8
- Boudreau, B. P., 1997. Diagenetic models and their implementation; modelling transport and reactions in aquatic sediments. Springer, Berlin.
- Brugmann, L., Hallberg, R., Larsson, C., et al., 1998. Trace metal speciation in sea and pore water of the Gotland deep, Baltic Sea, 1994. *Applied Geochemistry*, 13(3): 359—368. doi: 10.1016/S0883-2927(97)00105-4
- Brumsack, H. J., Gieskes, M., 1983. Interstitial water trace-metal chemistry of laminated sediments from the gulf of California, Mexico. *Marine Chemistry*, 14(1): 89—106. doi: 10.1016/0304-4203(83)90072-5
- Canavan, R. W., Van Cappellen, P., Zwolsman, J. J. G., et al., 2007. Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment; field results and diagenetic modeling. *Science of The Total Environment*, 381(1-3): 263—279. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.04.001
- Cochran, J. K., Carey, A. E., Sholkovitz, E. R., et al., 1986. The geochemistry of uranium and thorium in coastal marine sediments and sediment pore waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(5): 663—680. doi: 10.1016/0016-7037(86)90344-3
- Contreras, R., Fogg, T. R., Chastain, N. D., et al., 1978. Molybdenum in the pore waters of anoxic marine sediments by electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Marine Chemistry*, 6(4): 365—373. doi: 10.1016/0304-4203(78)90017-8
- Fernandes, H. M., 1997. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment; the role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments. *Environmental Pollution*, 97(3): 317—325. doi: 10.1016/S0269-7491(97)00004-3
- Gao, Y., Leermakers, M., Elskens, M., et al., 2007. High resolution profiles of thallium, manganese and iron assessed by DET and DGT techniques in riverine sediment pore waters. *The Science of the Total Environment*, 373 (2-3): 526—533. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.11.047
- Haese, R. R., Schramm, J., Rutgers, M. M., et al., 2000. A comparative study of iron and manganese diagenesis in continental slope and deep sea basin sediments off Uruguay (SW Atlantic). *International Journal of Earth Sciences*, 88(4): 619—629. doi: 10.1007/s005310050292
- Helz, G. R., Miller, C. V., Charnock, J. M., et al., 1996.

- Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (19): 3631—3642. doi: 10.1016/0016-7037(96)00195-0
- Knox, A. S., Brigmon, R. L., Kaplan, D. I., et al., 2008. Interactions among phosphate amendments, microbes and uranium mobility in contaminated sediments. *The Science of The Total Environment*, 395(2—3): 63—71. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.01.061
- Koshikawa, M. K., Takamatsu, T., Takada, J., et al., 2007. Distributions of dissolved and particulate elements in the Yangtze estuary in 1997—2002: background data before the closure of the Three Gorges dam. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 71(1—2): 26—36. doi: 10.1016/j.ecss.2006.08.010
- Lenhart, J. J., Honeyman, B. D., 1999. Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19—20): 2891—2901. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00269-0
- Liu, J. G., Li, A. C., Xu, Z. K., et al., 2007. Manganese Abnormality in Holocene sediments of the Bohai Sea. *Journal of China University of Geosciences*, 18(2): 135—141. doi: 10.1016/S1002-0705(07)60027-2
- Malcolm, S. J., 1985. Early diagenesis of molybdenum in estuarine sediments. *Marine Chemistry*, 16(3): 213—225. doi: 10.1016/0304-4203(85)90062-3
- Martínez-Aguirre, A., García-León, M., Ivanovich, M., 1995. U and Th speciation in river sediments. *The Science of the Total Environment*, 173—174: 203—209. doi: 10.1016/0048-9697(95)04759-X
- Morford, J. L., Emerson, S. R., Breckel, E. J., et al., 2005. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(21): 5021—5032. doi: 10.1016/j.gca.2005.05.015
- Morford, J. L., Martin, W. R., Kalnejais, L. H., et al., 2007. Insights on geochemical cycling of U, Re and Mo from seasonal sampling in Boston Harbor, Massachusetts, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4): 895—917. doi: 10.1016/j.gca.2006.10.016
- Morse, J. W., Eldridge, P. M., 2007. A non-steady state diagenetic model for changes in sediment biogeochemistry in response to seasonally hypoxic/anoxic conditions in the “dead zone” of the Louisiana shelf. *Marine Chemistry*, 106(1—2): 239—255. doi: 10.1016/j.marchem.2006.02.003
- Nagao, S., Nakashima, S., 1992. Possible complexation of uranium with dissolved humic substances in pore water of marine sediments. *The Science of The Total Environment*, 117—118: 439—447. doi: 10.1016/0048-9697(92)90109-6
- Roychoudhury, A. N., 2007. Spatial and seasonal variations in depth profile of trace metals in saltmarsh sediments from Sapelo Island, Georgia, USA. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 72(4): 675—689. doi: 10.1016/j.ecss.2006.12.003
- Sarin, M. M., Church, T. M., 1994. Behaviour of uranium during mixing in the Delaware and Chesapeake estuaries. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 39(6): 619—631. doi: 10.1016/S0272-7714(06)80013-2
- Sawlan, J. J., Murray, J. W., 1983. Trace metal remobilization in the interstitial waters of red clay and hemipelagic marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 64(2): 213—230. doi: 10.1016/0012-821X(83)90205-4
- Shaw, T. J., Gieskes, J. M., Jahnke, R. J., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(5): 1233—1246. doi: 10.1016/0016-7037(90)90149-F
- Shaw, T. J., Sholkovitz, E. R., Klinkhammer, G., 1995. Redox dynamics in the Chesapeake Bay: the effect of the sediment/water uranium exchange. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(14): 2985—2993. doi: 10.1016/0016-7037(94)90173-2
- Slomp, C. P., Malschaert, J. F. P., Raaphorst, W. V., 1997. Iron and manganese cycling in different sedimentary environments on the North Sea continental margin. *Continental Shelf Research*, 17(9): 1083—1117. doi: 10.1016/S0278-4343(97)00005-8
- Soetaert, K., Herman, P. M. J., Middelburg, J. J., 1996. A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(6): 1473—1488. doi: 10.1016/0016-7037(96)00013-0
- Song, J. M., Li, P. C., 1996. Iron and manganese in interstitial waters and sediment environments of Nansha Islands South China Sea. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 16(3): 294—301 (in Chinese with English abstract).
- Suess, E., 1979. Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(3): 339—352. doi: 10.1016/0016-7037(79)90199-6
- Sundby, B., Anderson, L. G., Hall Per, O. J., et al., 1986. The effect of oxygen on release and uptake of cobalt,

- manganese, iron and phosphate at the sediment-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(6): 1281–1288. doi: 10.1016/0016-7037(86)90411-4
- Sundby, B., Martinez P., Gobeil C., 2004. Comparative geochemistry of cadmium, rhenium, uranium, and molybdenum in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(11): 2485–2493. doi: 10.1016/j.gca. 2003.08.011
- Swarzenski, P. W., Baskaran, M., 2007. Uranium distribution in the coastal waters and pore waters of Tampa Bay, Florida. *Marine Chemistry*, 104(1–2): 43–57. doi: 10.1016/j.marchem. 2006.05.002
- Wang X. Q., Zheng L. P., Sun W. M., 2004. The distribution characteristics of heavy metal elements in the pore water of sediment, Dianshan lake. *China Environmental Science*, 24(4): 400–404 (in Chinese with English abstract).
- Wedepohl, K. H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217–1232. doi: 10.1016/0016-7037(95)00038-2
- Xu S. M., Zhai S. K., Zhang A. B., et al., 2007a. Redox environment effect on the redox sensitive elements in surface sediments from the Yangtze estuary hypoxia zone. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 27(3): 1–8 (in Chinese with English abstract).
- Xu S. M., Zhai S. K., Zhang A. B., et al., 2007b. Distribution and environment significance of redox sensitive trace elements of the Changjiang estuary hypoxia zone and its contiguous sea area. *Acta Sedimentologica Sinica*, 25(5): 759–766 (in Chinese with English abstract).
- Yang Z. S., Chen, X. H., 2007. Centurial high resolution records of sediment grain-size variation in the mud area off the Changjiang (Yangtze River) estuary and its influential factors. *Quaternary Sciences*, 27(5): 690–699 (in Chinese with English abstract).
- Ye S. Y., Wu Q., Zhong S. J., et al., 2006. Pyritization of trace elements in sediments of the Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 31(2): 175–181 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Y. Y., Yan M. C., Li A. C., et al., 2002. Geochemistry of muds along the coast of China and their significance. *Geology in China*, 29(2): 181–185 (in Chinese with English abstract).
- Zhang X. D., Zhai S. K., Xu S. M., et al., 2005. The “Grain Size Effect” of redox sensitive elements in the sediments in the hypoxia zone of the Changjiang estuary. *Periodical of Ocean University of China*, 35(5): 868–874 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Y., Anderson R. F., Van Geen A., et al., 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24): 4165–4178. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00495-6
- Zheng Y., Anderson R. F., Van Geen A., et al., 2002. Preservation of particulate non-lithogenic uranium in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17): 3085–3092. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00632-9

附中文参考文献

- 鲍根德, 黄德佩, 汪依凡, 1984. 长江口邻近陆架表层沉积物中自生黄铁矿的成因探讨. *矿物学报*, 4(2): 167–172.
- 宋金明, 李鹏程, 1996. 南沙群岛海域沉积物环境与间隙水中的铁锰. *环境科学学报*, 16(3): 294–301.
- 王小庆, 郑乐平, 孙为民, 2004. 淀山湖沉积物孔隙水中重金属元素分布特征. *中国环境科学*, 24(4): 400–404.
- 许淑梅, 翟世奎, 张爱滨, 等, 2007a. 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*, 27(3): 1–8.
- 许淑梅, 翟世奎, 张爱滨, 等, 2007b. 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. *沉积学报*, 25(5): 759–766.
- 杨作升, 陈晓辉, 2007. 百年来长江口泥质区高分辨率沉积粒度变化及影响因素探讨. *第四纪研究*, 27(5): 690–699.
- 叶思源, 武强, 钟少军, 等, 2006. 青岛胶州湾沉积物痕量元素黄铁矿化程度及其剖面类型. *地球科学——中国地质大学学报*, 31(2): 175–181.
- 赵一阳, 鄢明才, 李安春, 等, 2002. 中国近海沿岸泥的地球化学特征及其指示意义. *中国地质*, 29(2): 181–185.
- 张晓东, 翟世奎, 许淑梅, 等, 2005. 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”. *中国海洋大学学报*, 35(5): 868–874.