

氧化还原敏感微量元素对古海洋 沉积环境的指示意义

常华进^{1, 2, 3)}, 储雪蕾^{1, 2)}, 冯连君^{1, 2)}, 黄晶^{1, 2, 3)}, 张启锐¹⁾

1) 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京, 100029;

2) 中国科学院矿产资源研究重点实验室, 北京, 100029; 3) 中国科学院研究生院, 北京, 100049

内容提要: 海洋的氧化还原条件控制着 U、V 和 Mo 等氧化还原敏感微量元素在沉积物或沉积岩中的富集程度, 所以可以利用沉积物或沉积岩中这些微量元素的含量来重建古海洋的氧化还原状态和沉积环境。海洋沉积物或沉积岩中 U、V 和 Mo 的来源少, 除了海水提供外, 还有陆源碎屑, 不过陆源碎屑提供的那部分含量能够被估计。沉积物埋藏之后这些元素(几乎)不发生迁移, 保存了沉积时的组成和含量, 能较好地反映沉积环境的特征, 是古海洋环境的理想指示。在氧化一次氧化的海水环境中 U、V 和 Mo 不会富集, 缺氧的条件下 U 和 V 富集, 而在硫化(含溶解的硫化氢)的沉积环境中 U、V 和 Mo 在沉积物中都会强烈地富集。利用这种差异, 可以根据沉积物或沉积岩中各种微量元素的含量变化来判别沉积时海水的氧化还原状态。但是, 必须注意沉积环境的开放与否、成岩作用及重新氧化作用等对微量元素含量的影响。在利用氧化还原敏感元素进行古环境重建时, 应首先评估沉积物或沉积岩中特定元素的来源和贡献, 剔除非自生部分的影响, 然后利用多元素指标综合判别古环境的氧化还原条件, 才能获得可靠的结论。

关键词: 微量元素; 氧化还原; 缺氧; 古海洋; 古环境

地球表面氧气含量的多少对早期生物的出现和演化具有重要的作用(Knoll, 1992, 2003; Marshall, 2006)。早在 20 多亿年前, 地球表面开始明显氧化(Des Marais et al., 1992), 0.54 Ga 之前可能先后经历了两次全球性的大气氧增加事件(Canfield et al., 1998, 2007; Fike et al., 2006), 使得大气的氧含量接近现在水平。显生宙以来, 地球表面的海洋又经历了多次与生物演化密切相关的全球性大洋缺氧事件(Kaiho, 1991; Kaiho et al., 1999; Isozaki et al., 1997; Bratton et al., 1999; Turgeon and Brumsack, 2006)。海洋的氧化还原状态, 即海水的含氧量直接关系到地球生命的演化、海洋生物的灭绝与复苏、海洋生产力的变化等, 也与一些重要的沉积矿产(如 P、Ba、Fe、U、Ni、Mo 等矿床及石油、天然气)形成有着密切的关系, 研究意义相当重要。

氧化还原敏感的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)受它们的化学性质和海洋氧化还原条件的支配。大多数氧化还原敏感元素在海洋水体及沉积物中含量甚微, 要么溶解于

海水中, 要么以不同形式吸附在水体中的悬浮颗粒上, 最终通过生物的或非生物的过程离开水体进入沉积物。沉积环境的氧化还原状态控制了沉积物或沉积岩中氧化还原敏感微量元素的富集程度, 反之它们在沉积物或沉积岩中的富集程度也能够反映出沉积时水体的氧化还原状态。因此, 可以利用沉积物或沉积岩中氧化还原敏感微量元素的含量来对古海洋沉积环境的氧化还原状态进行重建(Werne et al., 2003; Lyons et al., 2003; Riboulleau et al., 2003; Sageman et al., 2003; Rimmer, 2004; Rimmer et al., 2004; Algeo and Maynard, 2004; Algeo, 2004; Nameroff et al., 2004; Tribouillard et al., 2004a, 2006)。

1 U、V、Mo 等元素的地球化学性质

氧化还原敏感微量元素指那些溶解度明显受沉积环境氧化还原状态控制, 从而导致其向还原性的水体和沉积物中迁移而自生富集的微量元素(Francois, 1988; Russell and Morford, 2001), 主要包括 U、V、Mo 等。

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号 40532012, 40603021)和中国科学院知识创新工程项目(编号 KZCX3-SW-141)的成果。

收稿日期: 2008-06-09; 改回日期: 2008-09-19; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 常华进, 男, 1980 年生。博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, 主要从事地球化学研究。通讯地址: 100029, 北京市朝阳区北土城西路 19 号, 中国科学院地质与地球物理研究所; Email: hjchang@mail.iggcas.ac.cn。

在氧化的水体中 U 一般为 +6 价, 它以铀酰基的形式与碳酸根离子结合形成 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 并在现代海水中稳定存在。在类似于 Fe^{3+} 至 Fe^{2+} 转变的还原条件下, U^{6+} 被还原为 U^{4+} , 并多以沥青铀矿 (UO_2 、 U_3O_8) 或表面活性很大的羟基络合物的形式沉淀和富集在沉积物中 (Barnes and Cochran, 1990; Klinkhammer and Palmer, 1991; Crusius et al., 1996; Zheng et al., 2000; Morford et al., 2001; Chaillou et al., 2002; McManus et al., 2005)。在富里酸中, U 的有机金属配位体的形成 (Klinkhammer and Palmer, 1991; Zheng et al., 2002a, b; McManus et al., 2005), 沉积物中有机质对 U 的摄取 (Algeo and Maynard, 2004) 以及细菌硫酸盐还原作用 (Zheng et al., 2002a, b; Sundby et al., 2004; McManus et al., 2005) 加强了 U 从水体向沉积物的转移, 促进了沉积物中 U 的富集。缺氧盆地、富含有机质的大陆架和远离海岸的斜坡地区是自生 U 的主要沉积区 (Klinkhammer and Palmer, 1991)。

氧化水体中 V (+5 价) 以钒酸氢根 HVO_4^{2-} 和 H_2VO_4^- 的形式稳定存在。钒酸氢根离子容易被 Fe、Mn 的氢氧化物吸附 (Calvert and Piper, 1984; Wehrli and Stumm, 1989), 也可能被高岭石吸附 (Breit and Wanty, 1991)。在弱还原的条件下, V^{5+} 被还原为 V^{4+} 并形成钒酰基 VO^{2+} 、羟基基团 $\text{VO}(\text{OH})_3^-$ 以及不溶的氢氧化物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 。这一转变在有腐殖酸和富里酸存在的情况下更容易发生, 通过形成有机金属配位体或被基团表面吸附进入沉积物 (Emerson and Husted, 1991; Morford and Emerson, 1999)。在强还原 (如硫化的) 环境中, V 可以转变为 +3 价并被周围的卟啉捕获, 或以氧化物 V_2O_3 或氢氧化物 $\text{V}(\text{OH})_3$ 形式沉淀 (Breit and Wanty, 1991; Wanty and Goldhaber, 1992)。在成岩作用阶段, V^{3+} 容易取代自生的或重结晶的粘土矿物中八面体位置上的 Al^{3+} (Breit and Wanty, 1991)。不过 V 不会以固溶体的形式进入铁的硫化物 (Algeo and Maynard, 2004)。

Mo 主要以 MoO_4^{2-} 的形式存在于海水中 (Broecker and Peng, 1982)。Mo 通常不会在浮游植物的躯体中积累, 也不会被水体中大多数沉积颗粒物吸附。在弱碱性的海水条件下, MoO_4^{2-} 和粘土矿物、 CaCO_3 、Fe 的氢氧化物之间的亲和力很弱 (Brumsack, 1989)。但是, Mo 很容易被 Mn 的氢氧化物表面吸附 (Bertine and Turekian, 1973; Calvert

and Pedersen, 1993; Crusius et al., 1996; Erickson and Helz, 2000; Zheng et al., 2000)。如果环境变化, 如成岩阶段遇到还原的流体, 被吸附的 Mo 又被释放出来进入孔隙水 (Crusius et al., 1996)。存在细菌硫酸盐还原作用的还原条件下, Mo 可以形成稳定的硫化物并保存在沉积物中。不过, MoO_4^{2-} 不能与 H_2S 直接反应形成 MoS_2 或 MoS_3 , 而是通过有机质的参与以多硫钼酸盐和可能形成的无机 Fe - Mo - S 簇状复合体 (cluster complexes) 形式存在和沉淀 (Francois, 1988; Emerson and Husted, 1991; Huerta-Diaz and Morse, 1992; Calvert and Pedersen, 1993; Crusius et al., 1996; Helz et al., 1996; Zheng et al., 2000; Vorlicek et al., 2004)。 H_2S 和 HS^- 能够将 Mo 转变为 MoO_4^{2-} 以及 $\text{Mo}(\text{O}_x, \text{S}_{4-x})^{2-}$ ($x=0\sim3$) (Helz et al., 1996; Erickson and Helz, 2000), 之后多硫钼酸盐与富含金属的颗粒物、富硫的有机分子 (Helz et al., 1996; Tribovillard et al., 2004b) 以及铁的硫化物 (Vorlicek et al., 2004) 结合而沉淀下来; 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, 使 Mo 被从水体中清除 (Tribovillard et al., 2006)。

在氧化的海水中, Ni 多以溶解的碳酸镍 (NiCO_3) 形式存在, 也可以以 Ni^{2+} 离子吸附在腐殖酸和富里酸上 (Calvert and Pedersen, 1993; Whitfield, 2002; Algeo and Maynard, 2004)。Ni 和有机质形成络合物会加速 Ni 从水体中清除的效率, 导致 Ni 在沉积物中富集 (Piper and Perkins, 2004; Nameroff et al., 2004)。随着有机质降解, Ni 会被释放出来进入孔隙水中。在弱还原环境中, 由于缺乏 Ni 离子可以附着的硫化物和 Mn 的氧化物, Ni 会重新进入上覆水体中。如果在强还原环境, Ni 会以不溶的 NiS 进入黄铁矿晶格而固定在沉积物中 (Huerta-Diaz and Morse, 1990, 1992; Morse and Luther, 1999)。有时候 Ni 也会随着有机质进入沉积物, 并以 Ni-卟啉的形式保存在还原环境的沉积物中 (Lewan and Maynard, 1982; Grosjean et al., 2004)。

Cu 主要以有机金属配位体的形式存在于氧化的海水中, 其次以 CuCl^+ 离子存在 (Calvert and Pedersen, 1993; Whitfield, 2002; Achterberg et al., 2003; Algeo and Maynard, 2004)。Cu 和有机质的络合, 以及被 Fe、Mn 的氢氧化物吸附都会加速它从水体中清除而富集在沉积物中 (Fernex et al., 1992; Sun and Püttmann, 2000; Nameroff et al., 2004)。随着有机质降解和 Fe、Mn 氢氧化物的还原溶解, Cu

被释放出来进入孔隙水。在还原条件下,尤其是存在着细菌硫酸盐还原作用时,Cu 能够由 +2 价还原为 +1 价,以固溶体形式进入黄铁矿,或形成自己的硫化物 CuS 和 CuS_2 (Huerta-Diaz and Morse, 1990, 1992; Morse and Luther, 1999)。在沉积速率缓慢的深海和次深海的沉积物中,Cu 也可以在成岩过程中被自生的蒙脱石或绿脱石固定 (Pedersen et al., 1986)。

2 U、V、Mo 等元素的氧化还原指示

微量元素的赋存状态及其在沉积物中的富集程度受水体的氧化还原状态控制。有些微量元素可以作为微营养物质进入浮游生物体内,但大多数微量元素主要通过非生物过程发生迁移和积聚。在氧化环境中,非生物过程对微量元素迁移的影响比较有限。在次氧化的条件下,微量元素本身价态变化敏感,能够造成它们的重新迁移和富集。微量元素或是通过水—岩界面间的扩散,或是沿着氧化还原梯度迁移,从而在海水、沉积物 and 不同深度的沉积物内重新分配,达到富集或亏损。在这种条件下微量元素还能够通过 Fe 和 Mn 的氧化还原循环有效地富集。在还原状态下,非生物过程对微量元素的富集特别重要,包括金属离子或离子团被有机质或矿物颗粒吸附形成有机金属络合物、硫化物或不溶的氢氧化物沉淀。可以看出,微量元素在沉积物或沉积岩中的富集与否与沉积时的氧化还原状态关系密切,它们在沉积物或沉积岩中的含量可以反映沉积环境的氧化还原状况 (Tribovillard et al., 2006)。因此,可以通过沉积物或沉积岩中氧化还原敏感元素的含量来对沉积环境进行重建。

沉积物或沉积岩中的微量元素来源有较大差别,有些微量元素可能有多种来源,例如 Cr、Co、Ba。而有些微量元素保存性差,在埋藏后容易发生迁移,例如 P、Ba、Zn、Cd 和 Pb。在重建古环境时,应该选择那些来源少,沉积后比较稳定的微量元素作为研究对象,因为以自生为主的且保持了初始含量的微量元素才能准确指示其沉积时的环境状况 (Tribovillard et al., 2006)。U、V 和 Mo 具有多种化学价态,沉积时受氧化还原状态影响显著;在沉积物或沉积岩中它们多数为自生组分,成岩作用中几乎不发生迁移,保持了沉积时的原始记录。因此,U、V 和 Mo 是恢复古海洋氧化还原状态的理想指标。

不同的微量元素具有不同的氧化还原敏感度,它们在不同的氧化—还原区间的表现是不同的。

Cr、U 和 V 的高价态离子可以在缺氧脱硝酸的环境下被还原并发生富集,而 Ni、Cu、Co、Zn、Cd 和 Mo 则主要富集在发生硫酸盐还原的环境中。因此,可以利用元素的这种差异将沉积环境的氧化还原程度区分开来。当 U 和 V 发生富集而 Mo 不怎么富集时,可能指示缺氧的环境;而当它们同时显著富集则指示硫化的,即水体中含有一定量的 H_2S 的环境 (图 1) (Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2004b, 2006)。

Ni 和 Cu 是两个比较特殊的微量元素,与有机质关系密切,主要靠有机质输送到沉积物中。当有机质降解时,Ni 和 Cu 被释放出来,并可以在硫酸盐还原环境下被黄铁矿捕获而固定在沉积物中 (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Fernex et al., 1992; Nameroff et al., 2002, 2004; Piper and Perkins, 2004; Algeo and Maynard, 2004)。这样,沉积岩中基本保存了 Ni 和 Cu 沉积时的初始含量。与沉积及埋藏后易于发生迁移的元素 P、Ba、Zn、Pb 和 Cd 相比,Ni 和 Cu 是进入沉积物的有机质通量的理想指示 (Tribovillard et al., 2006)。

Tribovillard 等 (2006) 通过许多现代沉积物和古代沉积岩中的 U、V、Mo、Ni、Cu 的含量与总有机碳 (TOC) 含量的协变图发现,从次氧化到硫化的环境下形成的沉积物或沉积岩中的 Ni、Cu 含量与 TOC 具有非常好的正相关关系,而 U、V、Mo 与 TOC 仅在缺氧环境下形成的沉积物或沉积岩中才表现出比较好的正相关关系 (图 1)。可以推断,形成于缺氧环境的沉积物或沉积岩中的 U、V、Mo 与 Ni、Cu 的含量一般应具有较好的正相关关系。如果沉积物或沉积岩中 U、V、Mo 与 Ni、Cu 的含量较高且具有较好的正相关关系,可以认为它们沉积时的环境很可能是缺氧的。

3 影响微量元素判别的因素

利用氧化还原敏感微量元素重建古海洋的氧化还原状态时,我们还必须注意沉积环境的开放与否、成岩作用以及重新氧化等对沉积物或沉积岩中氧化还原敏感元素的影响。

3.1 沉积环境的开放与否

Algeo (2004) 研究了局限盆地沉积物中 Mo 含量的变化,发现沉积环境越封闭深水沉积的自生 Mo 含量越低。这是由于沉积物捕获的 Mo 超过了河流向盆地的补给,造成了水体中 Mo 的含量越来越低,从而进入沉积物的 Mo 逐渐减少,沉积物中 Mo/TOC

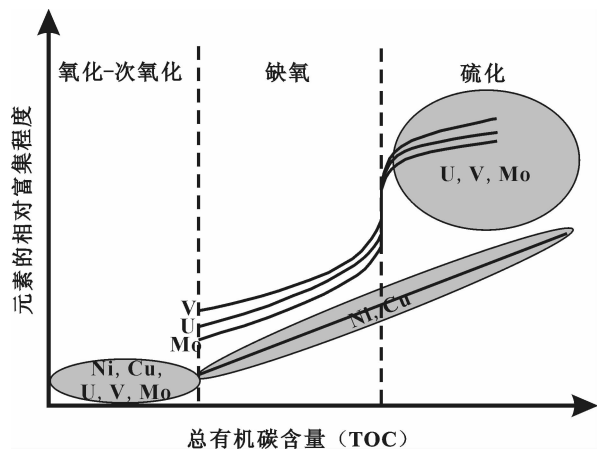


图1 Ni、Cu、U、V和Mo的相对富集程度与TOC相关图(据 Tribovillard et al., 2006)

Fig. 1 Schematic diagram illustrating the relative enrichment of Ni, Cu, U, V and Mo versus total organic carbon (TOC) (after Tribovillard et al., 2006)

比值也逐渐降低。所以,在开阔的或封闭性很弱的深水盆地中,沉积物中Mo的含量和水体的氧化还原程度呈良好的对应关系;而在局限的深水盆地中,沉积物中Mo的含量和水体氧化还原程度没有对应关系。因此,在利用Mo进行古氧化还原状态重建时,应该对古环境(盆地)的形态、构造等进行研究,确定其封闭与否;而且还应该和其他氧化还原指标一起使用,才能得出比较合理的解释(Algeo and Lyons, 2006)。

3.2 成岩作用和重新氧化

在典型的成岩作用中,当沉积物中所有的氧化剂被化学反应,包括微生物(如细菌)参与的有机质氧化,消耗掉之后,沉积物内便形成了还原状态。然而在有些情况下, O_2 又可以补充到已经形成还原状态的沉积物内(Tribovillard et al., 2006)。当 O_2 深入到沉积物内,这种重新氧化作用的影响就很大,导致U从富集区域迁出。其他元素,如V、Mo、Cd等受到的影响比U要小很多(Morford et al., 2001)。Thomson等(1998)认为沉积后的重新氧化作用对V和Cd没有影响,对Co、Ni、Cu和Zn的影响也仅造成很短距离($<5\text{cm}$)内的迁移。因此,有时可以见到沉积物中V、Cr、Cd和Mo明显富集而U却不那么富集的现象,这可能由于成岩作用期间少量 O_2 渗入造成了U的丢失。

沉积岩中Mo、V、Ni、Cu、Co、Cd、Zn、Pb等金属元素的富集是集成的结果,即在各种矿物相中含量的加权结果。主要有金属硫化物、不溶氧化物和氢

氧化物、磷酸盐、硫酸盐等矿物相。金属元素也可以形成有机金属络合物,吸附在有机物或矿物的表面(Tribovillard et al., 2006)。存在硫酸盐还原的还原条件下,它们多数是形成自己的独立硫化矿物或/和以固溶体形式进入黄铁矿。在没有 O_2 补充的情况下,沉积物中的硫化物是稳定的,其中的微量元素在成岩过程中不发生迁移,沉积岩保存了这些元素的初始含量。

3.3 有机碳与缺氧不完全相关

根据U、V和Mo的富集程度可以进一步区分还原的环境,如缺氧(不含 H_2S)的与硫化的(含 H_2S)海洋环境,同时可以结合Ni、Cu的富集与否估计沉积时有机物通量的大小。当U、V和/或Mo富集而Ni、Cu并不富集时,表明缺氧的沉积环境不是由有机质降解造成的,而是由于海水分层,深部水体的 O_2 更新太慢(Tribovillard et al., 2004b; Riquier et al., 2006)。如果U、V和/或Mo富集并且Ni、Cu也富集,表明还原的环境和沉降的有机物通量大。一般很难仅根据Ni和Cu的富集判别环境的缺氧是否由有机质降解造成,也许深海已经缺氧才造成大量有机物质的埋藏。众所周知,生物产率与深海缺氧关系密切。但是,在生物产率很高和沉积速率快的时候,即使深部水体是氧化的也同样会有大量有机物质被埋藏。因此,我们在研究沉积岩时不能单凭有机碳的含量推断沉积时的氧化还原条件,也不能认为缺氧的水体就一定是由于高的生物产率及有机质降解造成的。

4 用微量元素判别沉积环境

不仅富有机质的细屑岩,例如灰色和黑色泥岩、页岩适宜作为重建沉积环境的研究对象,碳酸盐岩、硅质岩等化学沉积的岩石也同样适合,只要它们所含的氧化还原敏感的元素含量在分析的检测限之上。重要的是,在利用微量元素判别环境的氧化还原状态时必须排除陆源碎屑、热液流体以及生物体来源的贡献,即剔除非自生的那部分元素含量。

4.1 微量元素的来源

陆源碎屑是沉积物或沉积岩中常见的组分,在进行沉积环境判别前必需评估碎屑物质的影响。通常通过作微量元素含量对Al、Ti或Th的协变图来实现。如果两者具有良好的线性关系,并且Al、Ti以及Th的含量与平均页岩相近,说明沉积物或沉积岩所含的微量元素主要由陆源碎屑提供,不宜作环境分析(Calvert and Pedersen, 1993; Tribovillard et

al., 1994; Hild and Brumsack, 1998; Böning et al., 2004)。稀土元素(REE)在风化、搬运、沉积和成岩过程中具有很强的稳定性(Murray et al., 1992),而且它们在海水中的溶解度非常低,因此沉积岩较高的REE含量可能是碎屑矿物继承的结果。沉积物或沉积岩中稀土元素总量(Σ REE)和Y/Ho比值都是陆源物质多少的指示。常用作标准化的平均页岩(PAAS)的 Σ REE值为 184.8×10^{-6} ,如果分析的沉积物或沉积岩总稀土元素含量大大低于此值,说明受陆源物质影响小。PAAS的Y/Ho比值(质量比)为27,如果沉积物或沉积岩的Y/Ho比值高于此值并且接近44(现代海水的Y/Ho比值),表明没有或仅有少量陆源碎屑加入(Webb and Kamber, 2000)。

热液活动也会显著影响沉积物或沉积岩中微量元素的含量。通常海底热液携带相当高含量的Ba、Sr、Pb、Zn和Mn等金属元素,造成这些元素在热液活动区域形成的沉积物或沉积岩中含量明显增加(Pujol et al., 2006)。此外,热液携带大量的Fe和Mn进入水体,会改变局部的氧化还原状态,造成某些微量元素的富集(Morford et al., 2005)。显然,用这些微量元素判别会产生错误,所以在进行古海洋环境重建时,要排除热液的影响。热液最显著的特征就是非常明显的Eu的正异常。此外,热液还具有明显的LREE富集特征(La_N/Yb_N 平均为2.4, Gd_N/Yb_N 平均为2.57)(Michard and Albarède, 1986; Campbell et al., 1988; Fouquet et al., 1993; Mitra et al., 1994; James et al., 1995),这与海水REE的左倾型以及PAAS的平坦型明显不同。利用这些REE的差别可以判断热液的影响和程度。

有些微量元素可以作为微营养物质摄入生物体,所以生物也会影响微量元素的富集。研究表明,Mo和V可以作为微营养物质出现在固氮酶中(Anbar and Knoll, 2002; Anbar, 2004; Grosjean et al., 2004),但是它们的量仅占总通量的很少一部分,因此对沉积物或沉积岩几乎没有什么影响(Tribouillard et al., 2006)。而U不会作为微营养物质存在生物体内,因此生物体本身对沉积物或沉积岩中的U的富集没有影响。

4.2 消除非自生来源的影响

自生的(包括自生矿物和被有机质、Fe和Mn氢氧化物等吸附和结合的)微量元素含量受沉积时水体的氧化还原环境控制,能够作为古环境重建的指标,而陆源碎屑和生物体营养物质来源的那部分

微量元素则没有环境指示意义(Tribouillard et al., 2006)。通常情况下,作为微营养物质进入到生物体内的微量元素微乎其微,在沉积物中这部分所占比例很小,对总量几乎没有什么影响。在评估古海洋的氧化还原环境时主要剔除陆源带入的部分。陆源碎屑带入的某元素X的含量可以这样估算: $X_{\text{碎屑}} = (X/Al)_{\text{平均页岩}} \times Al_{\text{样品}}$,那么自生的部分为 $X_{\text{自生}} = X_{\text{总}} - X_{\text{碎屑}}$ 。除此之外,还可以利用其他方法,如多变量分析和分步化学提取等方法来估计陆源碎屑带入的量(Jacot des Combes et al., 1999; Wijsman et al., 2001; Kryc et al., 2003)。有些元素自生的量还可以通过经验公式来估计,例如U可以用 $U_{\text{自生}} = U_{\text{总}} - Th/3$,Th/3代表碎屑物质带入的U量(Wignall and Myers, 1988; Jones and Manning, 1994)。

4.3 判别沉积环境氧化还原状态的微量元素方法

沉积岩中微量元素的富集或亏损是判别古海洋氧化还原环境的重要指标,通常用平均地壳或平均页岩中的含量作为参照标准(McLennan, 2001)。若沉积岩中某元素含量比平均地壳或页岩值高,表明该元素富集,反之则亏损。沉积岩物质成分变化大,仅根据高于或低于地壳(或页岩)值认定微量元素的富集或亏损会产生偏差,例如一些生物成因的碳酸盐岩和蛋白石等矿物可能会起稀释作用。为了消除这种影响,可以通过Al或Th标准化后的富集系数(enrichment factors, EF)来直观表示(Brumsack, 1989; Calvert and Pedersen, 1993; Morford and Emerson, 1999; Piper and Perkins, 2004)。某一微量元素的富集系数(EF)可表示为: $EF_{\text{元素X}} = (X/Al)_{\text{样品}} / (X/Al)_{\text{平均页岩}}$ 。如果富集系数大于1,则表明该元素富集,反之则亏损。

某些微量元素在特定的氧化还原状态下性质相似,但在其他氧化还原状态下它们性质迥异,造成了它们在不同的氧化还原环境中的组成和富集程度的差别。我们可以利用这些元素的比值来进行环境重建。例如,Th和U在还原状态下地球化学性质相似,在氧化状态下差别很大(Rogers and Adams, 1976)。在表生环境下,Th只有+4价一种价态且不易溶解,而U则不一样。U在强还原状态下为+4价,不溶解于水,导致它在沉积物中富集;而在氧化状态下,U以易溶的+6价存在,造成沉积物中U的丢失。基于这两种元素的地球化学性质差异,沉积物或沉积岩中Th/U比值可以作为环境的氧化还原状态指示(Wignall and Twitchett, 1996; Kimura et al., 2001)。Th/U值在0~2之间指示缺氧环境,在

强氧化环境下这个比值可达 8 (Wignall and Twitchett, 1996)。同样, Kimura 和 Watanabe (2001) 认为用 V/Sc 比值来表示 V 的富集程度比单用 V 含量更有效, 因为还原态的 V 和 Sc 具有相似的不溶性, 沉积物中 V 的含量相对于 Sc 成比例变化而与其他不溶元素 (例如 Al 和 Ti) 不成比例。此外, 沉积岩中普遍高的 $V/(V + Ni)$ 比值 (均 > 0.7) 也指示缺氧的沉积环境 (Rimmer, 2004)。

氧化还原敏感微量元素已经成功应用于古海洋沉积环境的重建中。Kimura 等 (2001) 利用 Th/U 比值和 V/Sc 比值研究了伊朗北部生物化石丰富的 Valiabad 和 Dalir 剖面 Soltanieh 组的沉积记录, 显示在前寒武纪—寒武纪过渡时期大洋广泛缺氧。同样, Schröder 等 (2007) 研究了阿曼南部 Salt 盆地沉积岩的微量元素和稀土元素组成, 同样得出这一地质历史重要的过渡时期的盆地水体是缺氧的。Guo 等 (2007) 研究了华南的两个包含埃迪卡拉纪—寒武纪界线的沉积系列, 同上下地层单元相比, 界线附近的沉积岩都具有明显高的有机碳含量、高的 V 和 Mo 含量, 同时具有非常低的 Th/U 和高的 V/Sc 比值。据此, 他们认为在埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期海洋是缺氧甚至硫化的。也许正是埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期海洋的缺氧 (甚至硫化) 造成了埃迪卡拉生物群的灭绝, 随后的深海氧化诱发了寒武纪生物大爆发。

笔者采自湖南安化留茶坡组的硅质岩是埃迪卡拉纪末期深水盆地化学沉积的产物, 受陆源碎屑及海底热液影响小, 其微量元素含量能够反映它们的沉积环境 (常华进等, 2008)。留茶坡组硅质岩具有非常低的 Th/U 比值 (0.02 ~ 2.1, 大多数低于 0.2), 高的 V/Sc 比值 (2.3 ~ 51.9, 大多数接近或高于地壳的值 7.9), $V/(V + Ni)$ 比值均大于 0.7, 且氧化还原敏感微量元素 U、V 和 Mo 均相对于 PAAS 富集, 指示埃迪卡拉纪末期深部海洋是缺氧的。McFadden 等 (2008) 对宜昌峡东地区富生物化石的陡山沱组 (635 ~ 551 Ma) 进行了高分辨率的碳和硫同位素研究, 指出直到陡山沱末期海洋还没有被完全氧化。Shen 等 (2008) 在研究了加拿大的 Sheepbed 组和华南的陡山沱组岩石的 Fe 组分和黄铁矿的硫同位素组成后也指出, 陡山沱期全球深部海水是缺氧的。因此, 笔者认为虽然经历了古、新元古代两次大的大气氧增加事件, 新元古代大洋深部可能一直是缺氧的, 并延续到早寒武世。

5 结束语

氧化还原敏感微量元素 U、V、Mo 在沉积物或沉积岩中的含量受沉积环境的氧化还原状态控制, 而且它们来源单一, 沉积和埋藏后不易发生迁移, 是古环境重建的理想指标, 并已经在古海洋氧化还原环境的重建中得到了成功的应用。不过, 由于地质过程的复杂性, 任何一种地球化学方法都有其局限性, 在单独应用过程中可能产生谬误。因此, 在利用氧化还原敏感微量元素进行古海洋沉积环境的重建时, 应尽可能结合使用诸如草莓状黄铁矿的大小和分布、Mo 同位素、C 和 S 的稳定同位素、Fe 的组分、生物标志物、Ce 异常等氧化还原状态指标, 互相印证, 得出可靠的结论。

参 考 文 献 / References

- 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 黄晶, 张启锐. 2008. 湖南安化留茶坡硅质岩的 REE 地球化学特征及其意义. 中国地质, 35 (5): 879 ~ 887.
- Achterberg E P, Van den Berg C M G, Colombo C. 2003. High resolution monitoring of dissolved Cu and Co in coastal surface waters of the western North Sea. *Contin. Shelf Res.*, 23: 611 ~ 623.
- Algeo T J. 2004. Can marine anoxic events draw down the trace element inventory of seawater? *Geology*, 32: 1057 ~ 1060.
- Algeo T J, Lyons T W. 2006. Mo - total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography*, 21, PA1016, doi: 10.1029/2004PA001112.
- Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.*, 206: 289 ~ 318.
- Anbar A D. 2004. Molybdenum stable isotopes: observations interpretations and directions. *Rev. Mineral. Geochem.*, 55: 429 ~ 454.
- Anbar A D, Knoll A H. 2002. Proterozoic ocean chemistry and evolution: a bioinorganic bridge? *Science*, 297: 1137 ~ 1142.
- Barnes C E, Cochran J K. 1990. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 97: 94 ~ 101.
- Bertine K K, Turekian K K. 1973. Molybdenum in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1415 ~ 1434.
- Böning P, Brumsack H J, Böttcher M E, Schnetger B, Kriete C, Kallmeyer J, Borchers S L. 2004. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 4429 ~ 4451.
- Bratton J F, Berry W B N, Morrow J R. 1999. Anoxia pre-dates Frasnian—Famennian boundary mass extinction horizon in the Great Basin, USA. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 154 (3): 275 ~ 292.
- Breit G N, Wanty R B. 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chem. Geol.*, 91: 83 ~ 97.
- Broecker W S, Peng T H. 1982. *Tracers in the Sea*. New York: Eldigio Press, 0 ~ 690.

- Brumsack H J. 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geol. Rundsch.*, 78: 851 ~ 882.
- Calvert S E, Pedersen T F. 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments: implications for the geological record. *Mar. Geol.*, 113: 67 ~ 88.
- Calvert S E, Piper D Z. 1984. Geochemistry of ferromanganese nodules: multiple diagenetic metal sources in the deep sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1913 ~ 1928.
- Campbell A C, Palmer M R, Klinkhammer G P, Bowers T S, Edmond J M, Lawrence J R, Casey J F, Thompson G, Humphris S, Rona P, Karson J A. 1988. The chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge. *Nature*, 335: 514 ~ 519.
- Canfield D E. 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature*, 396: 405 ~ 453.
- Canfield D E, Poulton S W, Narbonne G M. 2007. Late-Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life. *Science*, 315: 92 ~ 95.
- Chaillou G, Anschutz P, Lavaux G, Schöfer J, Blanc G. 2002. The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Mar. Chem.*, 80: 41 ~ 59.
- Crusius J, Calvert S, Pedersen T, Sage D. 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic, and sulfidic conditions of deposition. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 145: 65 ~ 78.
- Des Marais D J, Strauss H, Summons R E, Hayes J M. 1992. Carbon isotope evidence for the stepwise oxidation of the Proterozoic environment. *Nature*, 359: 605 ~ 609.
- Emerson S R, Huested S S. 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar. Chem.*, 34: 177 ~ 196.
- Erickson B E, Helz G R. 2000. Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 1149 ~ 1158.
- Fernex F, Février G, Benaim J, Arnoux A. 1992. Copper, lead and zinc trapping in Mediterranean deep-sea sediments: probable coprecipitation with manganese and iron. *Chem. Geol.*, 98: 293 ~ 308.
- Fike D A, Grotzinger J P, Pratt L M, Summons R E. 2006. Oxidation of the Ediacaran ocean. *Nature*, 444: 744 ~ 747.
- Fouquet Y, Von Stackelberg U, Charlou J L, Erzinger J, Herzig P M, Mühe R, and Wiedicke M. 1993. Metallogenesis in back-arc environments: the Lau Basin example. *Econ. Geol.*, 88: 2154 ~ 2181.
- Francois R. 1988. A study on the regulation of the concentrations of some trace metals (Rb, Sr, Zn, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Mn and Mo) in Saanich Inlet sediments, British Columbia, Canada. *Mar. Geol.*, 83: 285 ~ 308.
- Grosjean E, Adam P, Connan P, Albrecht P. 2004. Effects of weathering on nickel and vanadyl porphyrins of a Lower Toarcian shale of the Paris basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 789 ~ 804.
- Guo Q J, Shields G A, Liu C Q, Strauss H, Zhu M Y, Pi D H, Goldberg T, Yang X L. 2007. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran—Cambrian successions in South China: Implications for organosedimentary metal enrichment and silicification in the early Cambrian. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254: 194 ~ 216.
- Helz G R, Miller C V, Charnock J M, Mosselmans J L W, Patrick R A D, Garner C D, Vaughan D J. 1996. Mechanisms of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidences. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3631 ~ 3642.
- Hild E, Brumsack H J. 1998. Major and minor element geochemistry of Lower Aptian sediments from the NW German Basin (core Hoheneggelsen KB 40). *Cretac. Res.*, 19: 615 ~ 633.
- Huerta-Diaz M A, Morse J W. 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.*, 29: 119 ~ 144.
- Huerta-Diaz M A, Morse J W. 1992. Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2681 ~ 2702.
- Isozaki Y. 1997. Permo—Triassic boundary superanoxia and stratified superocean: records from lost deep sea. *Science*, 276: 235 ~ 238.
- Jacot des Combes H, Caulet J P, Tribouillard N. 1999. Pelagic productivity changes in the equatorial area of the NW Indian Ocean during the last 400 kyr. *Mar. Geol.*, 158: 27 ~ 55.
- James R H, Elderfield H, Palmer M R. 1995. The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (4): 651 ~ 659.
- Jones B, Manning D A C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.*, 111: 111 ~ 129.
- Kaiho K. 1991. Global changes of Paleogene aerobic/anaerobic benthic foraminifera and deep - sea circulation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 83(1 ~ 3): 65 ~ 85.
- Kaiho K, Kajiwara Y, Tazaki K, Ueshima M, Takeda N, Kawahata H, Arinobu T, Ishiwatari R, Hirai A, Lamolda M A. 1999. Oceanic primary productivity and dissolved oxygen levels at the Cretaceous/Tertiary boundary: their decrease, subsequent warming, and recovery. *Paleoceanography*, 14 (4): 511 ~ 524.
- Kimura H, Watanabe Y. 2001. Ocean anoxia at the Precambrian - Cambrian boundary. *Geology*, 29: 995 ~ 998.
- Klinkhammer G P, Palmer M R. 1991. Uranium in the oceans: where it goes and why. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 1799 ~ 1806.
- Knoll A H. 1992. The early evolution of eukaryotes: a geological perspective. *Science*, 256: 622 ~ 627.
- Knoll A H. 2003. Life on a young planet: the first three billion years of evolution on Earth. Princeton/Oxford: Princeton Univ. Press, 277.
- Kryc K A, Murray R W, Murray D W. 2003. Elemental fractionation of Si, Al, Ti, Fe Ca, Mn, P, and Ba in five marine sedimentary reference materials: results from sequential extractions. *Anal. Chim. Acta*, 487: 117 ~ 128.
- Lewan M D, Maynard J B. 1982. Factors controlling the enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 2547 ~ 2560.
- Lyons T W, Werne J P, Hollander D J, Murray R W. 2003. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chem. Geol.*, 195: 131 ~ 157.
- C R. 2006. Explaining the Cambrian “explosion” of animals. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 34: 355 ~ 384.
- McFadden K A, Huang J, Chu X, Jiang G, Kaufman A J, Zhou C, Yuan X and Xiao S. 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 105 (9): 3197 ~ 3202.
- McLennan S M. 2001. Relationships between the trace element

- composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2 (4), doi: 10.1029/2000GC000109.
- McManus J, Berelson W M, Klinkhammer G P, Hammond D E, Holm C. 2005. Authigenic uranium: relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 95 ~ 108.
- Michard A, Albarède F. 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem. Geol.*, 55: 51 ~ 60.
- Mitra A, Elderfield H, Greaves M J. 1994. Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge. *Mar. Chem.*, 46: 217 ~ 235.
- Morford J L, Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 1735 ~ 1750.
- 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 sediments, Saanich Inlet, BC. *Mar. Geol.*, 174: 355 ~ 369.
- Morse J W, Luther III G W. 1999. Chemical influences on trace metal - sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 3373 ~ 3378.
- Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Gerlach D C, Russ III G P, Jones D L. 1992. Rare earth, major, and trace element composition of Monterey and DSDP chert and associated host sediment; assessing the influence of chemical fractionation during diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2657 ~ 2671.
- Nameroff T J, Balistrieri L S, Murray J W. 2002. Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 1139 ~ 1158.
- Nameroff T J, Calvert S E, Murray J W. 2004. Glacial - interglacial variability in the eastern tropical North Pacific oxygen minimum zone recorded by redox-sensitive trace metals. *Paleoceanography* 19, PA1010. doi: 10.1029/2003PA000912.
- Pedersen T F, Vogel J S, Southon J R. 1986. Copper and manganese in hemipelagic sediments: diagenetic contrasts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 2019 ~ 2031.
- Piper D Z, Perkins R B. 2004. A modern vs. Permian black shale—the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chem. Geol.*, 206: 177 ~ 197.
- Pujol F, Berner Z, Stüben D. 2006. Palaeoenvironmental changes at the Frasnian/Famennian boundary in key European sections: Chemostratigraphic constraints. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240 (1 ~ 2): 120 ~ 145.
- Riboulleau A, Baudin F, Deconinck J F, Derenne S, Largeau C, Tribouillard N. 2003. Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment: the Upper Jurassic Kashpir Oil Shales (Volga Basin, Russia). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 197: 171 ~ 197.
- Rimmer S M. 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian - Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chem. Geol.*, 206: 373 ~ 391.
- Rimmer S M, Thompson J A, Goodnight S A, Robl T L. 2004. Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian - Mississippian marine black shales: geochemical and petrographic evidence. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 215: 125 ~ 154.
- Riquier L, Tribouillard N, Averbuch O, Devleeschouwer X, Riboulleau A. 2006. The Late Frasnian Kellwasser horizons of the Harz Mountains (Germany): two oxygen-deficient periods resulting from contrasting mechanisms. *Chem. Geol.*, 233 (1 ~ 2): 137 ~ 155.
- Rogers J J W, Adams J A S. 1976. Handbook of thorium and uranium geochemistry. Beijing: Atomic Press (Chinese version).
- Russell A D, Morford J L. 2001. The behavior of redox-sensitive metals across a laminated—massive—laminated transition in Saanich Inlet, British Columbia. *Mar. Geol.*, 174 (1 ~ 4): 341 ~ 354.
- Sageman B B, Murphy A E, Werne J P, Ver Straeten C A, Hollander D J, Lyons T W. 2003. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle Upper Devonian, Appalachian Basin. *Chem. Geol.*, 195: 229 ~ 273.
- Schröder S, Grotzinger J P. 2007. Evidence for anoxia at the Ediacaran - Cambrian boundary: the record of redox-sensitive trace elements and rare earth elements in Oman. *Journal of the Geological Society, London*, 164: 175 ~ 187.
- Shen Yanan, Zhang Tonggang, Hoffman P F. 2008. On the coevolution of Ediacaran oceans and animals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 105: 7376 ~ 7381.
- Sun Y Z, Püttmann W. 2000. The role of organic matter during copper enrichment in Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany. *Org. Geochem.*, 31: 1143 ~ 1161.
- Sundby B, Martinez P, Gobeil C. 2004. Comparative geochemistry of cadmium, rhenium, uranium and molybdenum in continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 2485 ~ 2493.
- Thomson J, Jarvis I, Green D R H, Green D. 1998. Oxidation fronts in Madeira Abyssal Plain turbidites; persistence of early diagenetic trace-element enrichments during burial, Site 950. In: Weaver P P E, Schmincke H U, Firth J V, Duffield W (Eds.), *Proc. ODP, Sci. Results*, vol. 157. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 559 ~ 572.
- Tribouillard N, Desprairies A, Lallier-Vergès E, Moureau N, Ramdani A, Ramanampisoa L. 1994. Geochemical study of organic-rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (G. B.): productivity vs. anoxia. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 108: 165 ~ 181.
- Tribouillard N, Averbuch O, Devleeschouwer X, Racki G, Riboulleau A. 2004a. Deep-water anoxia over the Frasnian - Famennian boundary (La Serre, France): a tectonically-induced oceanic anoxic event? *Terra Nova*, 16: 288 ~ 295.
- Tribouillard N, Riboulleau A, Lyons T, Baudin F. 2004b. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized organic matter of marine origin as recorded by various Mesozoic formations. *Chem. Geol.*, 213: 385 ~ 401.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem. Geol.*, 232: 12 ~ 32.
- Turgeon S, Brumsack H J. 2006. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian - Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria - Marche Basin of central Italy. *Chem. Geol.*, 234 (3 ~ 4): 321 ~ 339.
- Vorlicek T P, Kahn M D, Kasuya Y, Helz G R. 2004. Capture of molybdenum in pyrite-forming sediments: role of ligand-induced reduction by polysulfides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 547 ~ 556.
- Wanty R B, Goldhaber R. 1992. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems; accumulation of

- vanadium in sedimentary rock. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 171 ~ 183.
- Webb G E, Kamber B S. 2000. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 1557 ~ 1564.
- Wehrli B, Stumm W. 1989. Vanadyl in natural waters: adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 69 ~ 77.
- Werne J P, Lyons T W, Hollander D J, Formolo M J, Sinninghe Damsté J S. 2003. Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chem. Geol.*, 195: 159 ~ 179.
- Whitfield M. 2001. Interactions between phytoplankton and trace metals in the ocean. *Advances in Marine Biology*, 41: 1 ~ 128.
- Wignall P B, Myers K J. 1988. Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: a new approach. *Geology*, 16: 452 ~ 455.
- Wignall P B, Twitchett R J. 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction. *Science*, 272: 1155 ~ 1158.
- Wijnsman J W M, Middelburg J J, Heip C H R. 2001. Reactive iron in Black Sea sediments: implications for iron cycling. *Mar. Geol.*, 172: 167 ~ 180.
- Zheng Y, Anderson R F, Van Geen A, Kuwabara J. 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 4165 ~ 4178.
- Zheng Y, Anderson R F, Van Geen A, Fleisheir M Q. 2002a. Preservation of non-lithogenic particulate uranium in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 3085 ~ 3092.
- Zheng Y, Anderson R F, Van Geen A, Fleisheir M Q. 2002b. Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 1759 ~ 1772.

Redox Sensitive Trace Elements as Paleoenvironments Proxies

CHANG Huajin^{1, 2, 3)}, CHU Xuelei^{1, 2)}, FENG Lianjun^{1, 2)}, HUANG Jing^{1, 2, 3)}, ZHANG Qirui¹⁾

1) *Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029;*

2) *Key Laboratory of Mineral Resources, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029;*

3) *Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049*

Abstract : Redox conditions in marine settings controlled the concentrations of redox sensitive trace elements in sediments and sedimentary rocks. Thus, the concentrations of them could be used to reconstruct the paleoredox. Redox sensitive trace elements, U, V and Mo, have fewer origins and (mostly) do not move after deposition and burial, consequently, the sediments and sedimentary rocks retained the primary concentrations of these elements and could reflect the characteristics of the depositional conditions. These confer to U, V and Mo a good value as proxies for paleoredox. In oxic to suboxic conditions, U, V and Mo do not enrich; however, U and V enrich in anoxic and euxinic conditions but Mo just enriches in euxinic settings. Therefore, the combined use of U, V and Mo concentrations may allow us to distinguish the redox conditions. However, we should pay attention to the influences of the degree of depositional environments restriction, diagenesis and postdepositional reoxygenation on the concentrations of these elements. When using redox sensitive trace elements to reconstruct the paleoredox, we must assess sources of trace elements concentrations in the sediments or sedimentary rocks, and eliminate the influence of non-hydrogenous sources of trace elements, then use a suite of trace elements to reconstruct paleoredox may give credible conclusions.

Key words: trace elements; redox; anoxic; paleo-ocean; paleoenvironment

