

https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.562



西太平洋深水盆地海水及孔隙水的 微量元素地球化学特征

邓义楠^{1,2}, 任江波^{1,2}, 郭庆军^{3*}, 王海峰^{1,2}, 于哲^{1,2}, 刘晨晖⁴

1. 自然资源部海底矿产资源重点实验室, 广东广州 510075
2. 广州海洋地质调查局, 广东广州 510075
3. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101
4. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 地球科学与工程学院, 江苏南京 210008

摘要: 关于西太平洋海山区深水盆地海水和孔隙水的地球化学特征, 及其对该海域多金属结核生成的影响的研究至今仍比较缺乏. 对西太平洋海山区的深海盆地进行海水和孔隙水的系统采样, 分析了海水的化学特征以及海水和孔隙水的微量元素特征. 结果显示: 海水的DO和pH随水深增加呈逐渐下降再上升的趋势, 而 SiO_3^{2-} 、 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 的变化特征与其相反; 微量元素在海水中的变化特征与上述营养盐相似, 海水—沉积物界面表现出溶解态微量元素含量的极大富集, 而在3~5 cm处的微弱上升可能与自生物质分解有关. 以上表明大洋底层海水金属元素的富集与生物作用相关, 是导致普遍氧化的表层沉积物之上多金属结核富集的主控因素; 相对于其他海域, 研究区域碎屑物质溶解产生的Sc、Cr、Ni、Pb以及大量的Cu、Co等金属元素可能对结核的生长起到重要的促进作用.

关键词: 微量元素; 地球化学; 海水; 孔隙水; 元素迁移; 多金属结核; 西太平洋.

中图分类号: P595

文章编号: 1000-2383(2019)09-3101-14

收稿日期: 2017-02-09

Trace Elements Geochemistry Characteristics of Seawater and Porewater in Deep-Water Basin, Western Pacific

Deng Yinan^{1,2}, Ren Jiangbo^{1,2}, Guo Qingjun^{3*}, Wang Haifeng^{1,2}, Yu Zhe^{1,2}, Liu Chenhui⁴

1. Key Laboratory of Marine Mineral Resources of Ministry of Natural Resources, Guangzhou 510075, China
2. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China
3. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China
4. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210008, China

Abstract: The geochemical characteristics of seawater and porewater in the deep-water basin of western Pacific and its impact on the formation of polymetallic nodules in the sea are still lacking. Seawater and porewater samples were systematically collected in western Pacific. We analyzed the hydro-chemical characteristics in seawater and trace elements in seawater and porewater. The

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 41803026, 41702096); 国际海域资源调查与开发“十三五”课题 (Nos. DY135-C1-1-04, DY135-R2-1-05); 中国地质调查局项目 (No. DD20190629); 国土资源部海底矿产资源重点实验室项目 (No. KLMMR-2015-A-03); 国家杰出青年基金项目 (No. 41625006).

作者简介: 邓义楠 (1987-), 男, 工程师, 主要从事海洋地球化学研究. ORCID: 0000-0003-4061-9767. E-mail: dengyinan@126.com

***通讯作者:** 郭庆军, E-mail: guoqj@igsnr.ac.cn

引用格式: 邓义楠, 任江波, 郭庆军, 等, 2019. 西太平洋深水盆地海水及孔隙水的微量元素地球化学特征. 地球科学, 44(9):3101-3114.

results indicate that DO and pH values show a decrease followed by a rise with depth, whereas SiO_3^{2-} , NO_3^- and PO_4^{3-} values exhibit the reverse change trend. The variations of trace elements in seawater show a same trend with nutrient values. Trace metals in porewater are enriched in seawater-sediment interface, and then this concentration increases by degradation of authigenic material located in 3–5 cm in surface sediment. We suggest that relatively high concentration of trace metals in bottom seawater was derived from biological process, and it led to enrichment of polymetallic nodule on extensive oxic surface sediment. Compared to other areas, metal elements (Sc, Cr, Ni, Pb, especially Cu and Co) which were dissolved from detrital component, might play a key role in nodule growth in western Pacific.

Key words: trace element; geochemistry; seawater; porewater; migration of trace elements; polymetallic nodule; western Pacific.

地壳中含量小于 0.1% 的元素即称为微量元素,分析这些元素的地球化学特征对氧化还原环境 (Calvert and Pedersen, 1993; Crusius *et al.*, 1996; Dean *et al.*, 1997; Morford and Emerson, 1999; Morford *et al.*, 2001; Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006; Pi *et al.*, 2013; 向雷等, 2015)、生物地球化学过程 (Gaillard *et al.*, 1986; Hammond *et al.*, 1996) 和矿床成因分析 (Wegorzewski and Kuhn, 2014; 邓义楠等, 2015; Chen *et al.*, 2016; 毕诗健等, 2016; Guo *et al.*, 2016) 等方面的研究具有显著意义. 海水和沉积物作为海洋溶解和非溶解物质的载体,其微量元素特征已经得到了广泛的关注 (Yarincik *et al.*, 2000; Morford *et al.*, 2001; Charette and Sholkovitz, 2006; 李乐等, 2015). 然而,孔隙水作为联系海水和沉积物的介质以及元素在固相-液相相互运移的场所,其地球化学特征,尤其是微量元素在海水-沉积物界面的迁移模式仍具有较大争议 (Graybeal and Heath, 1984; Gaillard *et al.*, 1986). 虽然孔隙水微量元素地球化学特征分析在湖泊 (Zhang *et al.*, 1995)、河流 (Charette and Sholkovitz, 2006)、近海 (Gaillard *et al.*, 1986; Morford *et al.*, 2007) 和盆地相 (Al *et al.*, 2015) 的氧化还原环境和早期成岩作用的研究中已得到了广泛应用,但关于开阔大洋氧化沉积物孔隙水的地球化学特征的报道仅集中在中-东太平洋 (Klinkhammer, 1980; Klinkhammer *et al.*, 1982), 西太平洋海水和孔隙水的微量元素地球化学特征分析有待进一步深化.

Machida *et al.* (2016) 在西太平洋海山区的深海盆地中发现了大规模的多金属结核沉积. 因为富含 Fe、Mn、Ni、Cu、和 Co 等微量元素,结核作为重要的深海资源一直备受关注 (陈建林等, 1999; Han *et al.*, 2003; Wegorzewski and Kuhn, 2014). 张富元等 (2001) 认为,多金属结核主要凭借吸附底层海水和孔隙水中的金属元素发生成矿作用; 并且孔隙水中

的微量元素是成岩型结核的重要来源 (Marchig *et al.*, 2001). 然而,关于西太平洋海山区深水盆地海水和孔隙水的地球化学特征,及其对该海域多金属结核生成的影响的研究至今仍比较缺乏. 本文对西太平洋海山区深水海盆进行了海水及其孔隙水的高分辨率采样,分析其水化学和微量元素地球化学特征,并探讨了微量元素对多金属结核形成的影响.

1 地质背景

研究区位于西太平洋海山区,由麦哲伦海山区、马尔库斯-威克海山区、马绍尔海山区等组成,海山周围分布深水海盆 (图 1). 西太平洋海山区初始形成于白垩纪 (130~90 Ma), 位于现今南太平洋法属波利尼西亚群岛处 (赵俐红等, 2010), 随后海山受板块应力作用向西北移动至现今西太平洋, 在该过程中经历了垂向下沉并叠加了后期的构造运动. 该海域的海山发育板内火山热点, 平顶山上的火山基质为玄武岩和火山碎屑岩, 基底之上发育碳酸盐岩和富钴结壳沉积 (章伟艳等, 2009). 海山区之间的深水海盆水深 5 000~6 500 m, 呈南东向展布. 浅层沉积物多为晚白垩世至上新世的褐色沸石质远洋粘土, 厚度为 0~40 m. 已发现的多金属结核大规模分布于马尔库斯海山附近的深海区域 (Machida *et al.*, 2016).

2 样品与分析方法

2015 年广州海洋地质调查局“海洋六号”船对研究区开展了 1 个箱式站位取样 (BC1) 和 1 个站位的温盐深测量和海水取样 (CTD, 图 1). 箱式站位水深 5 322 m, 共取到沉积物厚 32 cm, 分两层. 0~8 cm: 为含砂粘土, 含有少量砾石, 粒径以 1~2 cm 为主, 最大粒度达到 4 cm; 表层沉积物含水率高, 具有弱流动性, 表层以下含水率降低, 手搓有颗粒感, 弱粘性. 8~32 cm: 为深海粘土, 黄褐色, 较粘手, 颗

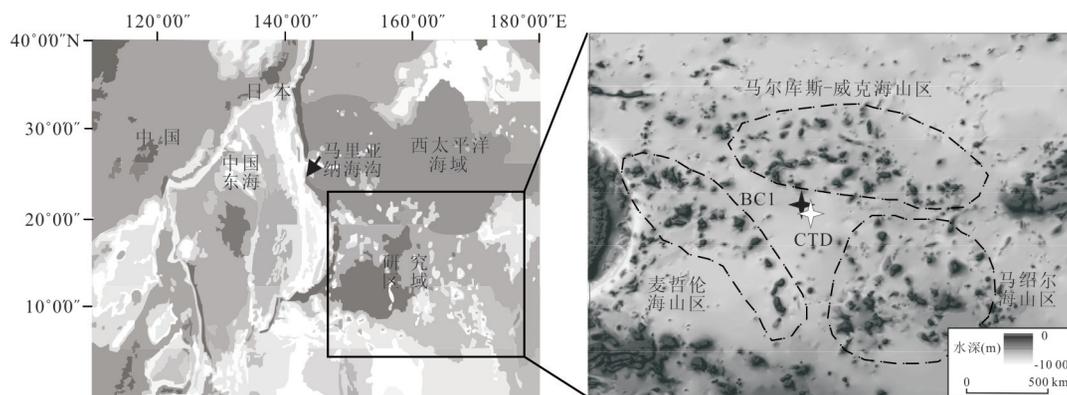


图1 西太平洋海山区研究区位置

Fig. 1 Location of the study area in the seamount region, western Pacific

粒感明显降低.

CTD 站位与箱式站位邻近, 采样深度 5 663 m (离底 50 m), 采用 SBE 917 Plus CTD 采水器对其全水柱进行了海水取样, 每一层位收集海水约 5 L.

海水现场采集之后, 取 500 mL 保存以便室内分析. 剩余样品立即进行溶解氧、pH 和营养盐的分析. pH 值使用奥立龙 868 型 pH 计直接测定. 溶解氧采用碘量法, 硅酸盐、磷酸盐、铵盐、硝酸盐和亚硝酸盐的测定采用分光光度法, 方法依据国家 GB/T 12763.4—2007 标准, 分析过程中使用国家一级标准溶液制定标准曲线, 并进行分析质量控制, 标准溶液和样品同批测定, 保证了分析数据的可靠性和准确性.

沉积物孔隙水样品采集选用真空抽滤法. 使用荷兰 Rhizosphere Research Product 公司 RHIZON CSS 取样器, 由取样头和注射器相连组成真空负压以抽取样品. 取样头长 5 cm, 直径 2.5 mm, 具滤膜, 平均孔径为 0.15 μm . 孔隙水样品转入经超纯水反复清洗的试管内密封保存.

海水和孔隙水微量元素分析过程如下: 准确量取一定量样品, 加 0.5 mL 20 mg/L 的 Ga 标准溶液, 充分混合; 采用 2 mL NaOH 调节 pH 至 9.0, 充分摇匀, 过夜静置至产生白色絮状沉淀; 样品放置于离心机, 转速 3 000 r/min, 离心 5 min 之后取沉淀物, 并用高纯水湿润; 用 5% 的 HNO_3 溶解, 并将其转移至 5 mL 离心管内, 准确定容到 4 mL. 采用 Thermofisher 公司 ICP-Q 型 ICP-MS 测定微量元素. 海水分析工作在国家海洋局第三海洋研究所完成, 孔隙水分析工作由青岛斯八达分析测试有限公司完成, 分析精度优于 5%, 实验中对实际海水样品进行加标回收实

验, 回收率的范围为 93%~137%.

3 分析结果

海水和孔隙水样品分析结果见附表 1、附表 2 和附表 3. 海水溶解氧 (Dissolve Oxygen, DO) 含量范围为 2.49~6.16 mg/L. 表层 DO 一般处于过饱和状态, 随着深度增加含量迅速降低, 600~1 000 m 深度为最低值, 深水 DO 含量逐渐增加至底层达最高值 (图 2); 海水中 pH 值在 7.55~8.02 之间, 变化趋势与溶解氧类似, 表层 pH 平均值为 8.00 (± 0.011 , $n=5$), 之后下降至 600 m 处为最低值, 剖面以下开始逐渐回升并趋于稳定 (图 2); 与海洋生物生长密切相关的硅酸盐 (SiO_3^{2-})、硝酸盐 (NO_3^-) 和磷酸盐 (PO_4^{3-}) 含量范围分别为 0~160 μm 、0.091~48.1 μm 和 0.043~2.91 μm , 在海水中具有相似的变化趋势. 表层海水浓度很低, 随着深度增加含量迅速升高, 在 600~1 000 m 处达高值, 之后浓度逐渐趋于稳定 (图 2); 研究区内铵盐 (NH_4^+) 含量很低 (0~0.29 μm), 在 300 m 处为最低值. 亚硝酸盐 (NO_2^-) 具极低的浓度, 部分样品低于检测限, 600~1 000 m 处出现最高值 (0.12 μm , 图 2).

海水表层的微量元素含量普遍较低, 浓度随深度的增加而逐渐增强, 至深层海水趋于稳定 (图 3), 总体上平均浓度大小顺序为 $\text{V} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Sc} > \text{Co}$. 孔隙水的微量元素特征与海水存在较大差异, 在海水—沉积物界面大部分微量元素出现极高值 (图 3), 随剖面深度增加含量逐渐下降. 总体上微量元素平均含量大小顺序为 $\text{Zn} > \text{Mn} > \text{Al} > \text{V} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Sc}$. 孔隙水微量元素的均值普遍高于海水, 而 V、Cr 和 Pb 的含量在海水中相对较高 (附表 2 和附表 3). 与浅海海域孔隙水的微量元素相比, 样品 Mn 离子

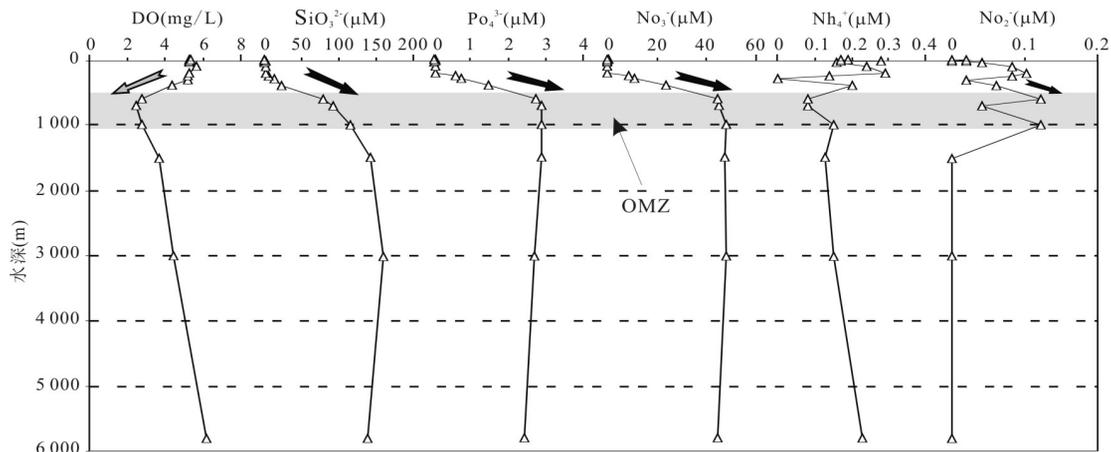


图2 海水水化学特征变化情况

Fig. 2 Variations of hydro-chemical characteristics of seawater

单位中M为mol/L

浓度的最大值(73.4×10^{-9})远小于近海次氧化环境中的Mn离子含量(约 $1\ 100 \times 10^{-9}$; Morford *et al.*, 2007). 而多金属结核普遍发育的CC区(克拉里昂-克里帕顿断裂之间的区域)孔隙水中Mn含量的最大值仅为 0.092×10^{-9} (Klinkhammer *et al.*, 1982), 其相应的Ni、Cd和Cu浓度的最大值分别为西太平洋站位的0.40、0.45和0.48倍. 东太平洋未发育多金属结核的海域孔隙水的微量元素含量与西太平洋相似, 但多数金属离子浓度没有明显下降的趋势, 在海水-沉积物界面也未出现极值(Klinkhammer *et al.*, 1982; 张丽洁等, 1994).

4 讨论

4.1 海水化学特征

溶解氧、N、P、Si和pH在海洋的生物活动中起着至关重要的作用(Giblin *et al.*, 2010). 研究区域DO呈明显层化分布(图2), 高值出现在上层和底层. 上层海水DO的最高值在真光层的100 m水深区域, 含量可达5.63 mg/L. 之后浓度呈逐渐下降的趋势, 在600~1 000 m水深区域为最低值(2.49~2.82 mg/L), 是研究区的最低含氧带(Oxygen Minimum Zone, OMZ). 海水中溶解氧的来源主要为大气(Hamme and Emerson, 2006). 由于海洋表面与大气紧密接触, 大气中的氧通过水-气界面的交换进入海洋表层, 之后通过扩散作用将表层富含的溶解氧带到上层水体. 研究区海水混合层中溶解氧的浓度比较均匀, 取决于大气中氧气在海水中的溶解度. 海水溶解氧的另外一个重要来源为海洋生物作

用(Tanaka *et al.*, 2013), 浮游植物利用海水中溶解的营养盐和无机碳通过光合作用产生溶解氧(Craig and Hayward, 1987). 所以, 大气和生物的共同作用使海水DO在真光层达较高值(图2). 真光层之下, 大气混合的溶解氧含量减小且光合作用消失. 生物作用产生的微粒掉落到OMZ发生再矿化分解(Schlitzer, 2004)和呼吸作用(Tanaka *et al.*, 2013)共同消耗海水中的氧气. 海水样品DO在600~1 000 m出现最低值, 表明该区域海水发生了生物化学反应, 体现为有机微粒的分解和生物的呼吸作用(刁焕祥, 1986). 深层水体由于全球深海热盐环流(刁焕祥, 1986)以及低的生物作用降低了氧气的消耗综合导致底层海水DO达最大值.

海洋生物生产力是全球大洋生物化学循环研究的重要指标(Sarmiento *et al.*, 1998), 生物活动吸收海水中的营养盐并形成有机微粒(Schlitzer, 2004). 海水样品中的营养盐(如硅酸盐、硝酸盐和磷酸盐)在垂向上的变化趋势与溶解氧截然相反, 均表现为上层水体的低值以及OMZ和底层海水的高值(图2). 上层水体由于生物活动的强烈消耗, 溶解的N、Si和P等营养盐的含量很低(倪建宇等, 2011). 真光层之下, 生物微粒向深层沉降过程中发生再矿化使营养盐释放回海水中, 形成上层低而下层高的水体营养盐浓度梯度(Schlitzer, 2004). 海水样品中铵盐和亚硝酸盐含量很低, 与开放大洋海水样品结果一致(倪建宇等, 2011). 低的铵盐和亚硝酸盐可能与普遍氧化的海水相关, 亚硝酸盐在OMZ中出现极大值也验证了这一点(图2). 海水pH值在纵向上的变化情况与DO类似, 意味着海水pH与生

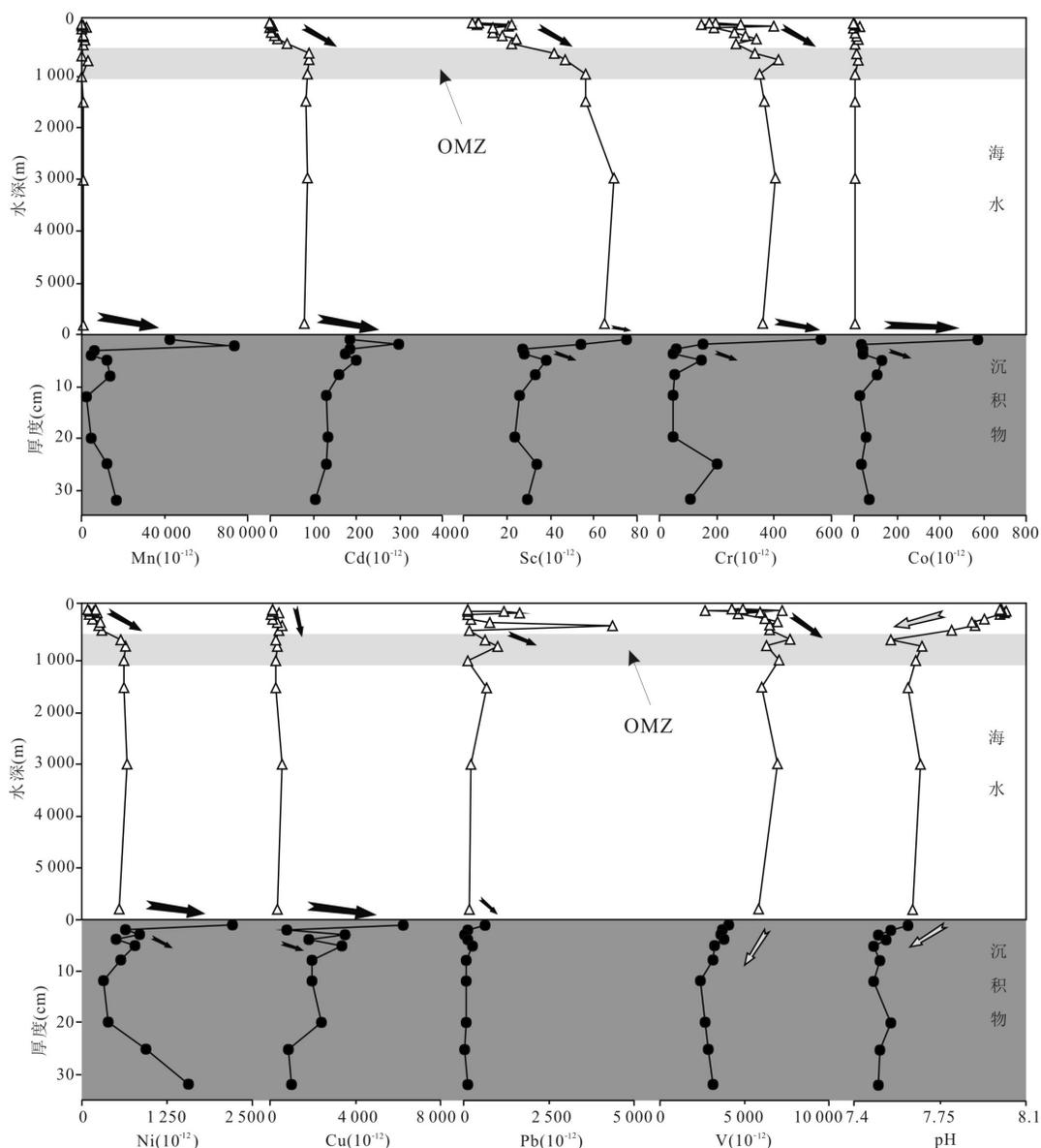


图3 海水和孔隙水的微量元素和pH的变化特征

Fig. 3 Variations of trace elements and pH in seawater and porewater

物活动相关,可能是因为有机质的呼吸作用改变了海洋溶解的无机碳体系(Cai *et al.*, 2011; Hagens and Middelburg, 2016).

4.2 海水的微量元素地球化学特征

海水中的微量元素变化特征在纵向上与其营养盐(NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-})的变化特征较为类似,即表现为表层海水低含量,OMZ(600~1 000 m)含量逐渐上升至高值,并在下层海水中趋于相对稳定的状态(图3).溶解态微量元素呈现出与DO相反而与营养盐一致的变化特征,可能表明微量元素在海水中的形成同样与生物化学作用密切相关.影响微量元素的生物利用率最重要的化学成分是有机质

和Fe-Mn化合物.与其他海域的结果相似(Martynova, 2014),海水样品中Mn的含量很低(图3),意味着Mn在普遍氧化的海水中主要呈氧化物形态并大量清除海水中的微量元素,该过程为海底多金属结核形成的主要因素之一.Mn的化合物并未大规模溶解而影响海水的微量元素,故海水微量元素含量的上升可能与有机质关系密切.

能作为营养物质的微量元素可被真光层的浮游生物通过生物过程吸收(Tribovillard *et al.*, 2006),并达到平衡状态(邓义楠等, 2014).氧气是有机物质分解的主要氧化剂(Morford *et al.*, 2005),当有机微粒掉落至OMZ时,发生分解作用而消耗

氧气并释放大量的微量元素至海水,导致该层位出现海水的 DO 和 pH 的最低值和营养盐与 Cd、Cr、V 等元素的最高值(图 3).溶解的 Mn 含量在该区域也出现相对高值,可能与 Mn 的氧化物在相对贫氧区微弱分解有关.有机质的分解作用导致大部分不稳定的物质在下层海水中降解而未到达海洋沉积物中(Hammond *et al.*, 1996).Müller *et al.*(1988)根据东太平洋水深、低的生物生产率和沉积速率计算出海水中最初的有机碳仅有约 1% 到达海底沉积物中,表明了有机质在中一下层海水中的分解作用显著.虽然大洋的底层环流对西太平洋海域下层海水产生了影响,但笔者认为太平洋底层水普遍富集的微量元素可能主要归因于其上层海水的生物地球化学过程.生物作用是联系海洋上层和底层水体的有效载体(邓义楠等, 2014),底层海水的最终金属来源是生物成因富集金属组分的再释放.表层初级生产力直接影响着大量携带微量元素的颗粒物和有机质的数量.Fe、Mn、Cu、Co 和 Ni 等元素受生物过程影响而进入颗粒物中随有机质沉淀,并在 OMZ 和深层海水中发生分解释放,最终导致底层海水微量元素的相对富集.

4.3 孔隙水的微量元素地球化学特征

孔隙水的地球化学特征分析是了解早期成岩作用的主要手段(Chen and Bada, 1994; Hammond *et al.*, 1996; Morford *et al.*, 2005),而海水—沉积物界面则是成岩过程重要的分析对象(Santos-Echeandia *et al.*, 2009).研究站位孔隙水中 Sc、Cr、Co、Ni、Pb 和 Cu 离子浓度在海水—沉积物界面(0~1 cm)出现最大值,而 Mn 和 Cd 的极值出现在该层之下的沉积物 2 cm 处(图 3).一般情况下,微量元素在海水—沉积物界面附近富集的因素可能主要为 Fe-Mn 化合物的还原和有机物质的分解(Tribovillard *et al.*, 2006).但是,大部分微量元素(Sc、Cr、Co、Ni、Pb 和 Cu)的富集层位和变化趋势与 Mn、Cd 不同,意味着这些金属元素来源可能并非为 Fe-Mn 化合物(Zhang *et al.*, 1995).

溶解的 Mn 离子常用于判断沉积物的氧化还原环境(Sholkovitz *et al.*, 1992; Algeo and Maynard, 2004; Santos-Echeandia *et al.*, 2009).孔隙水样品 Mn 离子的含量普遍较低,在沉积物 2 cm 处出现最高值(73.4×10^{-9}),但仍未达到 Mn 离子在次还原环境达到的浓度峰值($>20 \mu\text{m}$; Morford *et al.*, 2007; Canfield and Thamdrup, 2009; Madison *et al.*,

2013),表明西太平洋海盆表层沉积物可能未出现次还原环境,基本处于氧化的沉积环境,该结果与中太平洋(Klinkhammer *et al.*, 1982)和东太平洋(Müller *et al.*, 1988)海域一致.Müller *et al.*(1988)认为,由于有机质生产率和成岩速率不同,表层氧化的沉积物厚度从浅海至远洋逐渐上升.与贫氧环境 Mn 的氧化物释放微量元素模式(Morford *et al.*, 2005, 2007)不同,氧化的沉积环境或许不能使金属元素大规模释放至孔隙流体中.有机质在氧化的沉积物中能释放一定量的金属元素至孔隙水中(Santos-Echeandia *et al.*, 2009),但开阔大洋的有机质可能仅有小部分能抵达海底沉积物中(Müller *et al.*, 1988; Hammond *et al.*, 1996).故海水—沉积物界面溶解态的微量元素大量富集可能与其他因素有关.

孔隙水样品微量金属与 Al 呈一定的正相关关系,Al 离子和 Sc、Cr、Co、Ni、Cu、Pb 的相关系数分别为 0.76、0.88、0.98、0.70、0.69 和 0.96(图 4).海洋中的 Al 与碎屑物质相关,其主要源于大气圈的风尘物质(Middag *et al.*, 2015),其他重要的来源包括河流或沉积物的再迁移(Middag *et al.*, 2009; van Hulten *et al.*, 2013).Al 因为在成岩作用中迁移能力弱,被视为铝硅酸盐组分的有效指示剂(Piper and Perkins, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006).Skrabal and Terry(2002)发现铝硅酸盐矿物在表层沉积物中发生溶解,样品中 Al 含量的升高可能与铝硅酸盐矿物的溶解作用有关.研究剖面位于西太平洋海山区的深水盆地,周围海山环绕(图 1),采样站位的上层沉积物(0~8 cm)为含砂粘土,含有少量砾石(粒径为 1~2 cm),表明沉积物可能受到了近源碎屑输入的影响.何高文等(2011)认为,海底结核的化学元素可能部分源于海山的蚀变玄武岩.研究区域有碎屑物质的输入在结壳(Kim *et al.*, 2006)和结核(Machida *et al.*, 2016)的地球化学特征中得到了进一步的证实.结核具有与海山的结壳相似的特征(Machida *et al.*, 2016),赤道辐合带也可能引起陆源物质的大量输入(Kim *et al.*, 2006).碎屑物质转移至深海盆地,可能发生的再沉积作用使其溶解(不排除同时有机质的分解),释放一定浓度的 Al 和相关的 Sc、Cr、Co、Ni、Cu、Pb 等金属元素,最终导致这些微量元素在海水—沉积物界面的孔隙水中富集.

海水—沉积物界面受到碎屑物质输入的影响,

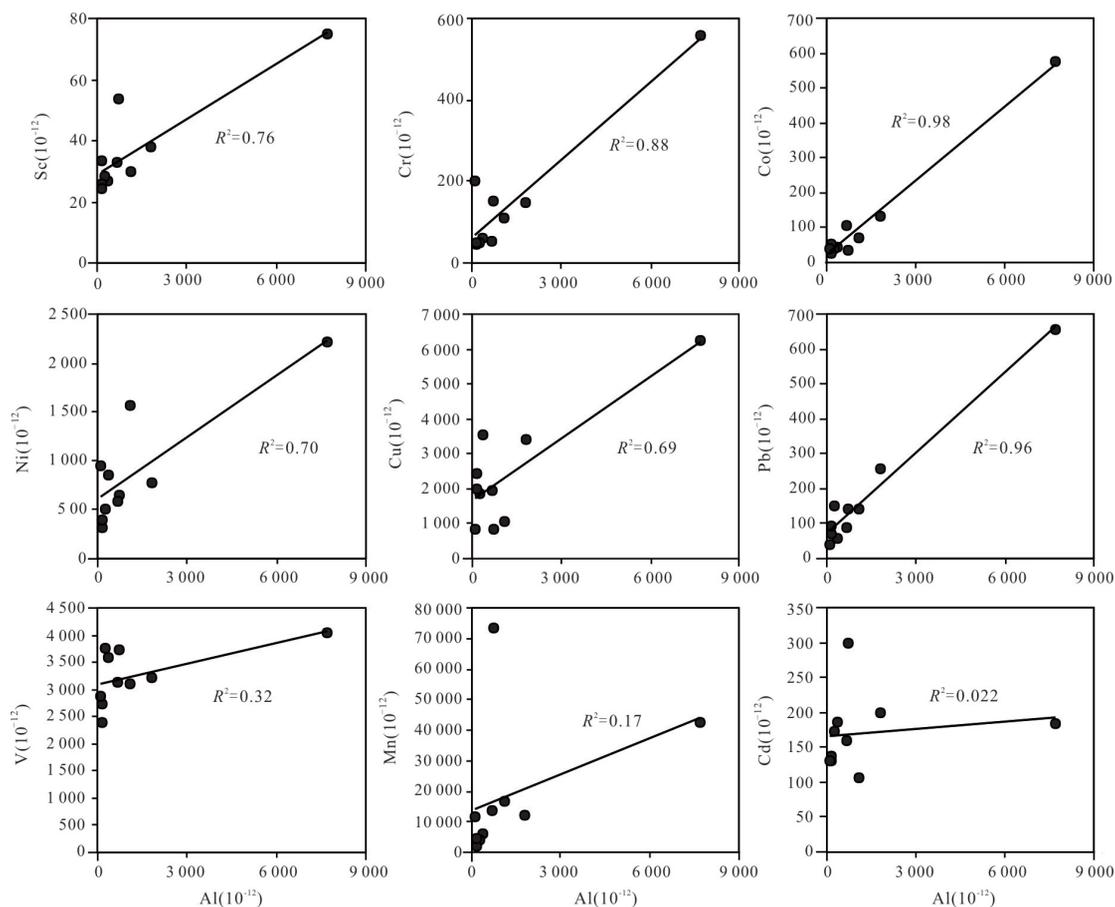


图4 孔隙水中Al与金属元素的相关关系

Fig. 4 The relationship between Al and trace metals in porewater

其溶解的金属元素浓度明显高于底层海水,孔隙水中的微量元素可能会迁移至海水中(Santos-Echeandia *et al.*, 2009).Sc、Cr、Co、Ni和Cu离子浓度在海水—沉积物界面之下出现急剧的下降(图3),表明大量的金属元素向上迁移.研究区域主要沉积以弱透水性和低渗透率为特征的粘土可能是限制富金属流体渗透的主要原因.但仍可能有部分金属流体出现短暂的向下渗漏,1~3 cm处孔隙水中Sc和Cr浓度出现了线性下降,且未受碎屑影响的Pb和V离子含量也呈现出逐渐下降的趋势(图3).以上变化趋势与东太平洋沉积物中金属离子的扩散特征(Klinkhammer *et al.*, 1982)类似,表明在海水—沉积物界面之下出现了金属离子向下的短暂扩散,引起孔隙水中地球化学特征的变化.

孔隙水样品在2 cm深处,Mn浓度到达峰值,并且与Al无明显相关关系(图4),说明孔隙水中Mn可能主要来源于水体中Mn的氧化物而非碎屑物质.在氧化的沉积物中,无定形Fe-Mn的氢氧化物和蛋白石能部分溶解并释放 Mn^{2+} 和其他微量元素

(Wegorzewski and Kuhn, 2014).Mn的化合物可能在该层位发生氧化而部分分解,释放出一定量的Mn元素和与其相关的Cd.

随着沉积物深度增加,碎屑物质的影响开始变小.表层孔隙水样品以深,Al离子的浓度呈急剧减小的趋势,其在海水—沉积物界面的浓度是下层的4~60倍(附表3).与此同时,沉积物岩性也由表层含砾石的含砂粘土向下变为深海粘土.以上特征表明碎屑物质的影响在急剧变小,下层孔隙水金属元素含量的部分上升可能主要受其他机制的制约.海洋上层水体形成的有机质虽然仅有小部分抵达表层沉积物,但仍能对孔隙水的微量元素富集做出贡献.氧化环境中,好氧微生物利用溶解氧分解有机质(Tribovillard *et al.*, 2006)并释放微量元素.在剖面3~5 cm处呈现出Sc、Cr、Co、Ni和Cu等元素的少量增长(图3),可能与有机质相关.为排除碎屑物质的干扰,金属元素与Al的标准化常用来判断海洋自生物质的地球化学特征(Calvert and Pedersen, 1993; Morford *et al.*, 2001; Algeo and Maynard,

2004; 邓义楠等, 2015). 在 Al 的标准化地球化学剖面上, 大部分金属元素在沉积物 3~5 cm 处出现峰值 (图 5), 证明了该区域可能发生自生有机质的分解作用, 释放了一定量的金属元素. pH 呈下降的梯度常来自于解吸附 (Zhang *et al.*, 1995) 和有机质的再矿化作用 (Santos-Echeandia *et al.*, 2009). 孔隙水样品 pH 值从剖面顶部开始下降, 至 5 cm 处趋于稳定, 进一步证实了该区域存在有机质分解作用. 剖面 5 cm 以深, 溶解态微量元素呈逐渐下降的趋势, 意味着该区域主要受扩散作用的影响, 有机质的溶解或许偶有发生 (如 25 cm 处, 图 5). V 和 As 在孔隙水中的变化特征与其他微量元素不同 (附表 3), 其进入孔隙水主要以扩散作用为主而未受到成岩作用的影响. Zn 元素在水-沉积物界面未明显富集, 而在 3~5 cm 处出现最高值 (附表 3), 说明相对于碎屑物质, 有机质更有可能是孔隙水中 Zn 的有效载体.

综上所述, 笔者建立了西太平洋海山区可能存在的溶解态微量元素迁移模式 (图 6). 海水在真光层中, 因为存在浮游生物光合作用和 Fe-Mn 微粒的清扫作用, 溶解态的微量元素含量较低; 当有机质微粒掉落至 OMZ 及之下的海水时, 发生分解并释放微量元素, 导致中-下层海水中相对富集微量元素; 海水-沉积物界面可能有碎屑物质输入, 引起大量的 Cu 和 Co 以及一定量的 Sc、Cr、Ni 和 Pb 等金属元素迁移至孔隙水中; 沉积物 1~3 cm 处, 大量来源于碎屑物质的金属元素释放至海水中, 部分金属流体发生向下的扩散作用; 在 2 cm 深处, Mn 的化合物部分溶解并可能释放出 Cd; 3~5 cm 处, 部分有机质溶解释放金属元素; 沉积物 5~32 cm 处, 微量元素主要以扩散作用为主, 可能伴随少量的自生物质分解或沉积物吸附作用.

4.4 海洋孔隙水各微量元素的特征对比

一般情况下, 孔隙水中的微量元素含量的变化主要受控于氧化还原反应引起的富金属颗粒的溶解和释放 (Tribovillard *et al.*, 2006). 浅海区域 (如 Hingham 海湾; Morford *et al.*, 2007) 因为高的沉积速率和生物生产力, 在沉积物表层即可出现次氧化环境引起 Mn 的化合物大量分解, 导致该化合物中吸附的金属元素释放至孔隙水中. 而表层沉积物向下, 扩散作用导致微量元素含量逐渐减小 (图 7). 东太平洋和 CC 区的远洋沉积物中, 因为氧化环境的普遍存在, Mn 的化合物未发生大规模分解, 故其孔隙水中的 Mn 离子含量远小于近岸区域 (图 7). 富氧

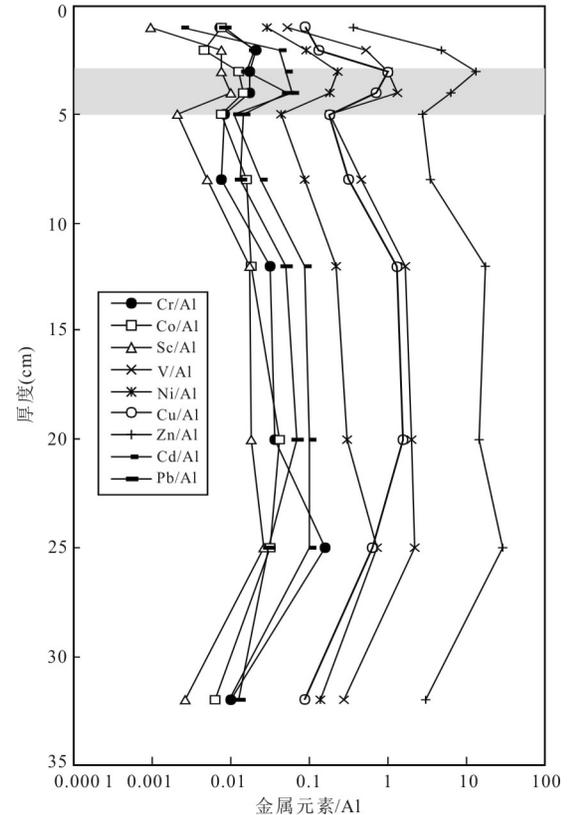


图 5 孔隙水中自生物质的微量元素变化情况

Fig. 5 Variations of trace elements from authigenic materials in porewater

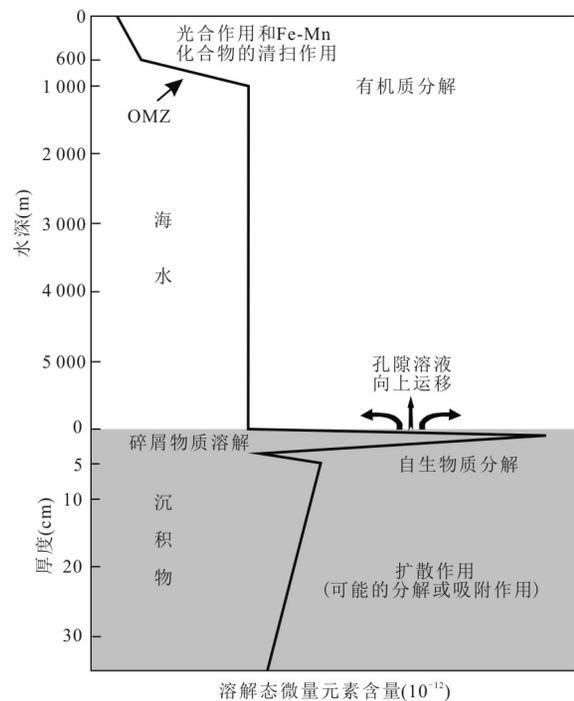


图 6 溶解态微量元素在研究区的迁移模式

Fig. 6 Mobility model of dissolved trace elements in the study area

沉积物中,孔隙水的金属元素可能部分源于有机质的分解(Klinkhammer *et al.*, 1982).东太平洋海域的孔隙水金属元素的总体含量与研究区相似(Klinkhammer *et al.*, 1982; 张丽洁等, 1994),而明显高于CC区.可能是由于多金属结核强的吸附能力,使CC区孔隙水中的微量元素被大量吸附.由于有机质的分解作用可能有限,东太平洋和CC区的孔隙水样品金属元素浓度分布较稳定,未出现明显的富集和扩散现象(图7).西太平洋海山区盆地站位,沉积物普遍氧化且未见多金属结核富集,其孔隙水的金属离子总体浓度与东太平洋海域站位相近(图7).然而,与其他海域不同,由于受到碎屑物质溶解的输入,研究区域表层孔隙水出现金属元素的大量富集,其后可见明显的扩散现象.浅层沉积物可能发生有机质的部分分解,该层位的孔隙水微量元素含量逐渐升高的特征也与东太平洋

区域较为类似(图7).

4.5 孔隙水的微量元素对多金属结核形成的影响

西太平洋海山区深水海盆存在大规模的水成型为主的多金属结核沉积(Machida *et al.*, 2016).研究区生物作用造成中一下层海水富微量元素,而氧化的富金属胶体底层水可能是水成型多金属结核形成的主控因素(Wegorzewski and Kuhn, 2014).值得注意的是,碎屑物质输入造成的海水-沉积物界面孔隙水微量元素的极大富集,Sc、Cr、Ni、Cd和Pb分别为底层海水的1.16、1.56、3.96、2.32和3.39倍,而与多金属结核品位密切相关的Cu、Mn和Co元素更是分别高达18.2、61.9和78.5倍.沉积物之下2 cm处孔隙水的微量元素含量急剧减小(除Mn和Cd),这些特征与中太平洋结核区的孔隙水特征不尽相同(图7)(Klinkhammer *et al.*, 1982).仅依靠溶液的扩散作用可能无法使顶层富集的微量元素在

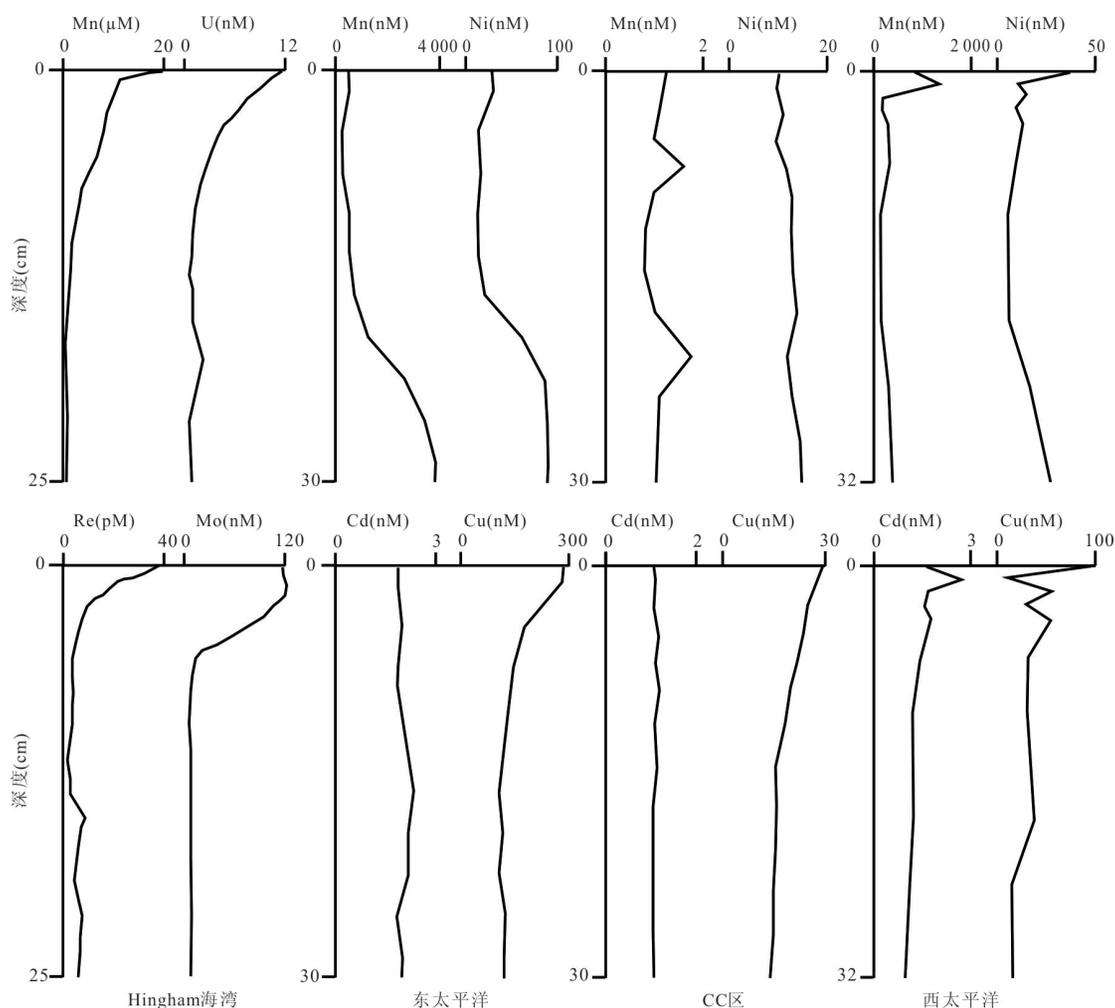


图7 不同海域沉积物孔隙水的微量元素变化特征对比

Fig. 7 The comparison of trace element concentrations of porewater in different sea areas

Hingham 海湾数据据 Morford *et al.* (2007); 东太平洋和 CC 区数据据 Klinkhammer *et al.* (1982)

1 cm 深度之下急剧减小.当海水—沉积物界面溶解的金属浓度明显高于底层海水时,孔隙水中的微量元素将迁移至海水中 (Santos-Echeandia *et al.*, 2009),主要表现为向上或横向迁移.底层海水样品距海底 50 m,其溶解的金属元素浓度与 3 000 m 水深海水样品类似而未受到孔隙水的影响(图 3),说明孔隙流体中携带的富微量元素主要呈横向移动(图 6).研究站位表层沉积物之上虽未发现结核的沉积,但是具较强吸附能力的结核在该海域大规模沉积,可能是富金属流体横向移动的主要诱因.

与成岩型结核为主的东太平洋秘鲁海盆沉积物中浅的氧化—还原界面相比 (Marchig *et al.*, 2001),西太平洋海山区深海盆地具有较宽的氧化的表层沉积物.氧化物分解产生的大量溶解态金属元素可能发生在更深层的贫氧环境中,而未能通过孔隙水迁移至多金属结核表面发生再沉淀.碎屑物质同样通过孔隙水向结核提供大量的 Cu、Mo 和少量的 Sc、Cr、Ni、Pb 等金属元素,但该过程主要发生在氧化的海水—沉积物界面.Mn 元素与碎屑来源物质并无明显相关关系(图 4),其可能未随孔隙水大量进入结核而提高 Mn/Fe 比值.以上过程可能是区域内多金属结核主要为水成型且其核心和表层具碎屑组分 (Machida *et al.*, 2016)的主要原因.

沉积型结核的主要矿物质来源为溶解态或颗粒态金属元素的吸附或沉淀,其表面通过吸附底层水和孔隙水中的金属离子而完成富集过程(张富元等, 2001).底层水和孔隙水中的金属元素与结核不断进行物质交换,使结核中富集除 Fe 和 Mn 之外的其他金属元素(陈建林等, 1999).所以,底层海水和孔隙水中的金属离子浓度直接影响着多金属结核的生长.结核强的吸附作用导致 CC 区孔隙水中呈现出各金属阳离子的低值(图 7).未分布多金属结核的东太平洋海域,孔隙水的金属元素含量虽高,但其峰值主要位于深层沉积物(图 7),或许对表层金属元素的富集贡献有限.西太平洋海盆底层海水相对富集金属离子,且表层孔隙水出现金属元素的极大值,可能对多金属结核的生长产生积极作用.Machida *et al.*(2016)报道了该区域分布的多金属结核个体普遍较大,内层 Mn/Fe 值为 1.65~1.84,相对富集 Ni,其特征与 CC 区东区的混合型结核较为类似;而结核外层(尤其是上表面)Mn/Fe 值下降为 0.78~1.12,更富含 Co,其特征相似于水成型的富钴结壳.底层海水、孔隙水和外层多金属结核相关的

地球化学特征表明表层孔隙水富集的金属元素可能源于海山上结壳的碎屑溶解.富集金属元素的底层海水和表层孔隙水或许是西太平洋海盆多金属结核生长的主要物质来源,碎屑来源的流体可能对多金属结核的个体大小和生长速度产生积极影响.

5 结论

(1)本文分析了西太平洋深海区域海水的化学特征,发现其 DO 和 pH 值从表层至底层海水呈逐渐下降再上升的趋势,OMZ 出现在 600~1 000 m 水深.相关的营养盐的变化趋势与 DO 相反,表明海水受到生物作用的影响,该结果与大洋其他海域类似.

(2)微量元素在海水和孔隙水中经历了一系列的迁移过程,其在海水中与各营养盐分析结果较好的对应,反映了生物过程对微量元素的影响;海水—沉积物界面孔隙水体现出微量元素的极度富集可能与碎屑物质溶解有关,表层氧化的沉积物可能发生了 Mn 的化合物和有机质的分解和扩散作用.

(3)本文提出了西太平洋海山区深水盆地可能的溶解态微量元素迁移模式,该区域广泛存在的水成型多金属结核或许是生物过程和碎屑影响的非生物过程同时作用的结果.

致谢:样品分析和测试过程中得到了国家海洋局第三研究所和中国地质调查局广州海洋地质调查局张欣、王彦美、傅飘儿和王海峰工程师的帮助.海洋六号船的工作人员协同完成了样品的采集和制备工作,两位审稿专家对本文提出了宝贵的修改意见,在此表示最诚挚的谢意!

附表 1~3 见本刊官网(<http://www.earth-science.net>).

References

- Al, T. A., Clark, I. D., Kennell, L., et al., 2015. Geochemical Evolution and Residence Time of Porewater in Low-Permeability Rocks of the Michigan Basin, Southwest Ontario. *Chemical Geology*, 404: 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.03.005>
- Algeo, T. J., Maynard, J. B., 2004. Trace-Element Behavior and Redox Facies in Core Shales of Upper Pennsylvanian Kansas-Type Cyclothems. *Chemical Geology*, 206 (3–4): 289–318. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.009>
- Bi, S. J., Li, Z. K., Tang, K. F., et al., 2016. LA-ICP-MS in Situ Trace Element Analysis of Pyrite from Dong-

- tongyu Gold Deposit and Its Metallogenic Significance, Xiaqingling Gold District. *Earth Science*, 41(7): 1121–1140 (in Chinese with English abstract).
- Cai, W. J., Hu, X. P., Huang, W. J., et al., 2011. Acidification of Subsurface Coastal Waters Enhanced by Eutrophication. *Nature Geoscience*, 4(11): 766–770. <https://doi.org/10.1038/ngeo1297>
- Calvert, S. E., Pedersen, T. F., 1993. Geochemistry of Recent Oxidic and Anoxic Marine Sediments: Implications for the Geological Record. *Marine Geology*, 113(1–2): 67–88. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(93\)90150-t](https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90150-t)
- Canfield, D. E., Thamdrup, B., 2009. Towards a Consistent Classification Scheme for Geochemical Environments, or, Why We Wish the Term ‘Suboxic’ Would Go Away. *Geobiology*, 7(4): 385–392. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2009.00214.x>
- Charette, M. A., Sholkovitz, E. R., 2006. Trace Element Cycling in a Subterranean Estuary: Part 2. Geochemistry of the Pore Water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(4): 811–826. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.10.019>
- Chen, F., Hu, Y., Feng, D., et al., 2016. Evidence of Intense Methane Seepages from Molybdenum Enrichments in Gas Hydrate-Bearing Sediments of the Northern South China Sea. *Chemical Geology*, 443: 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.09.029>
- Chen, J. L., Shen, H. T., Han, X. Q., 1999. Analysis for Ferromanganese Minerals of the Pacific Oceanic Polymetallic Nodules and the Study for Its Origination. *Acta Oceanologica Sinica*, 21 (2): 56–64 (in Chinese with English abstract).
- Chen, R. F., Bada, J. L., 1994. The Fluorescence of Dissolved Organic Matter in Porewaters of Marine Sediments. *Marine Chemistry*, 45(1–2): 31–42. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90089-2)
- Craig, H., Hayward, T., 1987. Oxygen Supersaturation in the Ocean: Biological versus Physical Contributions. *Science*, 235(4785): 199–202. <https://doi.org/10.1126/science.235.4785.199>
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., et al., 1996. Rhenium and Molybdenum Enrichments in Sediments as Indicators of Oxidic, Suboxic and Sulfidic Conditions of Deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 145(1–4): 65–78. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(96\)00204-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(96)00204-X)
- Dean, W. E., Gardner, J. V., Piper, D. Z., 1997. Inorganic Geochemical Indicators of Glacial - Interglacial Changes in Productivity and Anoxia on the California Continental Margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21): 4507–4518. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00237-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00237-8)
- Deng, Y. N., Guo, Q. J., Zhu, M. Y., et al., 2014. REE Geochemistry of Kerogen from Early Cambrian Black Rock Series in Western Hunan. *Earth Science*, 39(3): 283–292 (in Chinese with English abstract).
- Deng, Y. N., Guo, Q. J., Zhu, M. Y., et al., 2015. Trace Element Geochemistry Characteristics of Niutitang Formation from Lower Cambrian Black Rock Series in Western Hunan. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(2): 410–418 (in Chinese with English abstract).
- Diao, H. X., 1986. The Minimum Values Formation Mechanism of Vertical Profile for Dissolve Oxygen from Pacific. *Acta Oceanologica Sinica*, 80 (2): 184–189 (in Chinese).
- Gaillard, J. F., Jeandel, C., Michard, G., et al., 1986. Interstitial Water Chemistry of Villefranche Bay Sediments: Trace Metal Diagenesis. *Marine Chemistry*, 18(2–4): 233–247. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(86\)90011-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(86)90011-3)
- Giblin, A. E., Weston, N. B., Banta, G. T., et al., 2010. The Effects of Salinity on Nitrogen Losses from an Oligohaline Estuarine Sediment. *Estuaries and Coasts*, 33(5): 1054–1068. <https://doi.org/10.1007/s12237-010-9280-7>
- Graybeal, A. L., Heath, G. R., 1984. Remobilization of Transition Metals in Surficial Pelagic Sediments from the Eastern Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(5): 965–975. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90188-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90188-1)
- Guo, Q. J., Deng, Y. N., Hippler, D., et al., 2016. REE and Trace Element Patterns from Organic-Rich Rocks of the Ediacaran-Cambrian Transitional Interval. *Gondwana Research*, 36: 94–106. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2016.03.012>
- Hagens, M., Middelburg, J. J., 2016. Generalised Expressions for the Response of pH to Changes in Ocean Chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 187: 334–349. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.012>
- Hamme, R. C., Emerson, S. R., 2006. Constraining Bubble Dynamics and Mixing with Dissolved Gases: Implications for Productivity Measurements by Oxygen Mass Balance. *Journal of Marine Research*, 64(1): 73–95. <https://doi.org/10.1357/002224006776412322>
- Hammond, D. E., McManus, J., Berelson, W. M., et al., 1996. Early Diagenesis of Organic Material in Equatorial Pacific Sediments: Stoichiometry and Kinetics. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 43

- (4–6): 1365–1412. [https://doi.org/10.1016/0967-0645\(96\)00027-6](https://doi.org/10.1016/0967-0645(96)00027-6)
- Han, X. Q., Jin, X. L., Yang, S. F., et al., 2003. Rhythmic Growth of Pacific Ferromanganese Nodules and Their Milankovitch Climatic Origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 211(1–2): 143–157. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(03\)00169-9](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(03)00169-9)
- He, G. W., Sun, X. M., Yang, S. X., et al., 2011. A Comparison of REE Geochemistry between Polymetallic Nodules and Cobalt-Rich Crusts in the Pacific Ocean. *Geology in China*, 38 (2): 462–472 (in Chinese with English abstract).
- Kim, J., Hyeong, K., Jung, H. S., et al., 2006. Southward Shift of the Intertropical Convergence Zone in the Western Pacific during the Late Tertiary: Evidence from Ferromanganese Crusts on Seamounts West of the Marshall Islands. *Paleoceanography*, 21(4): 247–257. <https://doi.org/10.1029/2006pa001291>
- Klinkhammer, G. P., 1980. Early Diagenesis in Sediments from the Eastern Equatorial Pacific, II. *Pore Water Metal Results. Earth and Planetary Science Letters*, 49(1): 81–101. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(80\)90151-x](https://doi.org/10.1016/0012-821x(80)90151-x)
- Klinkhammer, G. P., Heggie, D. T., Graham, D. W., 1982. Metal Diagenesis in Oxic Marine Sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 61(2): 211–219. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(82\)90054-1](https://doi.org/10.1016/0012-821x(82)90054-1)
- Li, L., Yao, G. Q., Liu, Y. H., et al., 2015. Major and Trace Elements Geochemistry and Geological Implications of Dolomite-Bearing Mudstones in Lower Part of Shahejie Formation in Tanggu Area, Eastern China. *Earth Science*, 40(9): 1480–1496 (in Chinese with English abstract).
- Machida, S., Fujinaga, K., Ishii, T., et al., 2016. Geology and Geochemistry of Ferromanganese Nodules in the Japanese Exclusive Economic Zone around Minamitorishima Island. *Geochemical Journal*, 50(6): 539–555. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0419>
- Madison, A. S., Tebo, B. M., Mucci, A., et al., 2013. Abundant Porewater Mn (III) is a Major Component of the Sedimentary Redox System. *Science*, 341(6148): 875–878. <https://doi.org/10.1126/science.1241396>
- Marchig, V., von Stackelberg, U., Hufnagel, H., et al., 2001. Compositional Changes of Surface Sediments and Variability of Manganese Nodules in the Peru Basin. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(17–18): 3523–3547. [https://doi.org/10.1016/s0967-0645\(01\)00055-8](https://doi.org/10.1016/s0967-0645(01)00055-8)
- Martynova, M. V., 2014. Exchange of Manganese Compounds between Bottom Sediments and Water: 2. Manganese Flux from Bed into Water (A Brief Review of Studies). *Water Resources*, 41(2): 178–187. <https://doi.org/10.1134/s0097807814020092>
- Middag, R., de Baar, H. J. W., Laan, P., et al., 2009. Dissolved Aluminium and the Silicon Cycle in the Arctic Ocean. *Marine Chemistry*, 115(3–4): 176–195. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.08.002>
- Middag, R., van Hulten, M. M. P., van Aken, H. M., et al., 2015. Dissolved Aluminium in the Ocean Conveyor of the West Atlantic Ocean: Effects of the Biological Cycle, Scavenging, Sediment Resuspension and Hydrography. *Marine Chemistry*, 177: 69–86. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.02.015>
- Morford, J. L., Emerson, S., 1999. The Geochemistry of Redox Sensitive Trace Metals in Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11–12): 1735–1750. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00126-x](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00126-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. <https://doi.org/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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.10.016>
- Morford, J. L., Russell, A. D., Emerson, S., 2001. Trace Metal Evidence for Changes in the Redox Environment Associated with the Transition from Terrigenous Clay to Diatomaceous Sediment, Saanich Inlet, BC. *Marine Geology*, 174(1–4): 355–369. [https://doi.org/10.1016/s0025-3227\(00\)00160-2](https://doi.org/10.1016/s0025-3227(00)00160-2)
- Müller, P. J., Hartmann, M., Suess, E., 1988. The Chemical Environment of Pelagic Sediments. In: Halbach, P., Friedrich, G., Stackelberg, U. V., eds., *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean Geological Environment, Formation Nodule, and Aspects Mining*. Ferdinand Enke, Stuttgart, 70–90.
- Ni, J. Y., Liu, X. Q., Zhao, H. Q., et al., 2011. Nutrients Distribution in the Middle- to Low Latitude Zone of North Pacific. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 31(2): 11–19 (in Chinese with English abstract).
- Pi, D. H., Liu, C. Q., Shields-Zhou, G. A., et al., 2013. Trace and Rare Earth Element Geochemistry of Black Shale and Kerogen in the Early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China: Constraints

- for Redox Environments and Origin of Metal Enrichments. *Precambrian Research*, 225: 218–229. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.07.004>
- Piper, D. Z., Perkins, R. B., 2004. A Modern vs. Permian Black Shale—The Hydrography, Primary Productivity, and Water-Column Chemistry of Deposition. *Chemical Geology*, 206(3–4): 177–197. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.006>
- Santos-Echeandia, J., Prego, R., Cobelo-García, A., et al., 2009. Porewater Geochemistry in a Galician Ria (NW Iberian Peninsula): Implications for Benthic Fluxes of Dissolved Trace Elements (Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn). *Marine Chemistry*, 117(1–4): 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.05.001>
- Sarmiento, J. L., Hughes, T. M. C., Stouffer, R. J., et al., 1998. Simulated Response of the Ocean Carbon Cycle to Anthropogenic Climate Warming. *Nature*, 393(6682): 245–249. <https://doi.org/10.1038/30455>
- Schlitzer, R., 2004. Export Production in the Equatorial and North Pacific Derived from Dissolved Oxygen, Nutrient and Carbon Data. *Journal of Oceanography*, 60(1): 53–62. <https://doi.org/10.1023/bjoce.0000038318.38916.e6>
- Sholkovitz, E. R., Shaw, T. J., Schneider, D. L., 1992. The Geochemistry of Rare Earth Elements in the Seasonally Anoxic Water Column and Porewaters of Chesapeake Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(9): 3389–3402. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90386-w](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90386-w)
- Skrabal, S. A., Terry, C. M., 2002. Distributions of Dissolved Titanium in Porewaters of Estuarine and Coastal Marine Sediments. *Marine Chemistry*, 77(2–3): 109–122. [https://doi.org/10.1016/s0304-4203\(01\)00077-9](https://doi.org/10.1016/s0304-4203(01)00077-9)
- Tanaka, S. S., Watanabe, Y. W., Ono, T., et al., 2013. Spatial High-Resolution Estimation of Net Oxygen Production during Spring Bloom in the Western North Pacific Using Dissolved Oxygen, Nitrogen and Argon. *Marine Chemistry*, 149: 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.01.001>
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., et al., 2006. Trace Metals as Paleoredox and Paleoproductivity Proxies: An Update. *Chemical Geology*, 232(1–2): 12–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- van Hulst, M. M. P., Sterl, A., Tagliabue, A., et al., 2013. Aluminium in an Ocean General Circulation Model Compared with the West Atlantic Geotraces Cruises. *Journal of Marine Systems*, 126: 3–23. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2012.05.005>
- Wegorzewski, A. V., Kuhn, T., 2014. The Influence of Suboxic Diagenesis on the Formation of Manganese Nodules in the Clarion Clipperton Nodule Belt of the Pacific Ocean. *Marine Geology*, 357: 123–138. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2014.07.004>
- Xiang, L., Cai, C. F., He, X. Y., et al., 2015. Ocean Redox State Evolution and Its Controlling Factors during Cambrian Terreneuvian Epoch: Evidence from Lijiatuo Section, South China. *Earth Science*, 40(7): 1197–1214 (in Chinese with English abstract).
- Yarincik, K. M., Murray, R. W., Lyons, T. W., et al., 2000. Oxygenation History of Bottom Waters in the Cariaco Basin, Venezuela, over the Past 578 000 Years: Results from Redox-Sensitive Metals (Mo, V, Mn, and Fe). *Paleoceanography*, 15(6): 593–604. <https://doi.org/10.1029/1999pa000401>
- Zhang, F. Y., Yang, Q. H., Yin, R. G., et al., 2001. Material Source and Distribution Characteristics of Polymetallic Nodules in the Eastern Pacific. *Acta Geologica Sinica*, 75(4): 537–547 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, H., Davison, W., Miller, S., et al., 1995. In Situ High Resolution Measurements of Fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and Concentrations of Zn and Cd in Porewaters by DGT. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(20): 4181–4192. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00293-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00293-9)
- Zhang, L. J., Yao, D., Liang, H. F., 1994. Geochemistry of Interstitial Water in Sediments from Eastern Pacific Basin. *Geochemica*, 23(Suppl.): 201–209 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, W. Y., Zhang, F. Y., Zhu, K. C., et al., 2009. Fractal Research on Seamount Topography in the West Pacific Ocean. *Geoscience*, 23(6): 1138–1146 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, L. H., Jin, X. L., Gao, J. Y., et al., 2010. The Effective Elastic Thickness of Lithosphere in the Mid-West Pacific and Its Geological Significance. *Earth Science*, 35(4): 637–644 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 毕诗健, 李占轲, 唐克非, 等, 2016. 小秦岭东桐峪金矿床黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素特征及其成矿意义. *地球科学*, 41(7): 1121–1140.
- 陈建林, 沈华梯, 韩喜球, 等, 1999. 太平洋多金属结核中铁锰矿物分析及成因研究. *海洋学报*, 21(2): 56–64.
- 邓义楠, 郭庆军, 朱茂炎, 等, 2014. 湘西寒武纪早期黑色岩系中干酪根的稀土元素地球化学特征. *地球科学*, 39(3): 283–292.
- 邓义楠, 郭庆军, 朱茂炎, 等, 2015. 湘西下寒武统牛蹄塘组黑色岩系的微量元素地球化学特征. *矿物岩石地球化学*

- 通报, 34(2):410—418.
- 刁焕祥, 1986. 太平洋溶解氧垂直分布最小值形成机理的探讨. 海洋学报, 80(2): 184—189.
- 何高文, 孙晓明, 杨胜雄, 等, 2011. 太平洋多金属结核和富钴结壳稀土元素地球化学对比及其地质意义. 中国地质, 38(2):462—472.
- 李乐, 姚光庆, 刘永河, 等, 2015. 塘沽地区沙河街组下部含云质泥岩主微量元素地球化学特征及地质意义. 地球科学, 40(9):1480—1496.
- 倪建宇, 刘小骐, 赵宏樵, 等, 2011. 北太平洋中低纬度海区水体中营养盐的分布特征. 海洋地质与第四纪地质, 31(2):11—19.
- 向雷, 蔡春芳, 贺训云, 等, 2015. 华南李家沱剖面寒武纪纽芬兰世海水氧化还原性质演化及其驱动因素. 地球科学, 40(7):1197—1214.
- 张富元, 杨群慧, 殷汝广, 等, 2001. 东太平洋 CC 区多金属结核物质来源和分布规律. 地质学报, 75(4):537—547.
- 张丽洁, 姚德, 梁宏锋, 1994. 东太平洋海盆沉积物间隙水地球化学研究. 地球化学, 23(增刊): 201—209.
- 章伟艳, 张富元, 朱克超, 等, 2009. 西太平洋海域海山地形特征研究. 现代地质, 23(6):1138—1146.
- 赵俐红, 金翔龙, 高金耀, 等, 2010. 中西太平洋海山区的岩石圈有效弹性厚度及其地质意义. 地球科学, 35(4): 637—644.