

末次冰消期以来东海内陆架沉积物活性铁命运及其环境响应*

孔凡兴¹ 张哲远² 徐方建³ 董江⁴ 李安春⁵
谷玉¹ 胡利民¹ 陈天宇² 刘喜停¹

- 1 中国海洋大学海洋地球科学学院, 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 山东青岛 266100
2 南京大学地球科学与工程学院, 内生金属矿床成因机制国家重点实验室海洋地球化学研究中心, 江苏南京 210023
3 海南大学海洋科学与工程学院, 海南海口 570228
4 自然资源部第一海洋研究所海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东青岛 266061
5 中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室, 山东青岛 266071

摘要 陆架沉积物活性铁在海洋铁生物地球化学循环中扮演着重要角色, 但是其对陆架沉积环境演化的响应机制还不明确。本研究以东海内陆架 EC2005 岩心沉积物为例, 探讨末次冰消期以来沉积环境演化对东海内陆架活性铁命运的影响。EC2005 岩心沉积物总铁/铝 (Fe_T/Al) 比值平均为 0.54, 活性铁/总铁 (Fe_{HR}/Fe_T) 比值平均为 0.29, 表明长江输入的陆源细粒沉积物是研究区主要的颗粒铁来源。活性铁组分的平均含量由高到低依次为易还原的(氢)氧化物铁 (Fe_{ox1} , 0.64%)、黄铁矿铁 (Fe_{py} , 0.32%)、可还原的(氢)氧化物铁 (Fe_{ox2} , 0.23%)、碳酸盐铁 (Fe_{carb} , 0.09%)。其中, Fe_{py} 和 Fe_{carb} 含量随深度变化呈现出此消彼长的趋势, 这是碳酸(氢)根离子和硫化物竞争亚铁离子的结果, 受末次冰消期以来沉积环境和氧化还原状态的控制。 Fe_{ox1} 与有机碳含量的变化密切相关, 并对 Fe_{py} 和 Fe_{carb} 含量的变化起着重要的控制作用。在陆相沉积环境中 (17.3~13.1 ka), Fe_{ox1} 主要转化为 Fe_{carb} , Fe_{py} 含量几乎为 0; 在海陆过渡环境中 (13.1~7.3 ka), Fe_{carb} 含量减少, Fe_{py} 含量增加; 在海相沉积环境中 (7.3 ka 至今), Fe_{py} 含量达到最大值, Fe_{carb} 含量在表层显著增加。本研究强调了沉积环境演化对陆架活性铁命运的控制, 为研究现代和深时海洋的 C-S-Fe 生物地球化学循环提供了新的视角。

关键词 活性铁 东海内陆架 沉积环境 海平面变化 有机碳矿化

第一作者简介 孔凡兴, 男, 1999 年生, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋沉积学。E-mail: kongfanxing@stu.ouc.edu.cn。

通讯作者简介 刘喜停, 男, 1983 年生, 中国海洋大学教授, 主要研究方向为海洋沉积学。E-mail: liuxiting@ouc.edu.cn。

中图分类号: P512.2 文献标志码: A

Fate of reactive iron in inner shelf sediments of the East China Sea in response to environmental evolution since the last deglaciation

* 国家自然科学基金项目 (编号: 42276060) 和山东省优秀青年基金项目 (编号: ZR2021YQ26) 资助。[Co-funded by the General Project of National Natural Science Foundation of China (No.42276060) and the Outstanding Youth Fund Project of Shandong Province (No. ZR2021YQ26)]

收稿日期: 2023-12-29 改回日期: 2024-03-18

KONG Fanxing¹ ZHANG Zheyuan² XU Fangjian³ DONG Jiang⁴ LI Anchun⁵
 GU Yu¹ HU Limin¹ CHEN Tianyu² LIU Xiting¹

¹ Key Laboratory of Submarine Geosciences and Prospecting Technology, College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Shandong Qingdao 266100, China

² Center for Marine Geochemistry Research, State Key Laboratory for Mineral Deposit Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

³ School of Marine Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China

⁴ Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, First Institute of Oceanography of Ministry of Natural Resources, Shandong Qingdao 266061, China

⁵ Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology of Chinese Academy of Sciences, Shandong Qingdao 266071, China

Abstract The reactive iron in shelf sediments plays an important role in the marine iron biogeochemical cycle, however, its response mechanism to the evolution of shelf sedimentary environments is still unclear. This study focuses on shelf sediments of core EC2005 from the East China Sea inner shelf to explore the influence of sedimentary environmental evolution on the fate of reactive iron since the last deglaciation. The average ratio of total iron to aluminum (Fe_T/Al) in core EC2005 sediments is 0.54, and the average ratio of reactive iron to total iron (Fe_{HR}/Fe_T) is 0.29, indicating that terrigenous fine-grained sediments input from the Changjiang River are the main source of particulate iron in the study area. The average content of reactive iron speciation from high to low is easily reducible (oxyhydr) oxide iron (Fe_{ox1} , 0.64%), pyrite iron (Fe_{py} , 0.32%), reducible (oxyhydr) oxide iron (Fe_{ox2} , 0.23%) and carbonate iron (Fe_{carb} , 0.09%). The relative contents of Fe_{py} and Fe_{carb} exhibit opposite trends along the core depth, indicating competition between carbonate (bicarbonate) ions and sulfide ions for ferrous iron during the early diagenetic process. This competition is primarily controlled by the sedimentary environment and redox state of the East China Sea inner shelf since the last deglaciation. Fe_{ox1} is closely related to the change of organic carbon content and plays an important role in controlling the variations of Fe_{py} and Fe_{carb} contents. In continental environments (17.3–13.1 ka), Fe_{ox1} is mainly converted into Fe_{carb} , and Fe_{py} content is almost zero. In transitional environments (13.1–7.3 ka), Fe_{carb} content decreases accompanied by an increase in Fe_{py} content. In marine environments (7.3 ka to present), Fe_{py} content reaches a maximum, and Fe_{carb} content increases significantly in the surface layers. Our findings highlight the control of the sedimentary environment on the fate of reactive iron in shelf sediments, providing a new perspective for studying modern and deep-time marine C–S–Fe biogeochemical cycles.

Key words reactive iron, East China Sea inner shelf, sedimentary environment, sea level change, organic carbon mineralization

About the first author KONG Fanxing, born in 1999, master degree candidate of geology at Ocean University of China, is engaged in marine sedimentology. E-mail: kongfanxing@stu.ouc.edu.cn.

About the corresponding author LIU Xiting, born in 1983, a professor at Ocean University of China, is engaged in marine sedimentology. E-mail: liuxiting@ouc.edu.cn.

1 概述

铁(Fe)是陆地和海洋沉积物中普遍存在的元素,在大部分海洋沉积物中,铁浓度范围在0 wt.%

~10 wt.% (Raiswell and Canfield, 1998; Clarkson *et al.*, 2014; Hardisty *et al.*, 2018)。作为浮游植物的重要限制性营养元素,铁的供应对开放大洋初级

生产力具有重大影响,进而影响全球碳循环,并最终影响全球气候(Mackenzie and Andersson, 2013)。此外,活性铁的供应对大陆边缘沉积物中有机碳的保存和埋藏(胡利民等, 2023; Zhao *et al.*, 2023)以及C-S-Fe生物地球化学循环起着重要作用(Berner, 1970; Raiswell and Canfield, 1998; Liu *et al.*, 2020)。

海洋中铁的主要来源包括:河流、冰川输入的陆源风化铁,风尘输入的铁,海底热液喷发注入的铁,沉积物中溶解释放的铁以及人类活动产生的含铁气溶胶等类型(Raiswell and Canfield, 1998; Conway and John, 2014; 陈天宇等, 2019; 郭柏等, 2023)。尽管无法量化每一种来源的具体贡献,但河流输入的陆架铁无疑是海洋铁的主要来源(Raiswell, 2006)。近年来,陆架铁向开阔海洋中的运输日益引起关注, Lyons 和 Severmann(2006)提出了活性铁从氧化陆架到硫化盆地的运输机制,并分为有氧和缺氧 2 种途径。研究发现,陆架铁的命运受到多种因素的影响,如沉积物来源、氧化还原状态、局部水动力、沉积过程以及生物地球化学行为等(Li *et al.*, 2015, 2017),特别是在大河主导的边缘海,其源汇过程非常复杂,亟需开展相关研究(Aller *et al.*, 1986; Zhao *et al.*, 2023)。

此外,由于铁是常见的变价元素,对水体氧化还原状态非常敏感,因此也被广泛应用在识别和重建古海洋环境的氧化还原状态上(Raiswell and Canfield, 1998; Poulton *et al.*, 2004a; Raiswell *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2020; 金承胜等, 2024)。Berner(1970)曾定义活性铁为能与硫化氢(H_2S)反应生成黄铁矿的铁,并提出使用浓盐酸提取活性铁的方法。近年来,不同学者又提出了不同的铁组分提取方法(李超等, 2013)。Poulton 和 Canfield(2005)利用“逐步提取法”获得沉积物中的高活性铁(Highly Reactive Iron, Fe_{HR}),包括黄铁矿铁(Fe_{py})、碳酸盐铁(Fe_{carb})、易还原的(氢)氧化物铁(Fe_{ox1})、可还原的(氢)氧化物铁(Fe_{ox2})以及磁铁矿铁(Fe_{mag}),即 $Fe_{HR} = Fe_{carb} + Fe_{ox1} + Fe_{ox2} + Fe_{mag} + Fe_{py}$ 。本研究所关注的活性铁为 Poulton 和 Canfield(2005)利用“逐步提取法”提取的高活性铁。除了各种活性铁(Fe_{HR})之外,沉积物中还包括活性较差的硅酸盐铁(Fe_{PRS})和不活动的铁(Fe_U),上述总和为总铁(Fe_T)。前

人通过分析沉积物样品中 Fe_{HR} 占 Fe_T 的比例(Fe_{HR}/Fe_T)以及 Fe_{py} 占 Fe_{HR} 的比例(Fe_{py}/Fe_{HR})来识别水体的氧化还原环境(Raiswell and Canfield, 1998; Poulton and Raiswell, 2002; Poulton and Canfield, 2011)。然而,最近的研究表明,海洋沉积物和沉积岩中的铁组分不仅受氧化还原状态的影响,还受区域铁来源、沉积条件、成岩过程、变质作用和后期蚀变作用等因素的影响(Pasquier *et al.*, 2022)。因此,开展陆架活性铁命运的研究对重建古海洋环境也具有重要意义。

中国东海具有宽阔、平缓的陆架,接受大量周边河流沉积物的输入,是研究沉积物源汇过程以及沉积环境演化的重要区域(Liu *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2016; 焦念志等, 2018; Zhang *et al.*, 2019; 石学法等, 2021)。东海内陆架含有大量活性铁, Zhu 等(2012)对东海表层活性铁的研究表明其受物源、粒度和氧化还原等的控制。末次冰消期以来,东海内陆架经历了剧烈的海陆环境演化,势必会影响沉积物铁组分的命运,但目前的研究仅仅局限于与硫化物相关的铁(黄铁矿)(常鑫等, 2020; Liu *et al.*, 2022)。为厘清海陆环境演化对陆架活性铁源汇过程的控制机制,选取东海内陆架泥质区 EC2005 钻孔岩心沉积物为研究对象,并结合前人研究结果来探讨沉积环境演变与铁组分之间的关系。本研究将有助于认识大河影响下泥质区的颗粒铁来源、沉积及埋藏过程,对理解边缘海泥质区内的 C-S-Fe 生物地球化学循环具有重要意义。

2 区域背景

东海位于东亚大陆边缘 $22^\circ N$ 与 $33^\circ N$ 之间,连接最大的大陆(欧亚大陆)和最大的海洋(太平洋),是世界上最大的陆架海之一,由东海大陆架、大陆坡和冲绳海槽组成,面积约为 $7.7 \times 10^5 km^2$,平均水深为 370 m(秦蕴珊和赵一阳, 1987)。东海以平坦开阔的大陆架著称于世界,大陆架最大宽度约为 570 km,大致由西北向东南倾斜,坡度为 0.017° ,平均水深为 72 m,以 50 ~ 60 m 等深线为界可将东海大陆架划分为内陆架与外陆架 2 部分(秦蕴珊和赵一阳, 1987)。

东海大陆架每年接受大量来自沿岸河流的物质,其中,长江的贡献尤为显著,长江每年向东海输送 $900 km^3$ 的淡水和 470 Mt 的泥沙,其中约有

150 Mt 的泥沙被再悬浮并向南输送到泥质区 (Milliman *et al.*, 1985; Wu *et al.*, 2007)。此外, 浙闽和台湾的山溪小河流 (如钱塘江、甌江、闽江和浊水溪等) 对东海的陆源输入也有一定的贡献 (Liu *et al.*, 2018a) (图 1)。研究区附近的洋流主要包括黑潮 (Kuroshio Current, KC)、台湾暖流 (Taiwan Warm Current, TWC)、浙闽沿岸流 (Zhe-Min Coastal Current, ZMCC) 以及长江冲淡水 (The Changjiang Diluted Water, CDW) (图 1)。这些洋流不仅具有显著的季节性特征, 还深刻影响着东海的海洋环境和生态系统。其中, 台湾暖流流速较慢、流幅较窄, 因其源头是黑潮暖流, 具有高温高盐的特性, 主要影响水深 50~100 m 的陆架区域 (Chen and Sheu, 2006)。浙闽沿岸流整体具有盐度低、水温变化大等特点, 主要分布在浙江、福建沿岸海域。夏季, 西南季风盛行, 浙闽沿岸流向东北方向流动, 流速强、流幅宽, 并与长江及钱塘江的淡水汇合, 向东或东北方向流去; 而冬季, 东北季风主导, 流向转为西南, 流速减弱、流幅变窄, 与长江冲淡水汇合后向南流向台湾海峡, 与南海沿岸相接 (金翔龙, 1992)。在地形、洋流、潮汐等相互作用下, 一个由中晚全新世长江物质主导的泥质沉积区在东海内陆架上形成, 其长约 800~1000 km, 沉积厚度介于 0~40 m 之间, 为现代沉积中心和陆源物质的“汇” (Liu *et al.*, 2007; 李安春和张凯棣, 2020), 是研究沉积环境演化以及 C-S-Fe 生物地球化学循环的理想区域 (Saito *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2021)。

3 材料与方 法

3.1 研究材料

本研究所用的 EC2005 岩心钻孔位于东海内陆架浙闽沿岸泥质区。上海海洋石油局第一海洋地质调查大队勘 407 轮于 2005 年 11 月在该孔取样, 钻孔坐标为 121°20.0036'E、27°25.0036'N, 采样站位的水深 36 m, 钻探深度 60.20 m, 平均取心率 94.4%, 本研究所用岩心长度为 58.52 m。

徐方建等 (2009) 和 Liu 等 (2021) 对 EC2005 钻孔岩心沉积物岩性、粒度、地球化学等多项指标进行了综合研究, 并将岩心自底到顶分为 3 段: U1: 60.20~41.00 m (17.3~13.1 ka), 为陆相沉积物;

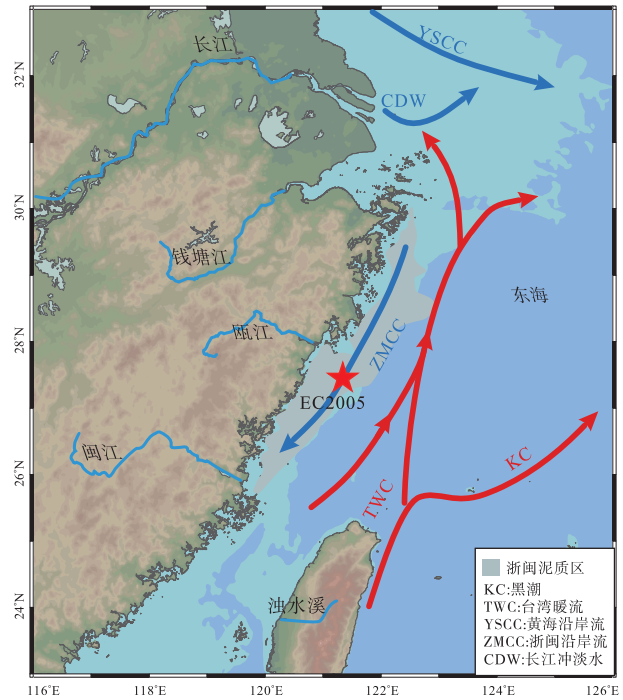


图 1 东海洋流发育及 EC2005 钻孔位置

Fig. 1 Ocean currents development and location of Core EC2005 in the East China Sea

U2: 41.00~28.06 m (13.1~7.3 ka), 为海陆过渡相沉积物; U3: 28.06~0 m (7.3 ka 至今), 为海相沉积物。

3.2 铁组分逐步提取法

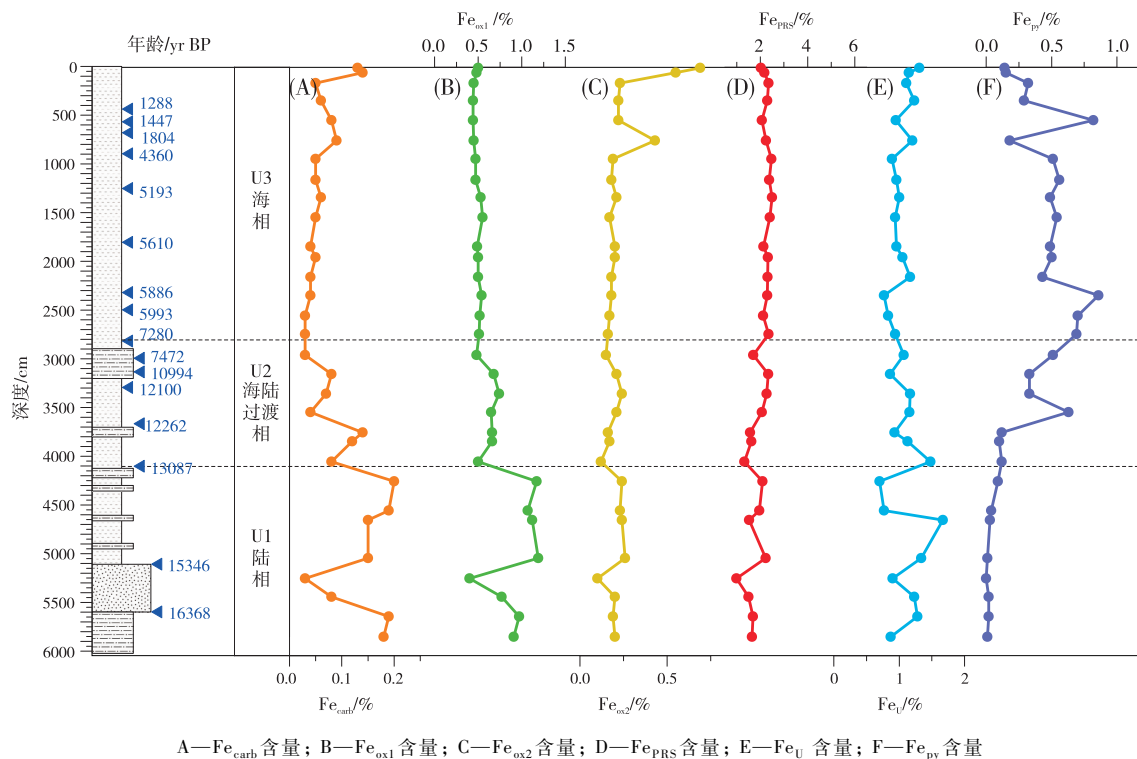
铁组分的提取参考了 Poulton 和 Canfield (2005) 提出的“逐步提取法”。分别通过乙酸和乙酸钠混合溶液提取 Fe_{carb} 、盐酸羟胺混合溶液提取 Fe_{ox1} 、连二亚硫酸钠和柠檬酸钠混合溶液提取 Fe_{ox2} 、盐酸提取 Fe_{PRS} , 由于磁铁矿 (Fe_{mag}) 在海洋沉积物中的含量并不高 (Zhu *et al.*, 2012), 且连二亚硫酸钠混合溶液对磁铁矿也有较强的溶解作用 (Henkel *et al.*, 2016), 因此本实验并未单独提取 Fe_{mag} 。具体操作如下: (1) 称取约 100 mg 沉积物样品于 10 mL 干净的离心管中; (2) 依次向其中加入 10 mL、1 mol/L 的乙酸和乙酸钠混合溶液 (调至 pH=4.5), 并将其放置于常温摇床 24 h, 以提取 Fe_{carb} ; (3) 向上一步样品残渣中加入 5 mL、1 mol/L 的盐酸羟胺和乙酸混合溶液, 放置于常温摇床 48 h, 以提取 Fe_{ox1} ; (4) 向上一步样品残渣中加入 5 mL 连二亚硫酸钠、柠檬酸钠、乙酸混合溶液 (调至 pH=4.8), 放置于常温摇床 2 h, 以提

取 Fe_{ox2} ；(5) 向剩余样品中加入 5 mL、6 mol/L 的盐酸，置于特氟龙溶样罐中 120 °C 加热 2 h，以提取 Fe_{PRS} 。使用美国地质勘探局(USGS)锰结核 Nod-A-1 标样来验证铁组分提取实验的回收率，各铁组分含量之和与 Fe_T 含量参考值之间偏差小于 6%，且大部分 Fe 在提取 Fe_{ox1} 和 Fe_{ox2} 的过程中被提取出来，能够很好地反映锰结核的性质，支持了铁组分提取结果的可靠性(Koschinsky and Hein, 2003)。 Fe_{py} 的含量由铬还原法获取的还原态硫(CRS)换算而来(Liu *et al.*, 2019)。 Fe_U 含量通过 Fe_T 含量与上述测得铁组分含量的差值计算获得，即 $Fe_U = Fe_T - Fe_{py} - Fe_{carb} - Fe_{ox1} - Fe_{ox2} - Fe_{PRS}$ ，其中 Fe_T 含量数据源自之前的研究(徐方建等, 2010)。

4 结果

EC2005 钻孔岩心沉积物铁组分含量随深度变化如图 2 所示，6 种铁组分平均含量由高到低依次是 Fe_{PRS} 、 Fe_U 、 Fe_{ox1} 、 Fe_{py} 、 Fe_{ox2} 、 Fe_{carb} ，平均含量分别为 2.03%、1.06%、0.64%、0.32%、0.23%、0.09%。 Fe_{carb} 为 EC2005 岩心沉积物含量最低的铁组分，在 U1， Fe_{carb} 含量随深度的减小呈

现先降低后增加的趋势，在 U2， Fe_{carb} 含量随深度的减小呈现波动降低的趋势，在 U3， Fe_{carb} 含量整体较低、接近于 0，随深度的减小缓慢增加(图 2-A)。 Fe_{ox1} 为 EC2005 钻孔岩心沉积物含量最高的活性铁组分，在 U1， Fe_{ox1} 含量变化同 Fe_{carb} 相似，随深度的减小呈现先降低后增加的趋势，在 U2， Fe_{ox1} 含量随深度的减小先缓慢增加后缓慢降低，在 U3， Fe_{ox1} 含量基本变化不大(图 2-B)。 Fe_{ox2} 在 EC2005 岩心沉积物中整体变化趋势不明显，在 U1， Fe_{ox2} 含量随深度的减小呈现先降低后增加的趋势，但其变化强度明显小于 Fe_{carb} 与 Fe_{ox1} ，在 U2， Fe_{ox2} 含量随深度的减小先缓慢增加后缓慢降低，同 Fe_{ox1} 含量变化基本一致，在 U3， Fe_{ox2} 含量除了在 752 cm 深度以及浅层有突增外，其他层位无明显变化趋势(图 2-C)。 Fe_{PRS} 含量为 EC2005 钻孔岩心沉积物含量最高的铁组分，其含量变化较为稳定，围绕均值波动，无明显变化趋势(图 2-D)。 Fe_U 较 Fe_{PRS} 含量波动更为剧烈，在 U1， Fe_U 含量随深度的减小呈现先增加后降低的趋势，在 U2、U3， Fe_U 含量无明显变化趋势(图 2-E)。 Fe_{py} 为 EC2005 钻孔岩心沉积物含量第 2 高的活性铁组分，在 U1， Fe_{py} 含量基本为 0，在 U2， Fe_{py} 含量随着深



A— Fe_{carb} 含量；B— Fe_{ox1} 含量；C— Fe_{ox2} 含量；D— Fe_{PRS} 含量；E— Fe_U 含量；F— Fe_{py} 含量

图 2 东海 EC2005 钻孔岩心沉积物铁组分含量随深度的变化

Fig. 2 Variation in iron speciation in sediments along depth of Core EC2005 in the East China Sea

度的减小逐渐增加,在 U3, Fe_{py} 含量随着深度的减小先保持高位震荡随后逐渐降低(图 2-F)。

5 讨论

5.1 东海内陆架泥质区颗粒铁的来源

EC2005 钻孔岩心沉积物 Fe_T 和 Fe_{HR} 含量明显高于全球大多数大陆边缘海沉积物中的 Fe_T 和 Fe_{HR} 含量 (Raiswell and Canfield, 1998) (表 1), 表明 EC2005 钻孔岩心沉积物 Fe_T 和 Fe_{HR} 含量相对较高且来源充足。EC2005 钻孔岩心沉积物 Fe_T 与 Al 含量呈良好的线性关系(图 3-A, $R^2 = 0.78$), 与全球河流颗粒物的 Fe_T -Al 关系相似 (Poulton and Raiswell, 2005) (图 3-A), 表明 EC2005 钻孔岩心沉积物 Fe_T 与细粒的陆源含铁铝硅酸盐矿物密切相关, 其含量受陆源输入影响明显。同时, Fe_T 轴的正截距表明 EC2005 钻孔岩心沉积物 Fe_T 的一部分并不赋存于铝硅酸盐相中。此外, EC2005 钻孔岩心沉积物 Fe_T 与 Fe_{HR} 含量呈良好的正相关关系(图 3-B, $R^2 = 0.55$), 说明研究区的 Fe_{HR} 主要来自 Fe_T , 其含量变化也受陆源输入的控制。

直接比较不同沉积环境和不同来源的沉积物中铁组分含量来确定 Fe 来源可能会受到如生物碳酸盐和有机质稀释效应, 以及 Fe_T 含量变化的影响 (Zhu *et al.*, 2012)。因此, 本研究通过比较不同沉积环境和不同来源的 Fe_{HR}/Fe_T 、 Fe_{PRS}/Fe_T 和 Fe_U/Fe_T 值来进一步确定 EC2005 钻孔岩心沉积物的 Fe 来源 (Poulton and Raiswell, 2002) (图 3-C 至 3-E)。EC2005 钻孔岩心沉积物的 Fe_{HR}/Fe_T 值更接近于东海表层以及大陆边缘样品值, 明显低于长江颗粒物中 Fe_{HR}/Fe_T 值(图 3-C), 这是河口区淡水和盐水混合导致 Fe_{HR} 被胶体吸附沉淀的必然

结果 (Wen *et al.*, 1999; Poulton and Canfield, 2005; Fan *et al.*, 2008)。从 Fe_{PRS}/Fe_T 以及 Fe_U/Fe_T 值来看, EC2005 岩心沉积物中二者的比值除了接近东海表层沉积物外, 更接近长江颗粒物(图 3-D, 3-E)。 Fe_{PRS}/Fe_T 值偏高被认为是大陆边缘泥质沉积物中富铁自生黏土矿物经由逆风化作用新形成的结果 (Zhu *et al.*, 2012)。新形成的含铁黏土矿物被认为是热力学不稳定的, 因此具有化学或生物活性, 而根据奥斯特瓦尔德分布规则 (Ostwald step rule) (Stumm and Morgan, 1970), 这些矿物, 至少部分在悬浮和运输过程中随着老化和成熟而逐渐变得不那么活跃, 最终形成 Fe_{PRS} 。越来越多的证据表明, 在物理扰动的河口、三角洲和陆架沉积物中, 铝硅酸盐黏土矿物通过逆风化作用迅速形成 (Rude and Aller, 1989; Michalopoulos and Aller, 1995, 2004)。在包括长江口在内的许多河口, 常常观察到细碎屑物质上的氧化铁涂层, 这被认为有利于通过重构反应形成富铁黏土矿物 (Mayer, 1982; Rude and Aller, 1989; Michalopoulos *et al.*, 2000; Fan *et al.*, 2008; 杨守业等, 2023)。 Fe_U/Fe_T 值是 EC2005 钻孔岩心沉积物与长江颗粒物在铁组分比值中相似度最高的(图 3-E), 这可能与 Fe_U 本身的不活跃有关, 再次表明 EC2005 钻孔岩心沉积物颗粒铁主要来源于长江, 这与徐方建等 (2009) 利用稀土元素指标以及董江等 (2015) 利用重矿物组合指标研究的 EC2005 钻孔岩心沉积物来源的结果一致。另外, 之前对长江和东海内陆架表层沉积物的研究结果也表明长江陆源颗粒铁构成了东海内陆架颗粒铁的主要来源 (Li *et al.*, 2017)。

5.2 陆架铁对氧化还原状态的响应

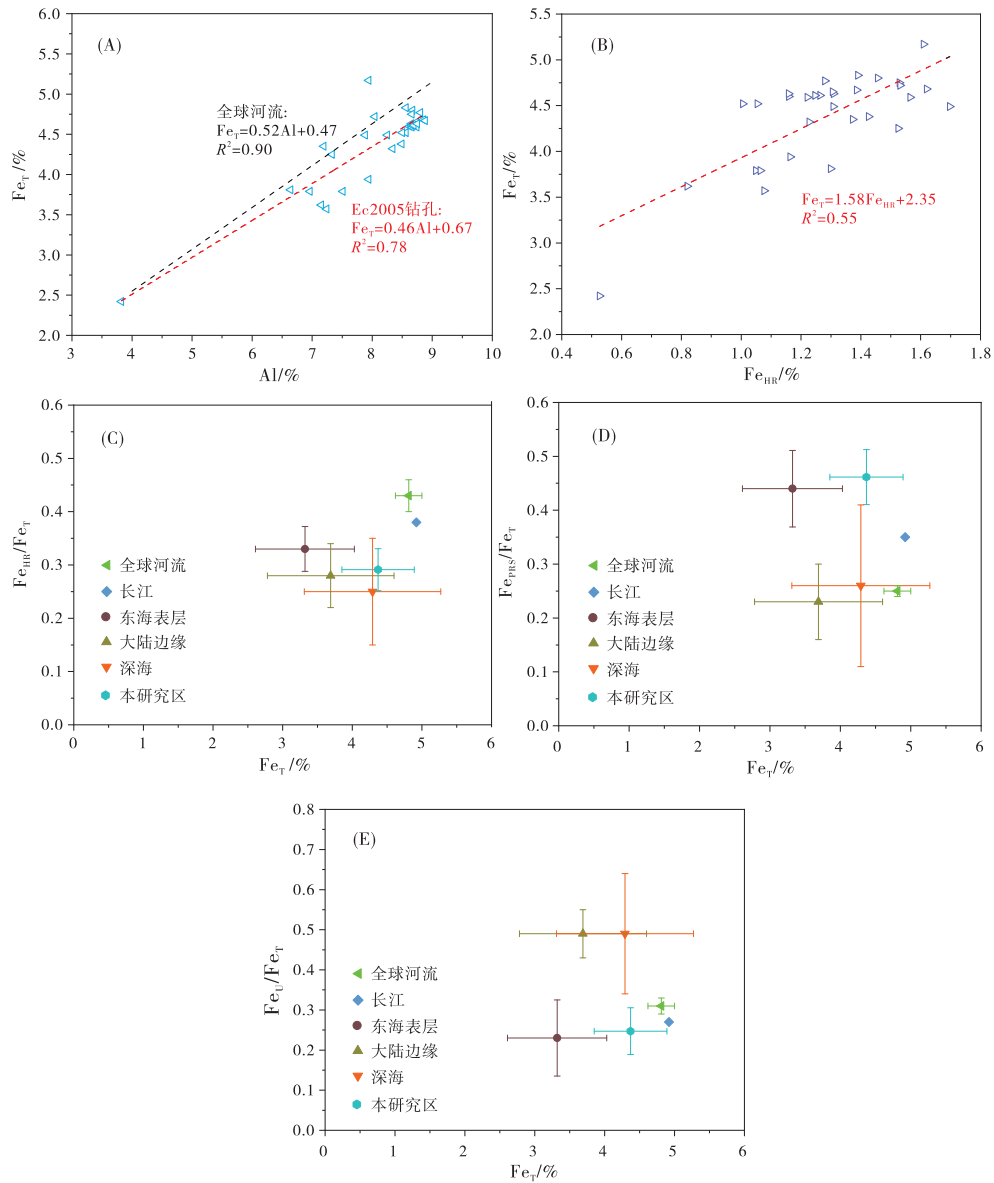
铁组分常用来判断水体的氧化还原状态, 前人

表 1 东海 EC2005 钻孔与其他不同沉积环境铁组分比较

Table 1 Comparison between iron speciation of Core EC2005 in the East China Sea and other sedimentary environments

沉积环境	$Fe_{HR}/\%$	$Fe_{PRS}/\%$	$Fe_U/\%$	$Fe_T/\%$	Fe_{HR}/Fe_T	Fe_{PRS}/Fe_T	Fe_U/Fe_T	来源
EC2005 钻孔	1.28±0.24	2.03±0.37	1.06±0.21	4.37±0.52	0.29±0.04	0.46±0.05	0.25±0.06	本研究
东海表层	1.10±0.27	1.44±0.42	0.76±0.33	3.32±0.71	0.33±0.04	0.44±0.07	0.23±0.10	(1)
大陆边缘	1.03±0.40	0.84±0.26	1.83±0.53	3.69±0.91	0.28±0.06	0.23±0.07	0.49±0.06	(2)
深海	1.06±0.47	1.00±0.58	2.25±0.67	4.29±0.98	0.25±0.10	0.26±0.15	0.49±0.15	(2)
全球河流	2.09±0.0	1.21±0.05	1.49±0.06	4.81±0.19	0.43±0.03	0.25±0.01	0.31±0.02	(3)
长江	1.87	1.72	1.34	4.92	0.38	0.35	0.27	(3)

注: (1) 数据来自 Zhu *et al.*, 2012; (2) 数据来自 Raiswell and Canfield, 1998; (3) 数据来自 Poulton and Raiswell, 2002。



A—EC2005 钻孔岩心沉积物与全球河流沉积物的 Fe_T -Al 关系图, Fe_T 与 Al 数据来自徐方建等 (2010), 全球河流数据来自 Poulton 和 Raiswell (2005); B—EC2005 钻孔岩心沉积物的 Fe_T - Fe_{HR} 关系图; C—E—EC2005 钻孔岩心沉积物与不同沉积环境沉积物的 Fe_{HR}/Fe_T - Fe_T 对比图, Fe_{PRS}/Fe_T - Fe_T 对比图和 Fe_U/Fe_T - Fe_T 对比图。全球大陆边缘沉积物以及全球深海沉积物数据来自 Raiswell 和 Canfield (1998), 全球河流沉积物以及长江沉积物数据来自 Poulton 和 Raiswell (2002), 东海表层沉积物数据来自 Zhu 等 (2012)

图 3 东海 EC2005 钻孔岩心沉积物颗粒铁来源分析

Fig. 3 Analysis of particulate iron source in sediments of Core EC2005 in the East China Sea

通过研究提出使用 Fe_{HR}/Fe_T 和 Fe_{py}/Fe_{HR} 值来区分水体的氧化和缺氧环境, 具体如下: $Fe_{HR}/Fe_T \leq 0.22$ 指示氧化环境; Fe_{HR}/Fe_T 值介于 0.22 和 0.38 之间指示可能氧化环境; $Fe_{HR}/Fe_T \geq 0.38$ 且 $Fe_{py}/Fe_{HR} \geq 0.8$ 指示硫化环境; $Fe_{HR}/Fe_T \geq 0.38$ 且 $0.7 < Fe_{py}/Fe_{HR} < 0.8$ 指示可能硫化环境; $Fe_{HR}/Fe_T \geq 0.38$ 且 $Fe_{py}/Fe_{HR} \leq 0.7$ 指示铁化环境 (Raiswell and Canfield, 1998; Poulton and Raiswell, 2002; Poulton *et*

al., 2004a; Poulton and Canfield, 2011)。此外, Fe_T/Al 值也是判断水体氧化还原状态的重要铁组分指标, 即使古代沉积岩经历过高级变质作用, 这一指标依然可以使用 (Lyons and Severmann, 2006)。Raiswell 等 (2018) 将 Fe_T/Al 值在 0.55 ± 0.11 范围定为氧化或亚氧化环境, 而 $Fe_T/Al > 0.66$ 定为缺氧环境, 包括铁化和硫化环。值得注意的是, Fe_T/Al 值所反映的富集程度取决于地质环境

和富集机制，当 Fe_T/Al 值高于 0.66 时要谨慎判断（是否具有化学跃层增加、硫化或热液活动）。此外，上述的铁组分指标均不能用来直接指示氧气含量的高低，因此不能区分诸如亚氧化的环境（Poulton, 2021）。

从 Fe_T/Al 值来看，EC2005 钻孔岩心沉积物 Fe_T/Al 值介于 0.49 与 0.65 之间，均位于 0.55 ± 0.11 范围内，平均值为 0.54，与平均页岩的 Fe_T/Al 值（0.50~0.56）相近，说明 EC2005 钻孔岩心沉积物沉积时处于氧化或亚氧化环境。从 $Fe_{HR}-Fe_T$ 和 $Fe_{py}-Fe_{HR}$ 关系图来看，EC2005 钻孔岩心沉积物全部位于可能氧化的区间，即 Fe_{HR}/Fe_T 和 Fe_{py}/Fe_{HR} 关系图来看，EC2005 钻孔岩心沉积物全部位于可能氧化的区间，即 Fe_{HR}/Fe_T 值介于 0.22~0.38 之间(图 4)，无法明确指示研究区的古氧化还原状态。Pasquier 等（2022）最近的研究发现海洋沉积物和沉积岩中的铁组分易受区域铁来源、成岩作用、变质作用和后期蚀变作用等的影响， Fe_{HR}/Fe_T 和 Fe_{py}/Fe_{HR} 值可能无法明确解释水体的氧化还原状态。

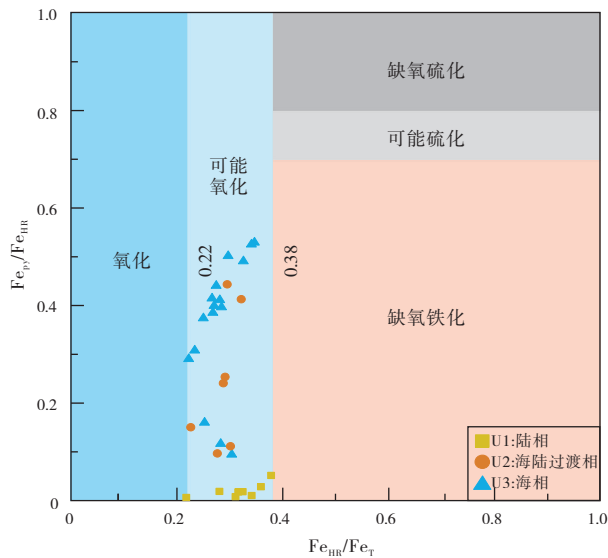


图 4 东海 EC2005 钻孔岩心沉积物 $Fe_{py}/Fe_{HR}-Fe_{HR}/Fe_T$ 关系图 (据 Raiswell *et al.*, 2018; 修改)

Fig. 4 $Fe_{py}/Fe_{HR}-Fe_{HR}/Fe_T$ diagram of Core EC2005 sediments in the East China Sea (modified from Raiswell *et al.*, 2018)

EC2005 钻孔岩心沉积物中的颗粒铁主要来源于长江，必定继承了长江颗粒物高 Fe_{HR}/Fe_T 值的特征，尽管其可能受到了河口地区沉降、沉积速率稀释、逆风化作用的影响导致 Fe_{HR}/Fe_T 值偏低（Michalopoulos and Aller, 2004; Mazumdar *et al.*, 2012; Pasquier *et al.*, 2022）。此外，末次冰消期以

来，全球变暖导致陆地上的化学风化加剧，陆地上硅酸盐岩石的风化作用不断增强（Vosteen *et al.*, 2022），因此可能会导致陆源活性铁输入的进一步增加，进而可能导致 EC2005 钻孔岩心沉积物 Fe_{HR}/Fe_T 值进一步增加。Huang 等（2023）提出的 4 种 TOC/Fe_{HR} 模式进一步展示了研究区的沉积环境特点，如图 5 所示。在 4 种 TOC/Fe_{HR} 模式中，高 TOC/Fe_{HR} 值 (>2.5) 模式可能是高海洋初级生产力和低化学风化源物质的结果；低 TOC/Fe_{HR} 值 (<0.6) 模式是由高 Fe_{HR} 输入和有机碳再矿化引起的；中等 TOC/Fe_{HR} 值 (0.6~2.5) 模式表明 Fe_{HR} 和 OC 的来源或相互作用相同；低 TOC 和低 Fe_{HR} 模式是海洋初级生产力低和化学风化弱的结果(图 5)。EC2005 钻孔岩心沉积物的 TOC/Fe_{HR} 值普遍低于 0.6 (图 5)，一方面代表了物源区长江高 Fe_{HR} 的输入，另一方面代表了研究区动荡的沉积环境导致氧化或亚氧化环境。

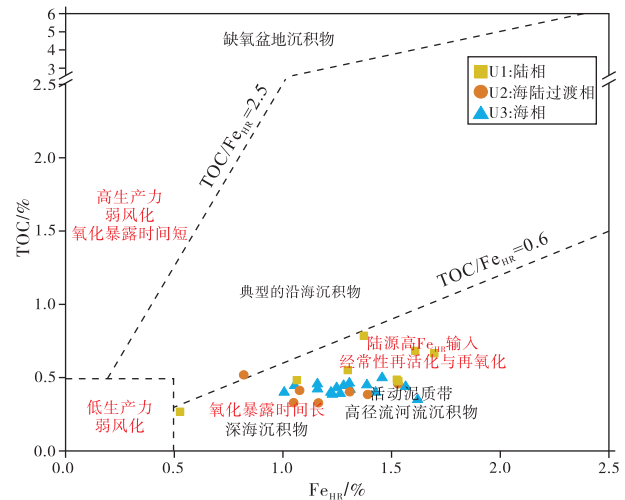


图 5 东海 EC2005 钻孔岩心沉积物 $TOC-Fe_{HR}$ 关系图 (据 Huang *et al.*, 2023; 修改)

Fig. 5 $TOC-Fe_{HR}$ diagram of Core EC2005 sediments in the East China Sea (modified from Huang *et al.*, 2023)

综上所述， Fe_T/Al 值和 $TOC-Fe_{HR}$ 关系图(图 5) 表明 EC2005 钻孔岩心沉积物沉积时处于氧化或亚氧化环境，而 $Fe_{HR}-Fe_T$ 和 $Fe_{py}-Fe_{HR}$ 关系图(图 4) 可能受到研究区物源、风化作用等因素影响导致 Fe_{HR}/Fe_T 值偏高。因此，在使用 $Fe_{HR}-Fe_T$ 和 $Fe_{py}-Fe_{HR}$ 关系图进行水体氧化还原状态的判断时应谨慎。

5.3 晚更新世以来沉积环境对活性铁命运的控制

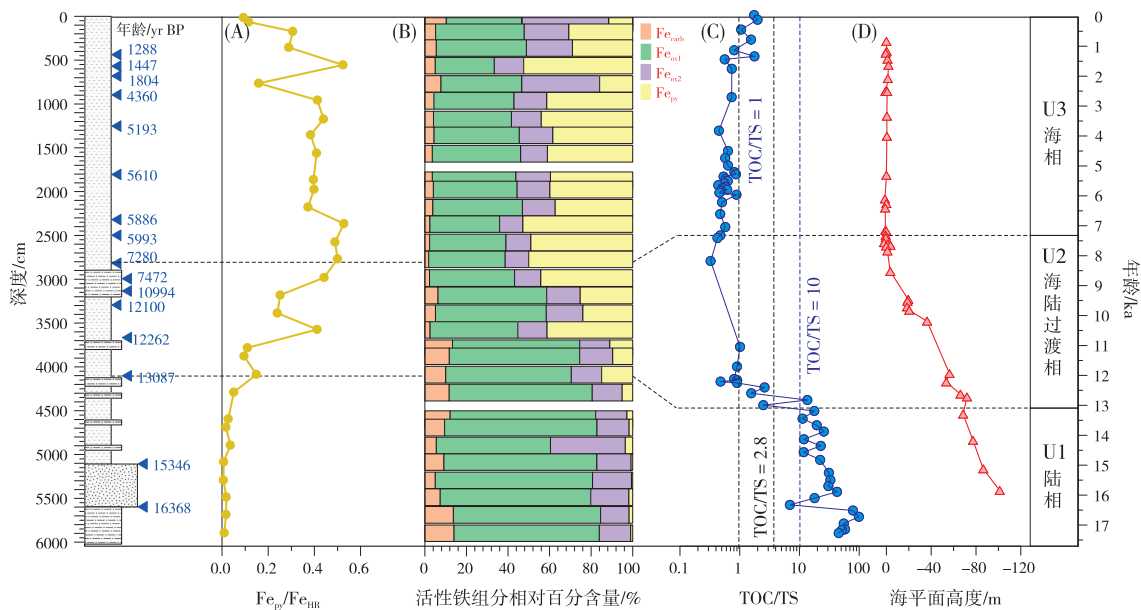
EC2005 钻孔岩心沉积物活性铁含量整体较高，活性铁组分的相对含量变化可能与沉积物铁的来源、沉积物的粒度、沉积环境、成岩作用以及不同活性铁组分之间的相互转化有关 (Zhu *et al.*, 2012; Wei *et al.*, 2021; Pasquier *et al.*, 2022; Vos-teen *et al.*, 2022; Chen *et al.*, 2023)。基于徐方建等 (2009) 和 Liu 等 (2021) 对 EC2005 钻孔岩心沉积环境的划分，本研究重点探讨末次冰消期以来海陆环境演化 (U1-U3) 对铁组分的控制机制。

5.3.1 陆相沉积环境中活性铁的组成

在 U1, Fe_{py} 含量最低且接近为 0 (图 6-A, 6-B)。沉积物中的 Fe_{py} 主要以黄铁矿的形式存在，研究表明黄铁矿的形成受有机质的含量与活性、硫酸盐的含量及活性铁含量的限制，且一般认为，在非海洋环境中，硫酸盐和活性铁是主要的限制因素；而在正常海洋环境中，往往受限于有机质的含量与活性 (Bernier, 1970, 1984; Liu *et al.*, 2020)。Dean 和 Arthur (1989) 建立了一套 Fe_T -TS-TOC 三端元图模型来研究黄铁矿形成的限制因素，对于铁限制的一组样品，其沿着恒定的 TS/ Fe_T 线绘制，如图 7 中 TS/ Fe_T = 1.15 和 0.86 线，具体取决于 Fe_T 的活性程度；对于硫和碳限制的样品，往往以

TS/TOC = 0.4 为界限，靠近或者沿着三端元图中 Fe_T -TOC 轴的数据往往代表着硫限制，而靠近或者沿着 Fe_T -TS 轴的数据往往代表着碳限制 (图 7)。在 U1, EC2005 岩心沉积物中 Fe_{HR} 含量远高于测定的 Fe_{py} 含量，且三端元图数据远离铁限制趋势线，因此不可能存在铁限制的情况，整个岩心沉积物亦是如此。U1 的岩心沉积物数据贴近 Fe_T -TOC 轴，表明该阶段黄铁矿形成的限制因素为硫限制，而该阶段的沉积物处于陆相沉积环境中，陆相沉积环境中硫酸盐浓度很低，因而导致环境中溶解态硫化物的产量很小，所以 Fe_{py} 含量极低，TOC/TS 值达到最高 (图 6-C)。

在 U1, Fe_{ox} (Fe_{ox1} 和 Fe_{ox2}) 为 EC2005 钻孔岩心沉积物中含量最高的活性铁组分 (图 6-B)。 Fe_{ox1} 为无定形和结晶差的铁 (氢) 氧化物，如纤铁矿和水铁矿，其特点是易还原，与溶解的硫化物反应非常快； Fe_{ox2} 为主要为晶状铁 (氢) 氧化物，如针铁矿和赤铁矿，相较于 Fe_{ox1} ，其特点是结晶度更强、还原性更差，与溶解的硫化物反应更慢 (Canfield, 1989; Canfield *et al.*, 1992; Poulton *et al.*, 2004b; Zhu *et al.*, 2015)。根据经典的早期成岩序列，当能量上更有利的终端电子受体 (O_2 , NO_3^- 和 Mn^{4+}) 耗尽时， Fe^{3+} 可能成为有机质氧化的重要氧化剂 (异化铁还原) (Froelich *et al.*, 1979;



A— Fe_{py}/Fe_{HR} 比值；B—活性铁组分相对百分含量；C—TOC/TS 揭示的海陆演化过程 (Liu *et al.*, 2021)；D—相对海平面变化 (Lambeck *et al.*, 2014)

图 6 东海 EC2005 钻孔岩心沉积物活性铁组成对沉积环境演化的响应

Fig. 6 Response of reactive iron composition sediments to evolution of sedimentary environment of Core EC2005 in the East China Sea

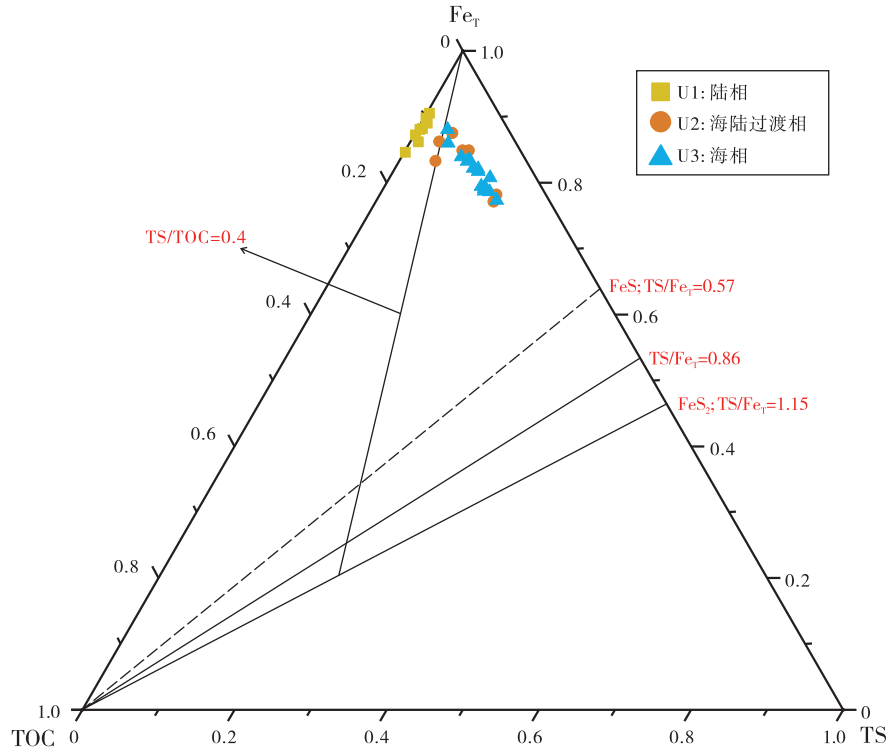


图 7 东海 EC2005 钻孔岩心沉积物的 Fe_T -TS-TOC 三端元图 (据 Dean and Arthur, 1989; 修改)

Fig. 7 Fe_T -TS-TOC three-terminal diagram of Core EC2005 sediments in the East China Sea (modified from Dean and Arthur, 1989)

董宏坤等, 2022)。异化铁还原被认为是沉积有机质整体氧化的第 2 重要途径, 仅次于微生物硫酸盐还原 (Canfield *et al.*, 1993)。在活性铁含量高、活性有机质含量中低的亚氧化沉积物中, 异化铁还原可竞争性地抑制 SO_4^{2-} 的还原, 从而成为有机质氧化的主要途径 (Vandieken *et al.*, 2006; Nickel *et al.*, 2008)。此外, 由于 Fe_{ox1} 比 Fe_{ox2} 还原性更强, 异化铁还原过程优先消耗 Fe_{ox1} (Lovley and Phillips, 1986)。EC2005 钻孔岩心沉积物 Fe_{ox1} 与 TOC 含量具有良好的相关性 (表 2, $r = 0.69$), 这种共变关系可能是因为二者具有共同的来源或相互作用

(例如通过吸附、共沉淀和聚集形成 Fe-OC 聚集体), 促进了它们在运输和成岩过程中的相互保存 (刘喜停和颜佳新, 2011; Lalonde *et al.*, 2012; Riedel *et al.*, 2013; 胡利民等, 2023)。 Fe_{ox2} 与 TOC 含量相关性较低 (表 2, $r = 0.14$), 其可能原因是 Fe_{ox2} 结晶度更高, 其表面对有机碳的吸附能力更低。

U1 为整个岩心沉积物 Fe_{carb} 含量最高的阶段 (图 2-A), Fe_{carb} 主要有 2 种形式: 菱铁矿 ($FeCO_3$) 和铁白云石 [$Ca(Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+})(CO_3)_2$]。自生菱铁矿的形成条件比较严格, 一般

表 2 东海 EC2005 钻孔岩心沉积物铁组分及 TOC 相关系数

Table 2 Iron speciation and TOC correlation coefficient of core EC2005 sediments in the East China Sea

组分	$Fe_{carb}/\%$	$Fe_{ox1}/\%$	$Fe_{ox2}/\%$	$Fe_{PRS}/\%$	$Fe_{py}/\%$	$Fe_U/\%$	TOC/ $\%$
$Fe_{carb}/\%$	1						
$Fe_{ox1}/\%$	0.77	1					
$Fe_{ox2}/\%$	0.32	-0.04	1				
$Fe_{PRS}/\%$	-0.29	-0.21	0.21	1			
$Fe_{py}/\%$	-0.72	-0.55	-0.22	0.59	1		
$Fe_U/\%$	0.12	0.12	0.27	-0.28	-0.39	1	
TOC/ $\%$	0.67	0.69	0.14	-0.01	-0.40	0.25	1

是在亚氧化、富铁以及低硫酸盐的情况下形成 (Petrash *et al.*, 2017; 陈成业等, 2022; Liu *et al.*, 2023)。氧化或硫化条件均会抑制菱铁矿的生成, 氧化条件会导致 Fe^{2+} 快速氧化生成铁 (氢) 氧化物; 硫化条件会导致 Fe^{2+} 与硫化物结合生成黄铁矿 (Bernier, 1981; Romanek *et al.*, 2009; 陈成业等, 2022; Liu *et al.*, 2023)。铁白云石一般认为是在白云岩形成和成岩演化过程中受到各种热液流体的改造和影响形成 (由雪莲等, 2018), EC2005 钻孔岩心所在研究区无明显的火山活动和热液作用 (徐方建等, 2009)。U1 处于陆相沉积环境中, 该阶段有机质来源相对充足, 硫酸盐浓度很低且富含铁, 有机质氧化以异化铁还原为主, 因此 Fe_{carb} 的生成受控于异化铁还原 (Liu *et al.*, 2023)。同时, 观察到 Fe_{carb} 含量变化趋势与 Fe_{ox1} 含量变化趋势高度一致 (图 2-A, 2-B), 且从整个岩心沉积物铁组分相关性来看, Fe_{carb} 始终与 Fe_{ox1} 保持着较强的正相关性 (表 2, $r = 0.77$), 这可能是异化铁还原消耗 Fe_{ox1} 生成 Fe^{2+} 、 Fe^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合生成 Fe_{carb} 的结果, 进而导致 Fe_{ox1} 含量的变化趋势和 Fe_{carb} 含量的变化趋势一致。

5.3.2 海陆过渡环境中活性铁的组成

受末次冰消期海平面上升的影响 (图 6-D), U2 处于海陆过渡时期, 此时期海水开始影响研究区 (Liu *et al.*, 2020), 由于海水中 SO_4^{2-} 的补充, SO_4^{2-} 还原产生的游离态 S^{2-} 可以进入沉积物孔隙水中与活性铁结合, 导致该环境中的 Fe_{py} 含量明显增加。随着海水的逐渐覆盖, Fe_{py} 含量呈较为明显的上升趋势 (图 6-A), 这与 SO_4^{2-} 的不断补充有关, 导致更多的游离态 S^{2-} 可以与活性铁结合, 并最终生成黄铁矿 (Liu *et al.*, 2023)。从 Fe_T -TS-TOC 三端元图中可以看出 U2 的样品数据向 Fe_T -TS 轴偏移明显 (图 7), 说明该阶段硫的限制逐渐减弱甚至出现一定程度的碳限制。与之相反的是 Fe_{carb} 含量的变化, U2 中 Fe_{carb} 含量明显低于 U1 中 Fe_{carb} 含量, 且随着深度的减小 Fe_{carb} 含量呈现明显的降低趋势 (图 6-B)。此外, 整个岩心沉积物 Fe_{carb} 含量与 Fe_{py} 含量呈明显的负相关 (表 2, $r = -0.72$)。考虑到 Fe_{carb} 的形成条件, 该阶段 Fe_{carb} 含量的降低可能包含了以下 2 点因素: (1) 此时沉积环境的氧化性增强, 有利于菱铁矿生成的亚氧化环境不复存在, 菱铁矿的生成可能更多地局限在沉积物的孔隙水中

或部分缺氧的水柱中 (Petrash *et al.*, 2017); (2) Fe^{2+} 与硫化物有更强的亲合力进而结合形成黄铁矿, 抑制 Fe^{2+} 与 CO_3^{2-} 的结合 (Liu *et al.*, 2023), 这可能是导致该阶段 Fe_{carb} 含量降低的主要原因。 Fe_{carb} 含量的降低与 Fe_{py} 含量的增加都是随着海平面的上升逐渐变化的, 然而, 在这段时间中 Fe_{carb} 含量仍旧大于 0 (图 6-B), 说明孔隙水中的硫化物并不能完全沉淀 Fe^{2+} , 孔隙水中残存的 Fe^{2+} 仍有可能和少量 CO_3^{2-} 结合导致菱铁矿的生成 (Liu *et al.*, 2023)。由于 Fe_{ox} 提供用于 Fe_{py} 与 Fe_{carb} 生成的 Fe^{2+} , 因此 Fe_{py} 和 Fe_{carb} 含量之和的变化与 Fe_{ox} 含量变化呈现一定的相似性 (图 6-B)。

5.3.3 海相沉积环境中活性铁的组成

在 U3, 海水完全覆盖研究区 (Liu *et al.*, 2020), 该时期海平面基本达到现代海平面位置 (图 6-D)。 Fe_{py} 含量整体较高且波动剧烈 (图 2-F), Fe_T -TS-TOC 三端元图显示 U3 的样品数据基本位于 $\text{TS}/\text{TOC} = 0.4$ 右侧, 且靠近 Fe_T -TS 轴 (图 7), 说明该阶段黄铁矿的形成主要受有机质的控制, 然而在 544 cm 深度以上层位, Fe_{py} 含量随着深度减小逐渐降低, 推测主要是黄铁矿氧化形成 Fe (III) (氢) 氧化物造成的, 沉积层位较浅的沉积物受到陆架海不稳定的水动力条件和生物扰动作用的影响, 加剧了沉积物与上覆水体之间的物质交换, 促使黄铁矿的氧化, 导致 Fe_{py} 含量的降低 (Zhu *et al.*, 2012; Pasquier *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2023)。据报道, 在大多数海洋沉积物中, 96% 以上通过微生物硫酸盐还原产生的黄铁矿在最终埋藏之前已经被再氧化 (Lin *et al.*, 2000), 这表明动态条件对黄铁矿的再氧化有很大贡献。我们之前在该岩心顶部沉积物中发现的自生石膏也说明 Fe_{py} 的再氧化 (Liu *et al.*, 2018b)。该阶段 Fe_{carb} 含量很低、接近于 0 (图 2-A), 但整体呈现随着深度减小逐渐增加的趋势, 尤其是 164 cm 以上层位, 其含量增加更明显 (图 2-A), 推测可能原因是越接近表层, 沉积物中有机质微生物 SO_4^{2-} 还原减弱, 异化铁还原在有机质氧化过程中越来越重要, 更多的 Fe^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合生成 Fe_{carb} 。这也进一步说明异化铁还原是浅表层有机质氧化的主要路径, 与之前浅表层沉积物的研究一致 (Zhu *et al.*, 2016)。

本研究利用铁组分分析的方法对末次冰消期以来东海内陆架泥质区 EC2005 岩心沉积物活性铁命

运进行了初步研究, 研究结果可与 Liu 等 (2023) 利用重矿物对 ECMZ 岩心开展的含铁矿物研究进行很好的对比。鉴于陆架活性铁的复杂性, 可以利用重矿物和铁组分等方法开展综合对比研究, 进一步揭示陆架铁在全球海洋 C-S-Fe 循环中的重要作用。在后续的工作中应通过多指标和数值模拟的方法对不同地质背景下活性铁命运的影响因素进行量化研究, 这不仅有利于理解现代边缘海泥质区内的 C-S-Fe 生物地球化学循环, 同时对理解深时海洋环境的演化也具有重要意义。

6 结论

本研究主要通过对东海内陆架泥质区 EC2005 钻孔岩心沉积物的铁组分数据分析, 结合前人的研究结果, 初步探讨了沉积环境对陆架活性铁命运的控制。主要结论如下:

1) 根据铁组分的相关指标以及前人研究, 判断 EC2005 钻孔岩心沉积物的铁主要来自于长江输入的陆源碎屑物质, 并且具有活性铁含量高的特征。

2) Fe_{HR}/Fe_T 和 Fe_{py}/Fe_{HR} 指标在指示氧化还原状态时, 可能会受到研究区物源、风化作用等因素的影响, 在使用铁组分指标进行水体氧化还原状态的判断时应谨慎。

3) EC2005 钻孔岩心沉积物中 Fe_{py} 和 Fe_{carb} 呈明显的竞争关系, 其含量变化主要受 Fe_{oxl} 含量、氧化还原状态以及海陆环境演化的影响; Fe_{oxl} 含量与 TOC 含量的变化密切相关, 其不同的地球化学行为影响着研究区 Fe_{py} 和 Fe_{carb} 含量的变化。

参考文献 (References)

- 常鑫, 张明宇, 谷玉, 王厚杰, 刘喜停. 2020. 黄、东海陆架泥质区自生黄铁矿成因及其控制因素. 地球科学进展, 35(12): 1306-1320. [Chang X, Zhang M Y, Gu Y, Wang H J, Liu X T. 2020. Formation mechanism and controlling factors of authigenic pyrite in mud sediments on the shelf of the Yellow Sea and the East China Sea. *Advances in Earth Science*, 35(12): 1306-1320]
- 陈成业, 王钦贤, 陈多福. 2022. 台湾国姓地区中新世海相菱铁矿的成因. 沉积学报, 40(6): 1691-1701. [Chen C Y, Wang Q X, Chen D F. 2022. Genesis of siderite in Miocene marine shale in Kuohsing area, Taiwan. *Acta Sedimentologica Sinica*, 40(6): 1691-1701]
- 陈天宇, 蔡平河, 李伟强, 杨涛, 凌洪飞, 季峻峰. 2019. 大洋溶解铁的物质来源及其同位素示踪. 海洋地质与第四纪地质, 39(5): 46-57. [Chen T Y, Cai P H, Li W Q, Yang T, Ling H F, Ji J F. 2019. The sources of dissolved iron in the global ocean and isotopic tracing. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 39(5): 46-57]
- 董宏坤, 万世明, 刘喜停. 2022. 海洋沉积物早期成岩作用研究进展. 沉积学报, 40(5): 1172-1187. [Dong H K, Wan S M, Liu X T. 2022. Research progress on geochemical behavior of minerals and elements in early diagenesis of marine sediments. *Acta Sedimentologica Sinica*, 40(5): 1172-1187]
- 董江, 李安春, 徐方建, 黄朋, 张凯棣. 2015. 东海内陆架 EC2005 孔重矿物组合特征及其物源指示意义. 海洋与湖沼, 46(6): 1292-1303. [Dong J, Li A C, Xu F J, Huang P, Zhang K D. 2015. Heavy mineral assemblages in core EC2005 in the inner shelf of East China Sea and the origin. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 46(6): 1292-1303]
- 郭柏, 胡镛, 魏广祎, 曲扬, 李达, 殷一盛, 凌洪飞, 陈天宇. 2023. 东赤道太平洋高生产力和热液活动叠加沉积环境铁组分特征及其古海洋意义. 地球化学, 52(1): 120-134. [Guo B, Hu R, Wei G Y, Qu Y, Li D, Yin Y S, Ling H F, Chen T Y. 2023. Characteristics of sedimentary Fe speciation under superimposed high productivity and hydrothermal activity in the eastern equatorial pacific and their paleoceanographic implications. *Geochimica*, 52(1): 120-134]
- 胡利民, 季钰涵, 赵彬, 刘喜停, 杜佳宗, 梁彦韬, 姚鹏. 2023. 铁对海洋沉积有机碳保存的影响及其碳汇意义. 中国科学: 地球科学, 53(9): 1967-1981. [Hu L M, Ji Y H, Zhao B, Liu X T, Du J Z, Liang Y T, Yao P. 2023. The effect of iron on the preservation of organic carbon in marine sediments and its implications for carbon sequestration. *Scientia Sinica(Terrae)*, 53(9): 1967-1981]
- 焦念志, 梁彦韬, 张永雨, 刘纪化, 张瑶, 张锐, 赵美训, 戴民汉, 翟惟东, 高坤山, 宋金明, 袁东亮, 李超, 林光辉, 黄小平, 严宏强, 胡利民, 张增虎, 王龙, 曹纯洁, 罗亚威, 骆庭伟, 王南南, 党宏月, 王东晓, 张偲. 2018. 中国海及邻近区域碳库与通量综合分析. 中国科学: 地球科学, 48(11): 1393-1421. [Jiao N Z, Liang Y T, Zhang Y Y, Liu J H, Zhang Y, Zhang R, Zhao M X, Dai M H, Zhai H D, Gao K S, Song J M, Yuan D L, Li C, Lin G H, Huang X P, Yan H Q, Hu L M, Zhang Z H, Wang L, Cao C J, Luo Y W, Luo T W, Wang N N, Dang H Y, Wang D X, Zhang S. 2018. Carbon pools and fluxes in the China Seas and adjacent oceans. *Scientia Sinica(Terrae)*, 48(11): 1393-1421]
- 金承胜, 崔豪, 程猛, 张子虎, 常华进, 张毅, 曹正琦. 2024. 华南寒武纪早期海水氧化还原状态对动物演化的影响. 地球科学, 49(10): 3674-3684. [Jin C S, Cui H, Cheng M, Zhang Z H, Chang H J, Zhang T, Cao Z Q. 2024. The impact of marine redox conditions on animal evolution in early Cambrian Nanhua Basin, South China. *Earth Science*, 49(10): 3674-3684]
- 金翔龙. 1992. 东海海洋地质. 北京: 海洋出版社. [Jin X L. 1992. *Marine Geology of East China Sea*. Beijing: Ocean Press]
- 李安春, 张凯棣. 2020. 东海内陆架泥质沉积体研究进展. 海洋与湖沼, 51(4): 705-727. [Li A C, Zhang K D. 2020. Research progress of mud wedge in the inner continental shelf of the East China

- Sea. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 51(4): 705-727]
- 李超, 舒劲松, 许斐, 杨守业. 2013. 沉积物中铁的化学相态分析进展. *地球科学*, 38(3): 454-460. [Li C, Shu J S, Xu F, Yang S Y. 2013. The analytical development of low-temperature particulate Fe speciation. *Earth Science*, 38(3): 454-460]
- 刘喜停, 颜佳新. 2011. 铁元素对海相沉积物早期成岩作用的影响. *地球科学进展*, 26(5): 482-492. [Liu X T, Yan J X. 2011. Advances in the role of iron in marine sediments during early diagenesis. *Advances in Earth Science*, 26(5): 482-492]
- 秦蕴珊, 赵一阳. 1987. 东海地质. 北京: 科学出版社. [Qin Y S, Zhao Y Y. 1987. *Geology of East China Sea*. Beijing: Science Press]
- 石学法, 乔淑卿, 杨守业, 李景瑞, 万世明, 邹建军, 熊志方, 胡利民, 姚政权, 董林森, 王昆山, 刘升发, 刘焱光. 2021. 亚洲大陆边缘沉积学研究进展(2011-2020). *矿物岩石地球化学通报*, 40(2): 319-336. [Shi X F, Qiao S Q, Yang S Y, Li J R, Wan S M, Zou J J, Xiong Z F, Hu L M, Yao Z Q, Dong L S, Wang K S, Liu S F, Liu Y G. 2021. Progress in sedimentology research of the Asian continental margin(2011-2020). *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 40(2): 319-336]
- 徐方建, 李安春, 肖尚斌, 万世明, 刘建国, 张永超. 2009. 末次冰消期以来东海内陆架古环境演化. *沉积学报*, 27(1): 118-127. [Xu F J, Li A C, Xiao S B, Wan S M, Liu J G, Zhang Y C. 2009. Paleoenvironmental evolution in the inner shelf of the East China Sea since the last deglaciation. *Acta Sedimentologica Sinica*, 27(1): 118-127]
- 徐方建, 李安春, 李铁刚, 万世明, 陈世悦, 操应长. 2010. 末次冰消期以来东海内陆架沉积物地球化学特征及其古环境意义. *地球化学*, 39(3): 240-250. [Xu F J, Li A C, Li T G, Wan S M, Chen S Y, Cao Y C. 2010. Geochemical characteristics of sediments on the inner shelf of the East China Sea: implications for paleoenvironment since the last deglaciation. *Geochimica*, 39(3): 240-250]
- 杨守业, 贾琦, 许心宁, 武雪超, 连尔刚. 2023. 海底反风化作用与关键元素循环. *海洋地质与第四纪地质*, 43(3): 26-34. [Yang S Y, Jia Q, Xu X N, Wu X C, Lian E G. 2023. Submarine reverse weathering and its effect on oceanic elements cycling. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 43(3): 26-34]
- 由雪莲, 贾文强, 徐帆, 刘仪. 2018. 铁白云石矿物学特征及原生次生成因机制. *地球科学*, 43(11): 4046-4055. [You X L, Jia W Q, Xu F, Liu Y. 2018. Mineralogical characteristics of ankerite and mechanisms of primary and secondary origins. *Earth Science*, 43(11): 4046-4055]
- Aller R C, Mackin J E, Cox R T. 1986. Diagenesis of Fe and S in Amazon inner shelf muds: apparent dominance of Fe reduction and implications for the genesis of ironstones. *Continental Shelf Research*, 6(1): 263-289.
- Berner R A. 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268(1): 1-23.
- Berner R A. 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Research*, 51(2): 359-365.
- Berner R A. 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4): 605-615.
- Canfield D E. 1989. Reactive iron in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(3): 619-632.
- Canfield D E, Raiswell R, Bottrell S H. 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science*, 292(9): 659.
- Canfield D E, Thamdrup B, Hansen J W. 1993. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(16): 3867-3883.
- Chen C T A, Sheu D D. 2006. Does the Taiwan Warm Current originate in the Taiwan Strait in wintertime? *Journal of Geophysical Research*, 111(C4): C04005.
- Chen W H, Kemp D B, He T C, Newton R J, Xiong Y J, Jenkyns H C, Izumi K, Cho T, Huang C J, Poulton S W. 2023. Shallow- and deep-ocean Fe cycling and redox evolution across the Pliensbachian-Toarcian boundary and Toarcian Oceanic Anoxic Event in Panthalassa. *Earth and Planetary Science Letters*, 602: 117959.
- Clarkson M O, Poulton S W, Guilbaud R, Wood R A. 2014. Assessing the utility of Fe/Al and Fe-speciation to record water column redox conditions in carbonate-rich sediments. *Chemical Geology*, 382: 111-122.
- Conway T M, John S G. 2014. Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean. *Nature*, 511(7508): 212-215.
- Dean W E, Arthur M A. 1989. Iron-sulfur-carbon relationships in organic-carbon-rich sequences; I, Cretaceous Western Interior Seaway. *American Journal of Science*, 289(6): 708-743.
- Fan D J, Neuser R D, Sun X G, Yang Z S, Guo Z G, Zhai S K. 2008. Authigenic iron oxide formation in the estuarine mixing zone of the Yangtze River. *Geo-Marine Letters*, 28(1): 7-14.
- Froelich P N, Klinkhammer G P, Bender M L, Luedtke N A, Heath G R, Cullen D, Dauphin P, Hammond D, Hartman B, Maynard V. 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(7): 1075-1090.
- Hardisty D S, Lyons T W, Riedinger N, Isson T T, Owens J D, Aller R C, Rye D M, Planavsky N J, Reinhard C T, Gill B C, Masterson A L, Asael D, Johnston D T. 2018. An evaluation of sedimentary molybdenum and iron as proxies for pore fluid paleoredox conditions. *American Journal of Science*, 318(5): 527-556.
- Henkel S, Kasten S, Poulton S W, Staubwasser M. 2016. Determination of the stable iron isotopic composition of sequentially leached iron phases in marine sediments. *Chemical Geology*, 421: 93-102.
- Huang W H, Guo X Z, Zhao J, Li D, Hu J, Zhang H F, Zhang C, Han Z B, Sun W P, Sun Y G, Pan J M. 2023. Low content of highly reactive iron in sediments from Prydz Bay and the adjacent Southern Ocean: controlling factors and implications for sedimentary organic carbon preservation. *Frontiers in Marine Science*, 10: 1142061.
- Koschinsky A, Hein J R. 2003. Uptake of elements from seawater by fer-

- romanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation. *Marine Geology*, 198(3): 331–351.
- Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, Gélinas Y. 2012. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron. *Nature*, 483(7388): 198–200.
- Lambeck K, Rouby H, Purcell A, Sun Y, Sambridge M. 2014. Sea level and global ice volumes from the last glacial maximum to the Holocene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(43): 15296–15303.
- Li C, Cheng M, Algeo T J, Xie S C. 2015. A theoretical prediction of chemical zonation in early oceans (>520 Ma). *Science China Earth Sciences*, 58(11): 1901–1909.
- Li C, Yang S Y, Lian E G, Wang Q, Fan D D, Huang X T. 2017. Chemical speciation of iron in sediments from the Changjiang estuary and East China Sea: iron cycle and paleoenvironmental implications. *Quaternary International*, 452: 116–128.
- Li C, Shi W, Cheng M, Jin C S, Algeo T J. 2020. The redox structure of Ediacaran and early Cambrian oceans and its controls. *Science Bulletin*, 65(24): 2141–2149.
- Li G X, Li P, Liu Y, Qiao L L, Ma Y Y, Xu J S, Yang Z G. 2014. Sedimentary system response to the global sea level change in the East China Seas since the last glacial maximum. *Earth-Science Reviews*, 139: 390–405.
- Lin S, Huang K M, Chen S K. 2000. Organic carbon deposition and its control on iron sulfide formation of the southern East China Sea continental shelf sediments. *Continental Shelf Research*, 20(4): 619–635.
- Liu J P, Xu K H, Li A C, Milliman J D, Velozzi D M, Xiao S B, Yang Z S. 2007. Flux and fate of Yangtze River sediment delivered to the East China Sea. *Geomorphology*, 85(3): 208–224.
- Liu J P, Xue Z G, Ross K, Wang H J, Yang Z S, Li A L, Gao S. 2009. Fate of sediments delivered to the sea by Asian large rivers: long-distance transport and formation of remote alongshore clinothems. *The Sedimentary Record*, 7(4): 4–9.
- Liu X T, Li A C, Dong J, Lu J, Huang J, Wan S M. 2018a. Provenance discrimination of sediments in the Zhejiang-Fujian mud belt, East China Sea: implications for the development of the mud depocenter. *Journal of Asian Earth Sciences*, 151: 1–15.
- Liu X T, Li A C, Dong J, Zhuang G C, Xu F J, Wan S M. 2018b. Nonevaporative origin for gypsum in mud sediments from the East China Sea shelf. *Marine Chemistry*, 205: 90–97.
- Liu X T, Fike D, Li A C, Dong J, Xu F J, Zhuang G C, Rendle-Bühning R, Wan S M. 2019. Pyrite sulfur isotopes constrained by sedimentation rates: evidence from sediments on the East China Sea inner shelf since the late Pleistocene. *Chemical Geology*, 505: 66–75.
- Liu X T, Li A C, Fike D A, Dong J, Xu F J, Zhuang G C, Fan D D, Yang Z S, Wang H J. 2020. Environmental evolution of the East China Sea inner shelf and its constraints on pyrite sulfur contents and isotopes since the last deglaciation. *Marine Geology*, 429: 106307.
- Liu X T, Zhang M Y, Li A C, Fan D D, Dong J, Jiao C Q, Chang X, Gu Y, Zhang K D, Wang H J. 2021. Depositional control on carbon and sulfur preservation onshore and offshore the Oujiang estuary: implications for the C/S ratio as a salinity indicator. *Continental Shelf Research*, 227: 104510.
- Liu X T, Zhang M Y, Li A C, Dong J, Zhang K D, Gu Y, Chang X, Zhuang G C, Li Q, Wang H J. 2022. Sedimentary pyrites and C/S ratios of mud sediments on the East China Sea inner shelf indicate late Pleistocene-Holocene environmental evolution. *Marine Geology*, 450: 106854.
- Liu X T, Gu Y, Dong J, Li A C, Zhuang G C, Wang H J. 2023. Iron-bearing minerals indicate sea-level rise of the East China Sea inner shelf since the last deglaciation. *Science Bulletin*, 68(4): 364–366.
- Lovley D R, Phillips E J. 1986. Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 51(4): 683–689.
- Lyons T W, Severmann S. 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: new insights from modern euxinic marine basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(23): 5698–5722.
- Mackenzie F T, Andersson A J. 2013. The marine carbon system and ocean acidification during Phanerozoic time. *Geochemical Perspectives*, 2(1): 1–3.
- Mayer L M. 1982. Aggregation of colloidal iron during estuarine mixing: kinetics, mechanism, and seasonality. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(12): 2527–2535.
- Mazumdar A, Peketi A, Joao H, Dewangan P, Borole D V, Kocherla M. 2012. Sulfidization in a shallow coastal depositional setting: diagenetic and palaeoclimatic implications. *Chemical Geology*, 322–323: 68–78.
- Michalopoulos P, Aller R C. 1995. Rapid clay mineral formation in Amazon delta sediments: reverse weathering and oceanic elemental cycles. *Science*, 270: 614–617.
- Michalopoulos P, Aller R C. 2004. Early diagenesis of biogenic silica in the Amazon delta: alteration, authigenic clay formation, and storage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5): 1061–1085.
- Michalopoulos P, Aller R C, Reeder R J. 2000. Conversion of diatoms to clays during early diagenesis in tropical, continental shelf muds. *Geology*, 28: 1095–1098.
- Milliman J D, Shen H T, Yang Z S, Mead R H. 1985. Transport and deposition of river sediment in the Changjiang estuary and adjacent continental shelf. *Continental Shelf Research*, 4(1): 37–45.
- Nickel M, Vandieken V, Brüchert V, Jørgensen B B. 2008. Microbial Mn(IV) and Fe(III) reduction in northern Barents Sea sediments under different conditions of ice cover and organic carbon deposition. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(20): 2390–2398.
- Pasquier V, Fike D A, Revillon S, Halevy I. 2022. A global reassessment of the controls on iron speciation in modern sediments and sedimentary rocks: a dominant role for diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 335: 211–230.
- Petrash D A, Bialik O M, Bontognali T R R, Vasconcelos C, Roberts J A,

- McKenzie J A, Konhauser K O. 2017. Microbially catalyzed dolomite formation: from near-surface to burial. *Earth-Science Reviews*, 171: 558–582.
- Poulton S W. 2021. *The Iron Speciation Paleoredox Proxy*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Poulton S W, Raiswell R. 2002. The low-temperature geochemical cycle of iron: from continental fluxes to marine sediment deposition. *American Journal of Science*, 302(9): 774–805.
- Poulton S W, Canfield D E. 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology*, 214(3): 209–221.
- Poulton S W, Raiswell R. 2005. Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments. *Chemical Geology*, 218(3–4): 203–221.
- Poulton S W, Canfield D E. 2011. Ferruginous conditions: a dominant feature of the ocean through earth's history. *Elements*, 7(2): 107–112.
- Poulton S W, Fralick P W, Canfield D E. 2004a. The transition to a sulphidic ocean ~ 1.84 billion years ago. *Nature*, 431(7005): 173–177.
- Poulton S W, Krom M D, Raiswell R. 2004b. A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr) oxide minerals towards dissolved sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18): 3703–3715.
- Raiswell R. 2006. Towards a global highly reactive iron cycle. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1–3): 436–439.
- Raiswell R, Canfield D E. 1998. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *American Journal of Science*, 298(3): 219–245.
- Raiswell R, Hardisty D S, Lyons T W, Canfield D E, Owens J D, Planavsky N J, Poulton S W, Reinhard C T. 2018. The iron paleoredox proxies: a guide to the pitfalls, problems and proper practice. *American Journal of Science*, 318(5): 491–526.
- Riedel T, Zak D, Biester H, Dittmar T. 2013. Iron traps terrestrially derived dissolved organic matter at redox interfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(25): 10101–10105.
- Romanek C S, Jiménez-López C, Navarro A R, Sánchez-Román M, Sahai N, Coleman M. 2009. Inorganic synthesis of Fe-Ca-Mg carbonates at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(18): 5361–5376.
- Rude P D, Aller R C. 1989. Early diagenetic alteration of lateritic particle coatings in Amazon continental shelf sediment. *Journal of Sedimentary Research*, 59(5): 704–716.
- Saito Y, Katayama H, Ikehara K, Kato Y, Matsumoto E, Oguri K, Oda M, Yumoto M. 1998. Transgressive and highstand systems tracts and post-glacial transgression, the East China Sea. *Sedimentary Geology*, 122(1): 217–232.
- Stumm W, Morgan J J. 1970. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, third ed. New York: Wiley Interscience.
- Vandieken V, Nickel M, Jørgensen B B. 2006. Carbon mineralization in Arctic sediments northeast of Svalbard: Mn(IV) and Fe(III) reduction as principal anaerobic respiratory pathways. *Marine Ecology Progress Series*, 322: 15–27.
- Vosteen P, Spiegel T, Gledhill M, Frank M, Zabel M, Scholz F. 2022. The fate of sedimentary reactive iron at the land-ocean interface: a case study from the Amazon shelf. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 23(11): e2022GC010543.
- Wei G Y, Chen T Y, Poulton S W, Lin Y B, He T C, Shi X F, Chen J F, Li H L, Qiao S Q, Liu J H, Li D, Ling H F. 2021. A chemical weathering control on the delivery of particulate iron to the continental shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 308: 204–216.
- Wen L S, Santschi P, Gill G, Paternostro C. 1999. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry*, 63(3): 185–212.
- Wu Y B, Zhang J, Liu S M, Zhang Z F, Yao Q Z, Hong G H, Cooper L. 2007. Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 71(1–2): 13–25.
- Yang S Y, Bi L, Li C, Wang Z B, Dou Y G. 2016. Major sinks of the Changjiang (Yangtze River) – derived sediments in the East China Sea during the late Quaternary. *Geological Society London Special Publications*, 429: 137–152.
- Zhang K D, Li A C, Huang P, Lu J, Liu X T, Zhang J. 2019. Sedimentary responses to the cross-shelf transport of terrigenous material on the East China Sea continental shelf. *Sedimentary Geology*, 384: 50–59.
- Zhao B, Yao P, Bianchi T S, Wang X C, Shields M R, Schröder C, Yu Z G. 2023. Preferential preservation of pre-aged terrestrial organic carbon by reactive iron in estuarine particles and coastal sediments of a large river-dominated estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 345: 34–49.
- Zhu M X, Hao X C, Shi X N, Yang G P, Li T. 2012. Speciation and spatial distribution of solid-phase iron in surface sediments of the East China Sea continental shelf. *Applied Geochemistry*, 27(4): 892–905.
- Zhu M X, Huang X L, Yang G P, Chen L J. 2015. Iron geochemistry in surface sediments of a temperate semi-enclosed bay, North China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 165: 25–35.
- Zhu M X, Chen K K, Yang G P, Fan D J, Li T. 2016. Sulfur and iron diagenesis in temperate unsteady sediments of the East China Sea inner shelf and a comparison with tropical mobile mud belts (MMBs): S and Fe diagenesis in sediments. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 121: 2811–2828.

(责任编辑 李新坡; 英文审校 李攀)