



海洋地质与第四纪地质

MARINE GEOLOGY & QUATERNARY GEOLOGY

北极拉普捷夫海沉积物痕量金属赋存形态及富集机制

粟华强, 王小静, 任艺君, 刘焱光

Speciation and enrichment of trace metals in Laptev Sea shelf sediment

SU Huaqiang, WANG Xiaojing, REN Yijun, and LIU Yanguang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2022012701>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58

莱州湾表层沉积物重金属分布特征、污染评价与来源分析

Spatial distribution of heavy metals in the surface sediments of Laizhou Bay and their sources and pollution assessment

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 67

海洋环境中甲烷好氧氧化过程的研究进展

A review on microbial aerobic methane oxidation in marine environment

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 67

南海北部陆坡神狐海域SH-CL38站位的粒度特征及沉积记录

Sediment grain size characteristics of the Core SH-CL38 in the Shenu area on the northern continental slope of the South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 90

冲绳海槽西部陆坡泥底辟和泥火山特征及其形成动力机制

Characteristics and genetic dynamics of mud diapirs and mud volcanoes on the western slope of Okinawa Trough schematic geographic map of studied area mud diapirs with different morphology in multi-channel seismic section

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 91

南海南部浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征对甲烷渗漏活动的指示

Pore water geochemistry of shallow surface sediments in the southern South China Sea and its implications for methane seepage activities

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 112



关注微信公众号，获得更多资讯信息

粟华强, 王小静, 任艺君, 等. 北极拉普捷夫海沉积物痕量金属赋存形态及富集机制 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2022, 42(4): 61-72.
SU Huaqiang, WANG Xiaojing, REN Yijun, et al. Speciation and enrichment of trace metals in Laptev Sea shelf sediment[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2022, 42(4): 61-72.

北极拉普捷夫海沉积物痕量金属赋存形态及富集机制

粟华强¹, 王小静¹, 任艺君¹, 刘焱光^{1,2}

1. 海洋地质与成矿作用自然资源部重点实验室, 自然资源部第一海洋研究所, 青岛 266061

2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266237

摘要: 痕量金属在海洋生物地球化学循环中发挥着重要作用, 参与各种海洋生物、化学和地质过程, 对于认识海洋环境变迁具有重要意义。本文针对北极拉普捷夫海陆架-陆坡断面的 4 个沉积物短柱, 开展了痕量金属元素 (Mo、U、V、Cu、Co、Ni) 总量及其赋存形态研究, 同时结合沉积物粒度、有机碳含量等相关参数, 探讨了拉普捷夫海沉积物中痕量金属的分布特征及其主控因素。采用改进的 BCR 连续提取法对金属元素进行了化学形态分析, 分离出弱酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态 4 种金属相态, 结合研究区物质供应、河流输入、洋流状况等特点, 尝试建立了痕量金属在沉积物中的富集埋藏机制。结果表明, 研究区痕量金属总量表现出陆坡区高于陆架区的特点, 元素相关性分析显示痕量金属在沉积物中的积累主要受铁锰氧化物的清除作用和陆源河流输入的影响。痕量金属形态提取结果表明, 金属元素主要以残渣态存在, 可提取态中可还原态占比最高且其含量由陆架向陆坡增加。痕量金属由陆架向海盆的迁移、富集概括为受铁锰氧化物控制的“shelf-to-basin shuttling”机制, 同时受到沉积物再悬浮作用影响。

关键词: 痕量金属; 赋存形态; 铁锰氧化物; 拉普捷夫海

中图分类号:P736.4

文献标识码:A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2022012701

Speciation and enrichment of trace metals in Laptev Sea shelf sediment

SU Huaqiang¹, WANG Xiaojing¹, REN Yijun¹, LIU Yanguang^{1,2}

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

2. Laboratory for Marine Geology, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China

Abstract: Trace metals play an important role in marine biogeochemical cycles and participate in various marine biological, chemical and geological processes, which is of great significance for understanding marine environmental changes. In this paper, the grain size, organic carbon, trace metals (V, Cu, Co, Ni, Mo, U) and metal speciation of multi-core sediments collected from four stations in the Laptev Sea were analyzed, and the distribution characteristics and controlling factors of trace metals were discussed. By using our improved BCR continuous extraction method, the speciation of trace metals was extracted into four metal forms in the states of isolated weak acid soluble, reducible, oxidative, and residue. In addition, to understand the enriching mechanism of trace metals in the Laptev Sea from the continental shelf to the deep basin, the main factors involved in the formation of the metals during sedimentation were identified. Results show that the bulk contents of V, Cu, Co, Ni, Mo and U increased from Laptev Sea shelf to the adjacent slope, and the accumulation of trace metals in the sediment are controlled by the scavenging removal of iron and manganese oxides, and the input of terrigenous rivers. The phase state experiments show that the metallic elements exist mainly in residue state, while those in non-residue state, the reducible state dominated and its content increased from shelf to slope. Therefore, the mechanism of enrichment and transportation of trace metals from continental shelf to sea basin of the study region is mainly the “shelf-to-basin shuttling” controlled by Fe/Mn oxides, and affected by sediment re-suspension as well.

Key words: trace metals; metal speciation; Fe/Mn oxides; Laptev Sea

资助项目: 国家自然科学基金项目“末次冰期以来白令海峡开合的沉积记录及模式验证”(42176245), “末次冰消期以来北极东西伯利亚陆架对快速气候变化的响应”(42130412); 山东省重大科技创新工程专项(2018SDKJ0104-3); 南北极环境综合考察与评估专项(CHINARE-03-02)

作者简介: 粟华强(1996—), 男, 硕士研究生, 主要从事海洋地质研究, E-mail: suhq@fio.org.cn

通讯作者: 刘焱光(1975—), 男, 研究员, 主要从事北极海洋地质研究, E-mail: yanguangliu@fio.org.cn

收稿日期: 2022-01-27; 改回日期: 2022-03-29. 周立君编辑

痕量金属在海水中的浓度低于 $100 \mu\text{mol/kg}$ ^[1], 却在全球海洋生物地球化学循环中发挥着重要作用^[2]。部分痕量金属(Mo、U、V)在沉积物中的分布、再迁移受沉积环境氧化还原状态控制, 又被称为氧化还原敏感元素, 广泛应用于重建古海洋沉积环境变化^[3-5]。一些痕量金属与海洋生命活动相关, 是重要的微量营养元素^[2], 如 Fe 在大洋表层海水中浓度过低时会限制初级生产力^[6], Cu 的浓度过低会限制生物生长^[7]。

由于独特的地理位置和季节性海冰覆盖, 北冰洋对全球气候变化极为敏感。北冰洋总体面积约 $15 \times 10^{12} \text{ m}^2$, 其中大陆架占总面积的 52.7%^[8]。拉普捷夫海是北冰洋最宽浅的陆架边缘海之一, 不仅有世界级大河(勒拿河、亚纳河)的输入, 而且海岸侵蚀作用显著。北极快速变化背景下, 气候变暖导致常年冻土退化、径流增加, 陆源物质供应显著增多, 该区沉积环境发生显著变化^[9]。

受限于海冰和气候等条件, 前人对于北极西伯利亚陆架海开展的调查较少, 缺乏对痕量金属的研究。前人研究表明, 北极陆架沉积物对痕量元素具有显著的清除/富集作用^[10-11], 但缺乏对痕量元素富集机制的研究。Whitmore^[12]研究发现, 铁锰氧化物的清除作用导致西北冰洋表层海水中溶解态 V 浓度低于深层水。Charette 等^[13]在穿极流中发现高浓度痕量金属(Fe、Ni、Cu 等), 进一步研究证实这些元素主要来自于拉普捷夫海陆架, 通过与有机质络合的方式随穿极流运输到洋盆内部。Klunder 和 Wheeler^[14-15]证实北极陆架地区的有机碳、痕量元素等会在大气压力作用下随穿极流向洋盆内部输送, 进而影响洋盆表层初级生产力。Kipp 等^[16]发现北极陆架向北冰洋中心输入的物质通量随气候变暖、海冰融化等显著提高, 北极陆架地区的元素循环会影响整个北冰洋内部的生态环境。

由于特殊的地形以及洋流作用, 北极陆架沉积物中的痕量金属不仅可以反映沉积特征, 同时会影响到洋盆内部的生态环境。前人对北极地区沉积物和海水中痕量金属的研究大多集中于对元素总量特征分析, 缺乏对金属元素的赋存形态研究。金属元素的赋存形态可以有效解释其迁移和转化规律。因此, 本文尝试对拉普捷夫海陆架沉积物中的痕量金属组成特征进行分析研究, 并结合痕量金属化学形态变化特征, 探讨拉普捷夫海沉积物中痕量金属的迁移、富集规律, 为该区沉积环境研究提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 研究材料

本文所使用的材料是 2018 年中俄北极西伯利亚陆架海联合科考期间由“拉夫任捷耶夫院士号”科学考察船取自拉普捷夫海的多管沉积物岩心(图 1), 岩心长度 15~37 cm, 采样点信息见表 1。沉积物短柱 0~10 cm 深度范围内按 1 cm 间隔取样, 其下按 2 cm 间隔取样, 分样完成后将样品于 4 °C 保存。LV83-28、LV83-16、LV83-14 三个岩心位于陆架区(水深小于 200 m), LV83-8 站位于陆坡区。

1.2 分析方法

1.2.1 粒度分析测试

称取适量沉积物样品, 加入约 15 mL 的 30% 的 H₂O₂, 去除有机质, 然后加入约 5 mL 的 3 mol/L 的稀盐酸静置 24 h, 去除沉积物中的钙质胶结物及生物贝壳, 反应完全后将样品离心、清洗至中性。处理后的样品经超声波振荡充分分散后上机测试。所用仪器为英国 Mastersizer 2000 型激光粒度仪测试, 测量范围 0.02~2000 μm, 粒级分辨率为 0.01 Φ, 样品重复测量相对误差<3%。

1.2.2 TOC 含量测定

沉积物样品冷冻干燥后研磨至 200 目以上。将研磨后的样品置于 60 °C 烘箱中烘干, 称取 2 g 沉积物粉末, 加入 2 mL 的 1M HCl, 60 °C 加热 12 h。重复加酸 2 次至不再有气泡出现, 然后洗酸至中性, 烘干, 研磨, 称取约 30 mg 样品上机测试。所用仪器为德国 Element 公司 Vario EL III 元素分析仪, 在测试过程中使用 GSD-9 标样和空白样作质量监控, 样品重复测量相对误差<9%。

1.2.3 金属元素总量测定

沉积物样品经冷冻干燥后研磨至 200 目以上, 准确称取约 50.0 mg (精确至 0.1 mg) 于特氟龙罐中, 依次加入 1.5 mL 高纯 HNO₃、1.5 mL 高纯 HF, 充分溶解后放入高温反应釜中, 放入 190 °C 烘箱中消解 48 h。冷却后取出溶样内胆, 置于电热板上蒸干后加入 1 mL HNO₃ 蒸至湿盐状, 之后加入 3 mL 体积分数为 50% 的 HNO₃ 和 0.5 mL Rh (1.0×10^{-6}) 内标溶液, 放入 150 °C 烘箱继续消解 8 h。冷却后用 2% 的 HNO₃ 溶液定容至 50 g。用 Thermal ICAP 6300 型电感耦合等离子光谱仪(ICP-OES)测试 Al、Fe、Mn 含量, 用 Thermal X series II 型电感耦合等离子质谱仪

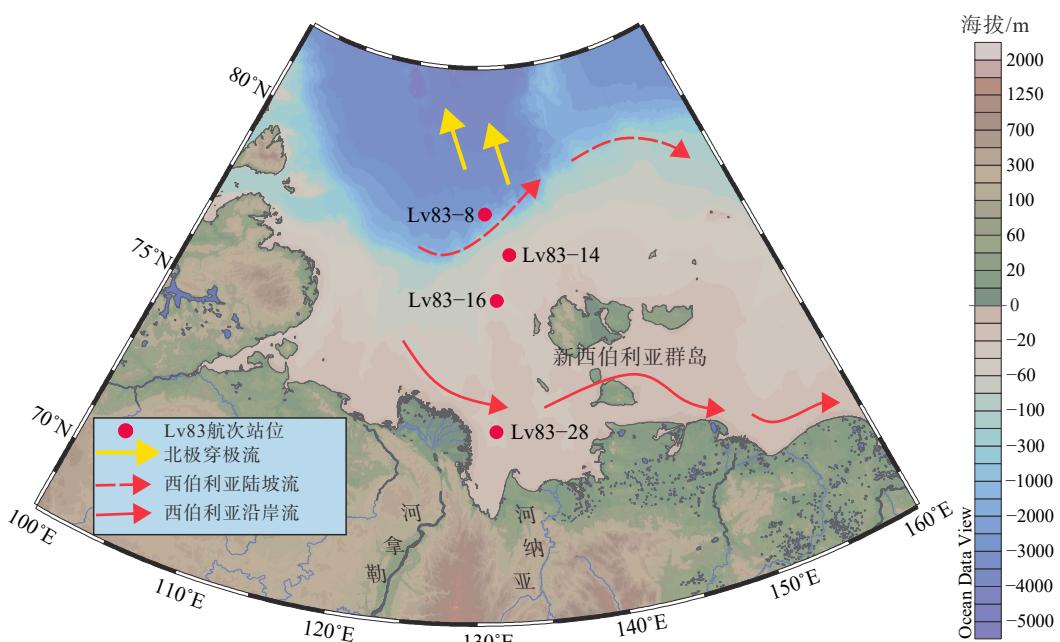


图 1 研究区多管采样位置分布图

Fig.1 Distribution of the multicore sampling stations in the study area

表 1 沉积物取样站位信息
Table 1 Information of sediment sampling stations

	站位	纬度	经度	水深/m	长度/cm
陆坡	LV83-8	78°26.289'N	131°09.054'E	2 450	37
	LV83-14	77°23.152'N	133°37.022'E	50	20
陆架	LV83-16	76°15.196'N	132°11.108'E	40	32
	LV83-28	72°56.192'N	131°37.493'E	23	30

(ICP-MS) 测试金属元素(Mo、U、V、Cu、Co、Ni)含量。在分析测试时选取空白样、平行样, 采用标准物质 GSD-9 进行质量控制, 相对误差小于 0.5%。

1.2.4 痕量金属形态分析

采用改进后的 BCR 顺序提取法^[17] 对沉积物中痕量金属(Mo、U、V、Cu、Co、Ni)形态进行分析, 经该方法提取之后将沉积物中的金属分为 4 种赋存形态: 弱酸溶态、可还原态、可氧化态以及残渣态。提取步骤如图 2 所示。

上述各分析测试均在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完成。

2 结果

2.1 沉积物粒度和有机碳含量

粒度分析数据显示, 拉普捷夫海沉积物中砂粒级(>63 μm)、粉砂粒级(4~63 μm)和黏土粒级

(<4 μm)百分含量的变化范围分别为 0~11%、52%~80%、15%~47%, 以黏土粒级和粉砂粒级为主。参照谢帕德分类方法^[18]可将研究区沉积物分为粉砂和黏土质粉砂两种类型(图 3), 以黏土质粉砂为主。沉积物平均粒径变化范围 6.4~7.8 Φ, 平均值为 7.4 Φ, 沉积物颗粒较细, 各站位平均粒径随深度的纵向变化较小(图 4), 陆架和陆坡平均粒径分别为 7.41 和 7.25 Φ, 陆坡略小于陆架。

沉积物 TOC 含量变化范围为 0.57%~2.11%(表 2), 陆架区各站位 TOC 含量随深度的纵向变化较小, 陆坡区 TOC 含量随深度降低, 且在表层 0~8 cm 迅速下降。整体看来, TOC 平均含量由陆架向陆坡逐渐降低(图 4)。

2.2 沉积物金属元素含量

沉积物中 Al、Fe、Mn 及痕量金属含量见表 2, 图 5。陆架沉积物 Al 的平均含量为 8.0%, 含量变化范围 7.4%~8.4%, 与上地壳相近^[19]。陆坡沉积物

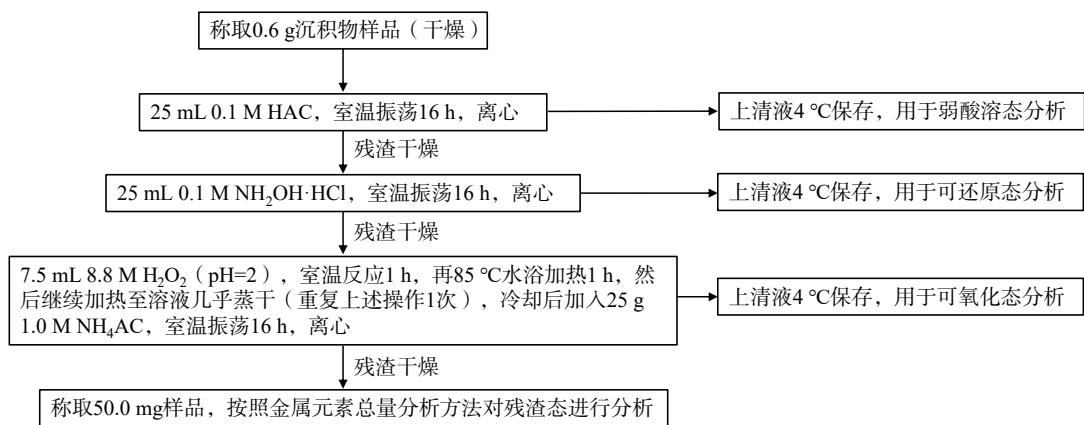


图 2 形态提取实验流程

Fig.2 Flowchart of the procedures for sequential experiment

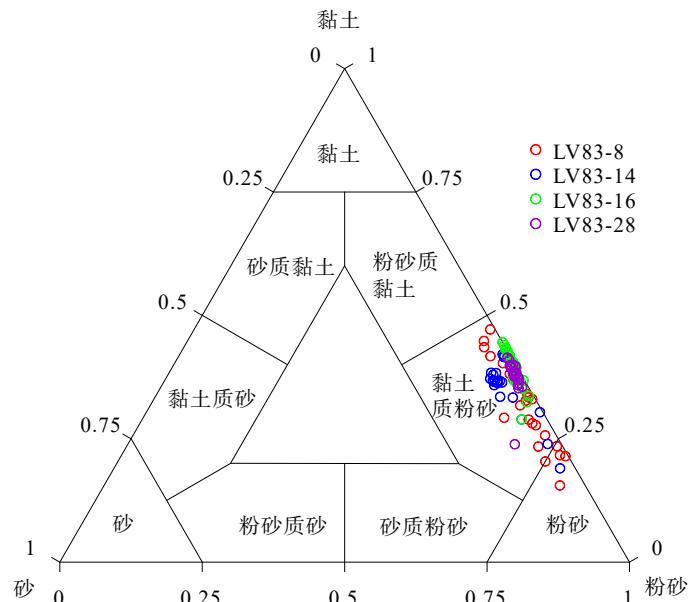


图 3 基于谢帕德分类法的四个多管样沉积物粒度图

Fig.3 The Sheppard classification in sediment type of the 4 multicores

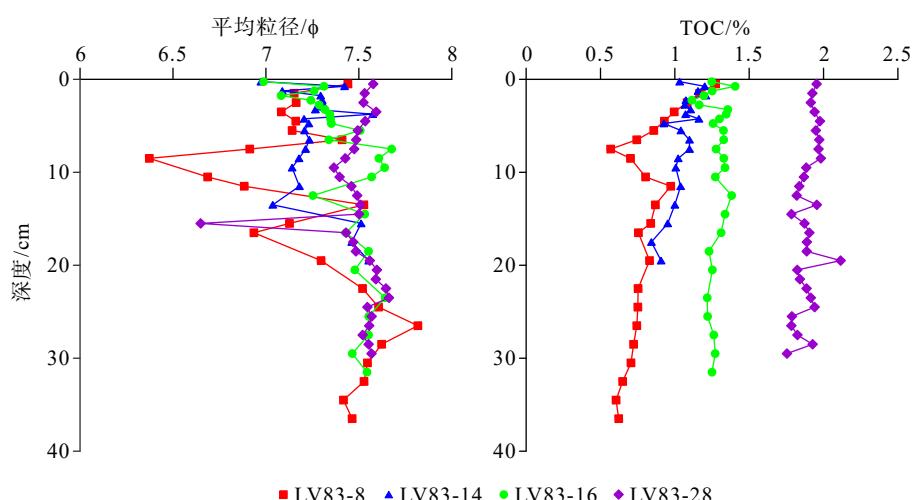


图 4 四个多管样品沉积物平均粒径和 TOC 含量垂直分布图

Fig.4 Vertical distribution of mean particle size and TOC contents of the 4 multicores

表 2 沉积物粒度、金属元素总量和有机碳含量统计分析
Table 2 Sediment grain size, bulk content of metals, and TOC

	Al	Fe	Mn	Mo	U	V	Cu	Co	Ni	砂	粉砂	黏土	TOC
LV83-8	最小值	7.7	4.3	2.7	3.7	2	172	24	24.2	42.6	0.01	0.52	0.16
	最大值	8.8	5.9	15.7	32.6	2.7	264	33.9	32	60.9	0.11	0.80	0.47
	平均值	8.3	5.4	4.3	8.9	2.4	234	30.8	28	50.3	0.03	0.65	0.32
	标准差	0.3	0.5	2.9	7.4	0.2	25.8	2.1	2.5	4.2	0.02	0.08	0.08
LV83-14	最小值	7.8	4.7	0.9	1.0	2.1	176	19.6	19.7	37.6	0	0.57	0.19
	最大值	8.9	5.0	5.3	12	3.0	192	22.1	25.6	45.3	0.06	0.78	0.42
	平均值	8.0	4.9	1.8	3.4	2.5	184	21.2	21.6	40.2	0.04	0.61	0.36
	标准差	0.1	0.1	1.5	3.1	0.3	4.9	0.6	1.6	2.3	0.02	0.06	0.05
LV83-16	最小值	7.7	4.4	0.5	0.7	2.1	154	18.6	16.9	31.7	0	0.55	0.29
	最大值	8.1	5.1	2.7	9.7	2.8	185	22.3	23.9	38.7	0.04	0.67	0.45
	平均值	7.9	4.9	0.7	3.1	2.4	175	21.0	19.5	36	0.01	0.60	0.39
	标准差	0.1	0.2	0.5	2.4	0.2	7.1	0.8	1.3	1.6	0.01	0.03	0.04
LV83-28	最小值	7.4	4.6	0.7	1.1	2.3	146	24.2	19.5	37.6	0	0.58	0.24
	最大值	8.4	5.4	3.7	12.3	2.7	156	26.3	22.2	49.6	0.08	0.68	0.41
	平均值	8.1	5.0	1.2	2.2	2.5	151	25.4	20.6	39.5	0.01	0.61	0.38
	标准差	0.2	0.2	0.6	2.3	0.1	2.9	0.6	0.6	2.1	0.01	0.02	0.03

注: 沉积物粒度、总有机碳及 Al、Fe 的单位为%; Mn 的单位为 mg/g; Mo、U、V、Cu、Co、Ni 的单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

Al 的平均含量为 8.3%, 含量变化范围 7.7%~8.8%。陆架和陆坡沉积物中 Fe 的平均含量分别为 4.92% 和 5.56%。陆架沉积物中 Mn 的平均含量为 0.9 mg/g, 含量变化范围 0.5~3.7 mg/g, 陆坡沉积物中 Mn 的平均含量为 4.3 mg/g, 含量变化范围 2.7~15.7 mg/g。陆架沉积物中 Mo、U、V、Cu、Co、Ni 的平均含量分别为 2.88、2.46、168.32、22.84、20.50 和 38.48 $\mu\text{g/g}$, 含量范围分别为 0.71~12.29、2.08~3.01、146.07~192.93、18.6~26.3、16.85~25.59 和 31.74~49.64 $\mu\text{g/g}$ 。陆坡沉积物中 Mo、U、V、Cu、Co、Ni 的平均含量分别为 8.94、2.37、234.14、30.76、27.98 和 50.26 $\mu\text{g/g}$, 含量变化范围分别为 3.68~32.63、1.90~2.72、172.44~264.34、24.00~33.85、24.20~32.01 和 42.64~60.89 $\mu\text{g/g}$ 。

2.3 痕量金属赋存形态分析

选取陆架区 LV83-14 和陆坡区 LV83-8 两个站位沉积物进行 Mo、U、V、Cu、Co、Ni 形态分析, 各金属形态分布特征见图 6。弱酸溶态、可还原态、可氧化态之和统称为可提取态。可提取态是沉积

物中金属元素具有生物地球化学活性的部分^[20]。残渣态主要赋存于原生或次生矿物晶格中, 形态稳定, 一般迁移能力和生物可利用性较低^[21]。如图 6 所示, 研究区陆架和陆坡沉积物中痕量金属均以残渣态含量最高。陆架沉积物中残渣态占金属总含量的比例为 57%~82%, 陆坡沉积物为 48%~76%。可提取态 Mo 中含量最高的是可氧化态, 在陆架和陆坡沉积物中平均分别占总含量的 35.68% 和 34.72%。U 在陆架和陆坡沉积物中各形态含量相近, 整体变化较小。V、Cu、Co 的可提取态主要以可还原态的形式存在, 陆架沉积物中三种金属可还原态平均占总含量的 17.10%、20.38% 和 22.06%, 陆坡沉积物中三种金属可还原态平均占总含量的 30.60%、30.46% 和 43.62%, 可还原态含量均表现为由陆架向陆坡增加。陆架沉积物中非残渣态 Ni 主要以弱酸溶态的形式存在, 平均占总含量的 16.27%。陆坡沉积物中非残渣态 Ni 主要以可还原态的形式存在, 平均占总含量的 19.42%, 与 V、Cu、Co 类似, 可还原态 Ni 的含量也由陆架向陆坡增加。

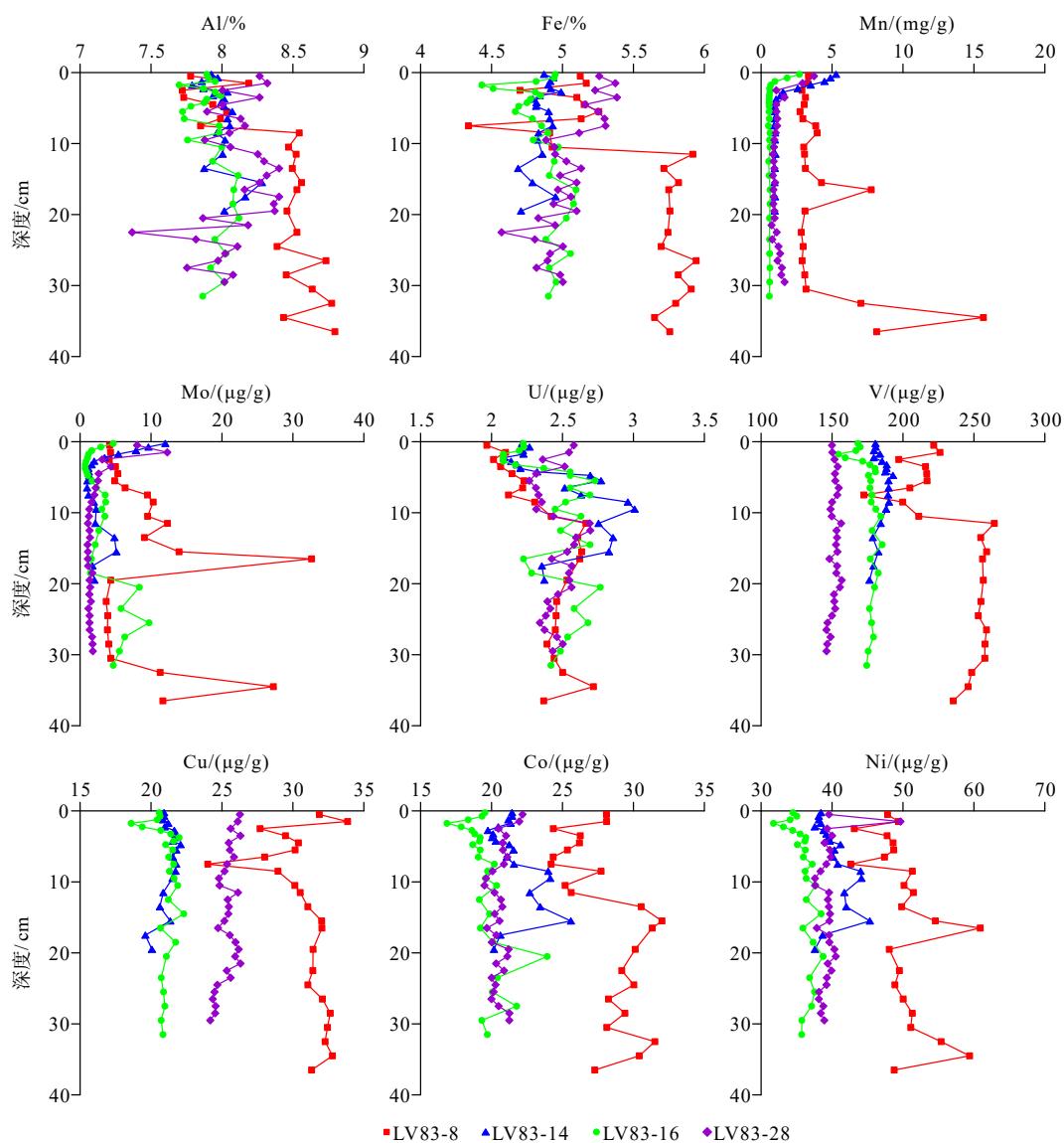


图 5 沉积物中金属元素总量垂向分布特征

Fig.5 Vertical distributions of the bulk contents of trace metals

3 讨论

3.1 沉积物中金属元素分布特征

3.1.1 金属元素水平变化特征

如图 5 所示, Al、Fe 和 Mn 的平均含量均表现为陆架区含量相近且低于陆坡。Mo、V、Cu、Co 和 Ni 的平均含量也表现为陆架低于陆坡, 其中, V 的含量表现为由陆架向陆坡逐渐增加, 其余 4 种金属均为 LV83-16 站位最低。各站位沉积物中 U 的平均含量相近。

3.1.2 金属元素垂向变化特征

陆坡区 Al、Fe 的含量在 0~10 cm 深度内较低, 其下含量显著增加且随深度变化较小。痕量金属

总量的垂向变化特征见图 5, Mn 与 Mo 具有相似的垂向分布特征, 陆架沉积物中 Mn、Mo 均在表层 (0~2 cm) 出现极大值, 其后随深度迅速降低。陆坡沉积物中两种元素均在中层 (15 cm) 和深层 (32 cm) 出现次高峰, 其原因可能为深层 Mn²⁺ 在向上扩散的过程中被含氧孔隙水再次氧化^[22-23]。研究表明, 当沉积物中的氧气消耗殆尽或深度大于氧气渗透深度时, Mn 的氧化物或氢氧化物会参与有机质降解过程并被还原为 Mn²⁺, 沉积物深部被还原的 Mn²⁺ 进入孔隙水中向上扩散并被再次氧化固定在表层进而导致表层沉积物中 Mn 含量升高^[24-25]。陆架沉积物中 U 的含量随深度波动较大, 陆坡沉积物中 U 的含量在 0~10 cm 随深度增加, 下部略有减少。陆架区 V、Cu、Co、Ni 除 LV83-14 站位表层 0~2 cm 略有降低以外, 其余站位含量随深度变化

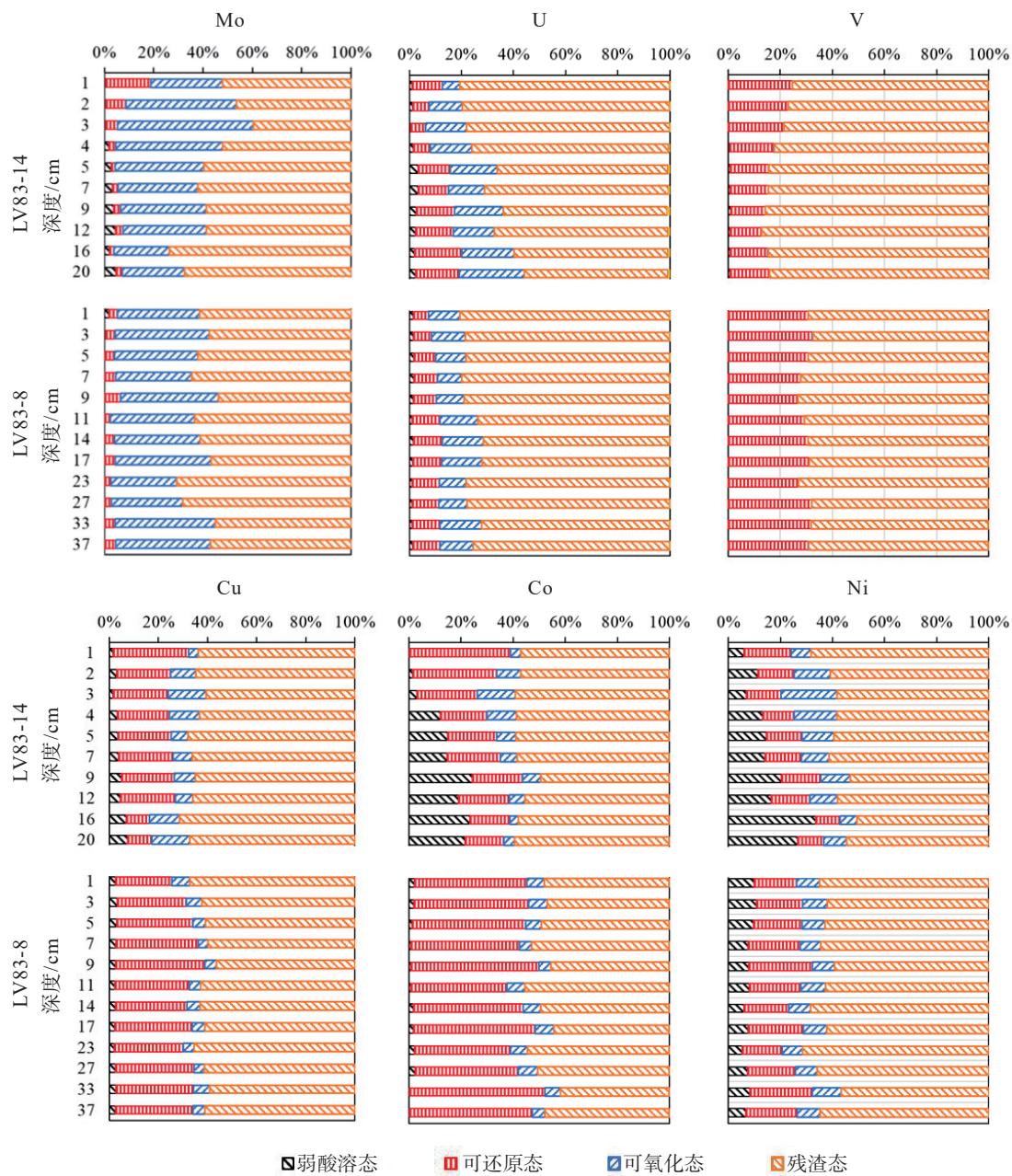


图 6 研究区沉积物痕量金属各形态分布特征

Fig.6 The geochemical speciation of trace elements in sediments of the study areas

较小。陆坡区 V、Cu、Co 均在表层 0~10 cm 范围内随深度减少, 深部变化较小, 与陆坡沉积物中 Fe 的含量变化趋势相近。

3.2 控制痕量金属分布的主要因素

3.2.1 近岸河流输入

海洋沉积物中痕量金属的主要来源有陆地河流输入、大气沉降、海底热液等^[26]。拉普捷夫海沉积物来源包括陆地河流悬浮颗粒物和海岸侵蚀作用^[27]。入海径流主要有勒拿河、亚纳河与哈坦加河等。勒拿河是世界八大河, 其每年向拉普捷夫海

输入的沉积物约 20.7 Tg, 占拉普捷夫海陆源沉积物输入总量的 74%^[28]。对比研究区沉积物和入海悬浮颗粒物中痕量金属的含量(图 7), 除 V 的含量在拉普捷夫海显著增高外, 其他几种元素具有类似的含量特征, 因此, 河流悬浮颗粒物的输入对研究区沉积物中痕量金属含量具有一定影响。

3.2.2 铁锰氧化物

痕量金属在沉积物中的积累受氧化还原环境、陆源物质输入、粒度等的影响^[26]。沉积物中痕量金属、TOC 与粒度的相关性分析结果显示, 沉积物痕量金属含量与 Al、Fe、Mn 具有正相关性(表 3)。Al

表 3 研究区沉积物中主微量元素相关系数
Table 3 Correlation coefficients of main and trace elements of the sediments

	Al	Fe	Mn	Mo	U	V	Cu	Co	Ni	TOC	MZ
Al	1										
Fe	0.82	1									
Mn	0.52	0.58	1								
Mo	0.41	0.43	0.77	1							
U	0.32	0.24	0.10	0.13	1						
V	0.50	0.67	0.58	0.52	0.05	1					
Cu	0.66	0.77	0.69	0.43	-0.04	0.63	1				
Co	0.63	0.75	0.71	0.61	0.12	0.85	0.82	1			
Ni	0.65	0.74	0.77	0.68	0.15	0.79	0.86	0.94	1		
TOC	-0.20	-0.24	-0.42	-0.44	0.04	-0.81	-0.21	-0.60	-0.52	1	
MZ	-0.01	0.14	-0.14	-0.27	0.15	-0.19	-0.02	-0.17	-0.22	0.38	1

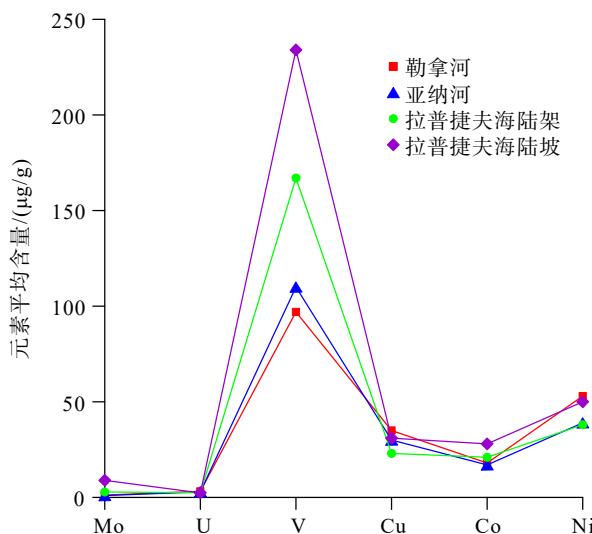


图 7 研究区沉积物与河流悬浮颗粒物中痕量金属平均含量对比

悬浮颗粒物数据引自文献 [29]。

Fig.7 Comparison in RSE content of the sediment and river suspended particulate matter

主要来自陆源碎屑输入且在成岩作用过程中性质稳定, 成岩过程中含量变化较小^[30]。痕量金属与 Al 存在相关性说明其分布一定程度上受陆源输入的影响。V、Cu、Co、Ni 与 Fe、Mn 之间的相关系数均大于 0.5, 说明这些元素在沉积物中的积累主要受铁锰氧化物吸附作用的影响。U 与其他组分的相关性较差, 但其含量随深度增加出现富集, 表明主要受沉积物还原条件影响。Mo 与 Mn 的相关系数为 0.77, 元素总量上二者均在陆架和陆坡出现表层富集和次表层极大值, 指示 Mo 在沉积物中的积

累受锰氧化物影响较大。Whitmore 对北冰洋海水中溶解态 V 的研究发现, 陆架区 V 的清除作用受铁氧化物影响, 陆坡区则主要受锰氧化物控制^[11], 本研究样品主要来自于拉普捷夫海陆架, 相关性分析结果表明, Fe 与几种痕量金属 (V、Cu、Co) 的相关系数略高于 Mn, 与前人的研究较一致。氧化环境下钒酸根离子容易被铁锰氢氧化物吸附^[31-33]。Cu、Co、Ni 等可与有机质形成络合物并吸附于铁锰氧化物^[34]。研究区沉积物平均粒径较细(平均粒径为 7.4 Φ)且各站位粒径变化较小, 痕量金属与粒径的相关性较弱, 但总体上表现为细粒沉积物中金属元素含量较高。由于研究区 TOC 具有多种来源, 包括多年冻土、海洋浮游植物以及陆源输入等^[27], 而痕量金属主要来自于陆源河流输入, 因此与 TOC 相关性较低。

3.3 RSE 赋存相态的影响因素分析

3.3.1 铁锰氧化物的影响

陆架区 (Lv83-14) 站位铁锰氧化物 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$) 总量范围为 6.85%~7.68%, 平均为 7.15%, 陆坡区铁锰氧化物总量范围为 7.08%~9.27%, 平均为 8.36%, 铁锰氧化物由陆架向陆坡增加。研究表明, Fe、Mn 以水合氧化物形式从水体中清除, 并吸附或共沉淀一些痕量金属, 如 Cu、Co、Ni 等。沉积物中可还原态 V、Cu、Co、Ni 含量见图 6, 4 种元素可还原态平均含量均由陆架向陆坡增加, 指示铁锰氧化物影响沉积物由陆架向陆坡迁移过程中可还原态金属的迁移转化。V、Cu、Co、Ni 可还原态总量与铁锰氧化物含量的关系见图 8, 四种元素可还原态与

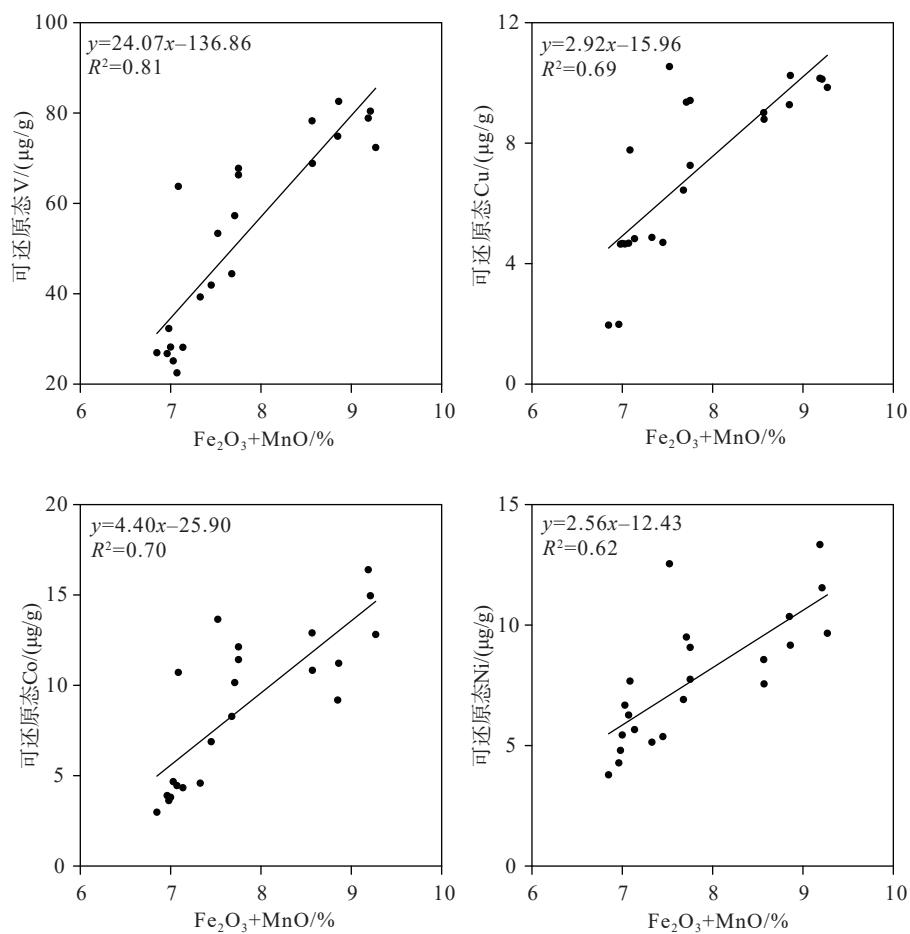


图 8 可还原态金属含量与铁锰氧化物含量之间的相关性

Fig.8 Correlations between the reducible state metals and the concentration of the Fe/Mn oxides

铁锰氧化物的相关性分别为 0.81、0.69、0.70、0.62，表明 Fe、Mn 元素从水体中生成自生沉淀时可清除这几种元素。以往的研究也指出了这一现象，如在对北冰洋表层海水溶解态 V 的研究发现铁锰氧化物对水体中 V 元素的清除作用^[12]，以及对北冰洋富锰棕色层的研究发现铁锰氧化物对 Cu、Co、Ni 等痕量元素的吸附作用^[35]。

3.3.2 有机物的影响

非残渣态 Mo 主要以可氧化态形式存在，陆架和陆坡沉积物中可氧化态 Mo 平均分别占总含量的 35.68% 和 34.91%。可还原态金属在沉积物中一般作为中心离子与有机质配体结合，表明 Mo 在沉积物中的迁移转化与有机质相关。陆架和陆坡沉积物中 TOC 含量分别为 1.05% 和 0.84%。然而，Mo 与 TOC 之间并无明显相关性，其原因可能为可氧化态 Mo 在有机质氧化过程中被重新释放或转变为其他形态^[36]。陆架和陆坡沉积物中 TOC 含量均呈表层高并随深度降低的特征，特别是陆坡沉积物 0~8 cm 深度范围内，TOC 含量迅速降低，有机质发生分解，表明沉积物含氧量较高。

3.4 痕量金属富集机制初探

拉普捷夫海沉积物中痕量金属含量由陆架向陆坡增加。沉积物中痕量金属主要来源于河流悬浮颗粒物，其在沉积物中的积累受铁锰氧化物吸附作用的影响。金属相态实验表明，金属元素在沉积物中主要以残渣态存在。V、Cu、Co、Ni 非残渣态含量变化最大的是可还原态，几种元素可还原态均表现为陆架向陆坡增加，表明这些金属元素的迁移转化主要受可还原态变化影响。沉积物中铁锰氧化物含量也表现为陆架低于陆坡，相关性分析显示可还原态金属主要受铁锰氧化物清除作用的控制。前人对东西伯利亚海和楚科奇海的研究表明有机质代谢会导致铁锰氧化物发生再活化作用，进而导致铁锰以及吸附于铁锰氧化物的金属元素进入孔隙水中^[11]。本文缺少孔隙水相关数据，但 TOC 含量陆架远高于陆坡，同时陆架区 Mn、Mo 均在表层出现极大值，说明下部沉积物铁锰氧化物在沉积物中发生再活化作用。当铁锰氧化物发生还原溶解时，吸附于其上的金属元素会重新进入孔隙水。

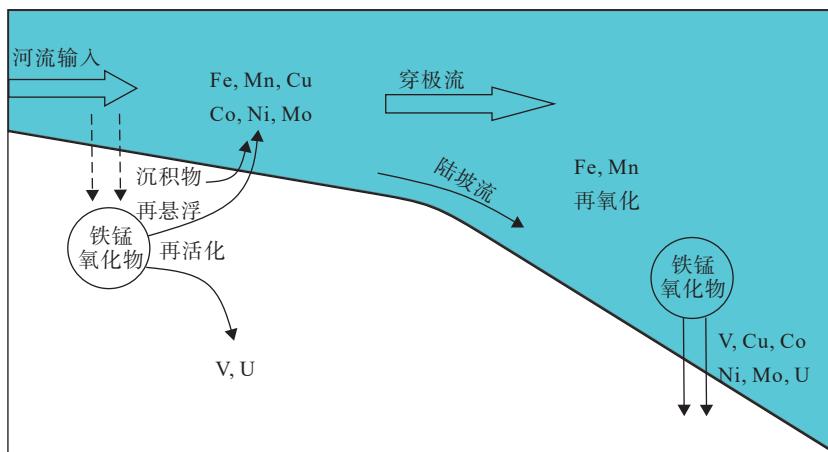


图 9 拉普捷夫海沉积物中痕量金属陆架-陆坡富集模式图

Fig.9 The proposed scheme of transporting and accumulating trace metals from Laptev Sea shelf to slope sediments

孔隙水中的 Cu、Co、Ni 等元素经扩散作用进入海水与有机质发生络合作用或被铁锰氧化物清除^[37], V 元素则吸附于不溶性氧化物或形成自生黏土矿物得以保留在沉积物中^[38], 因此导致 V 元素在沉积物中发生富集。此外, 研究发现拉普捷夫陆架底层水体中存在较高的溶解态铁含量^[39], 说明沉积物再悬浮等过程会导致沉积物中的金属向水体扩散。

综合前人对于秘鲁沿岸^[38]、波罗的海^[40]等中低纬度海域开展的痕量金属由陆架向海盆运移的相关研究, 我们将拉普捷夫海沉积物中痕量金属由陆架向陆坡的迁移富集过程概括为与铁锰氧化物相关的“shelf-to-basin shuttling”机制(图 9)。如图 9 所示, 陆架近岸铁、锰在氧化条件下以氧化物颗粒形式存在于海水中, 当沉积物中氧气浓度较低($<0.5 \mu\text{M}$)时, 铁锰氧化物被还原为 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 。陆架近岸由于有机碳大量输入或季节性海水含氧变化处于相对还原的状态, 铁锰氧化物被还原为 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 并随海水运移到相对氧化的陆坡或者海盆, 再次以氧化颗粒物形式沉淀下来。如前文所述, 由于铁锰氧化物对痕量金属的清除作用, 以及痕量金属对于沉积环境氧化还原条件变化的响应差异, 从而在沉积物中呈现不同的分布与富集特征。值得注意的是, 拉普捷夫海不仅具有较高的陆源有机碳输入, 还发育独具特色的浅水大陆架(平均水深小于 50 m)。由于陆架地区水深较浅, 在大气压和风力作用下沉积物发生再悬浮作用, 会进一步促进沉积物中金属元素向水体的扩散(图 9)。

4 结论

(1) 拉普捷夫海沉积物中痕量金属均表现为陆

架向陆坡增加的特点。沉积物中金属元素主要来自于该区入海径流(勒拿河、亚纳河)携带的悬浮颗粒物。元素含量相关性分析和金属元素相态分布均指示痕量金属在沉积物中的积累主要受铁锰氧化物控制。

(2) 沉积物中的痕量金属主要以残渣态存在, 非残渣态中以可还原态占比最高且表现为由陆架向陆坡增加。 V 、 Cu 、 Co 、 Ni 等元素在沉积物中的赋存相态与铁锰氧化物相关, Mo 在沉积物中的迁移转化受有机质的影响。

(3) 铁锰氧化物的清除作用导致沉积物中痕量金属总量由陆架向陆坡增加。陆架地区由于有机质代谢导致铁锰氧化物发生再活化作用, 当铁锰氧化物还原分解时, 其上吸附的金属元素重新进入孔隙水中, Cu 、 Co 、 Ni 等元素可进一步扩散进入水体与有机质发生络合或被铁锰氧化物清除。 V 元素则通过吸附于不溶性氧化物或自生黏土矿物得以在沉积物中保留, 因此沉积物中 V 的含量由陆架向陆坡显著增加。

致谢: 本次使用样品为 2018 年中俄北极联合科学考察航次中获得, 感谢参加调查工作的全体考察队员。

参考文献 (References)

- [1] 李力, 王保栋. 痕量金属在海水中的存在形态和分析方法的研究进展 [J]. 海洋科学, 2013, 37(1): 119-125. [LI Li, WANG Baodong. Current researches on trace metal speciation in seawater [J]. Marine Sciences, 2013, 37(1): 119-125.]
- [2] Morel F M M, Price N M. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans [J]. Science, 2003, 300(5621): 944-947.

- [3] Algeo T J, Tribovillard N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-Uranium Covariation [J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3-4): 211-225.
- [4] 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义 [J]. *地质论评*, 2009, 55(1): 91-99. [CHANG Huajin, CHU Xuelei, FENG Lianjun, et al. Redox sensitive trace elements as paleoenvironments proxies [J]. *Geological Review*, 2009, 55(1): 91-99.]
- [5] 解兴伟, 袁华茂, 宋金明, 等. 东海季节性低氧海区柱状沉积物中氧化还原敏感元素对沉积环境变化的响应 [J]. *海洋学报*, 2020, 42(2): 30-43. [XIE Xingwei, YUAN Huamao, SONG Jinming, et al. Response of redox sensitive elements to changes of sedimentary environment in core sediments of seasonal low-oxygen zone in East China Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2020, 42(2): 30-43.]
- [6] Butler A. Acquisition and utilization of transition metal ions by marine organisms [J]. *Science*, 1998, 281(5374): 207-210.
- [7] Moffett J W, Brand L E, Croot P L, et al. Cu speciation and cyanobacterial distribution in harbors subject to anthropogenic Cu inputs [J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(5): 789-799.
- [8] Jakobsson M. Hypsometry and volume of the Arctic Ocean and its constituent seas [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2002, 3(5): 1-18.
- [9] Bauch H A, Kassens H. Arctic Siberian shelf environments: an introduction [J]. *Global and Planetary Change*, 2005, 48(1-3): 1-8.
- [10] Kuzyk Z Z A, Gobeil C, Goñi M A, et al. Early diagenesis and trace element accumulation in North American Arctic margin sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 203: 175-200.
- [11] Li L, Wang X L, Ren Y J, et al. Enrichment of trace metals (V, Cu, Co, Ni, and Mo) in arctic sediments: from Siberian arctic Shelves to the Basin [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2021, 126(4): 1-14.
- [12] Whitmore L M, Morton P L, Twining B S, et al. Vanadium cycling in the Western Arctic Ocean is influenced by shelf-basin connectivity [J]. *Marine Chemistry*, 2019, 216: 103701.
- [13] Charette M A, Kipp L E, Jensen L T, et al. The transpolar drift as a source of riverine and shelf - derived trace elements to the central Arctic Ocean [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2020, 125(5): e2019JC015920.
- [14] Wheeler P A, Watkins J M, Hansing R L. Nutrients, organic carbon and organic nitrogen in the upper water column of the Arctic Ocean: implications for the sources of dissolved organic carbon [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1997, 44(8): 15271-1575, 1577-1592.
- [15] Klunder M B, Bauch D, Laan P, et al. Dissolved iron in the Arctic shelf seas and surface waters of the central Arctic Ocean: impact of Arctic river water and ice-melt [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2012, 117(C1): C01027.
- [16] Kipp L E, Charette M A, Moore W S, et al. Increased fluxes of shelf-derived materials to the central Arctic Ocean [J]. *Science Advances*, 2018, 4(1): eaao1302.
- [17] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57-61.
- [18] Shepard F P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1954, 24(3): 151-158.
- [19] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust [M]//Holdland H D, Turekian K K. Treatise on Geochemistry. Oxford: Elsevier, 2014: 1-51.
- [20] 董春肖, 李铁, 刘春颖, 等. 长江口及其邻近海域表层沉积物中部分金属元素赋存形态研究 [J]. *海洋湖沼通报*, 2017(5): 114-124. [DONG Chunxiao, LI Tie, LIU Chunying, et al. A study on the geochemical forms of metal elements in the surface sediments of Yangtze estuary and its Adjacent Sea Areas [J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2017(5): 114-124.]
- [21] 王小静, 李力, 高晶晶, 等. 渤海西南部近岸功能区表层沉积物重金属形态分析及环境评价 [J]. *海洋与湖沼*, 2015, 46(3): 517-525. [WANG Xiaojing, LI Li, GAO Jingjing, et al. Geochemical speciation and environmental assessment of heavy metals in surface sediments in functional zones of southwest Bohai Sea, China [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2015, 46(3): 517-525.]
- [22] Crusius J, Calvert S, Pedersen T, et al. Rhodium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 145(1-4): 65-78.
- [23] Koschinsky A. Heavy metal distributions in Peru Basin surface sediments in relation to historic, present and disturbed redox environments [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2001, 48(17-18): 3757-3777.
- [24] Canfield D E, Thamdrup B, Hansen J W, et al. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(16): 3867-3883.
- [25] Calvert S E, Pedersen T F. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record [J]. *Marine Geology*, 1993, 113(1-2): 67-88.
- [26] Morford J L, Emerson S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(11-12): 1735-1750.
- [27] Sattarova V, Aksentov K, Astakhov A, et al. Trace metals in surface sediments from the Laptev and East Siberian Seas: Levels, enrichment, contamination assessment, and sources [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 173: 112997.
- [28] Gordeev V V. Fluvial sediment flux to the Arctic Ocean [J]. *Geomorphology*, 2006, 80(1-2): 94-104.
- [29] Rachold V. Major, trace and rare earth element geochemistry of suspended particulate material of East Siberian rivers draining to the Arctic Ocean [M]//Kassens H, Bauch H A, Dmitrenko I A, et al. Land-Ocean Systems in the Siberian Arctic-Dynamics and History. Berlin: Springer Verlag, 1999: 199-222.
- [30] 程俊, 黄怡, 王淑红, 等. 南海典型断面表层沉积物中氧化还原敏感元素的分布特征及其控制因素 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2019, 39(2): 90-103. [CHENG Jun, HUANG Yi, WANG Shuhong, et al. Distribution pattern and controlling factors of redox sensitive elements

- in the surface sediments from four typical transects in the South China Sea [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2019, 39(2): 90-103.]
- [31] Li G, Rashid H, Zhong L F, et al. Changes in deep water oxygenation of the South China Sea since the last glacial period [J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45(17): 9058-9066.
- [32] Wehrli B, Stumm W. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(1): 69-77.
- [33] Breit G N, Wanty R B. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis [J]. *Chemical Geology*, 1991, 91(2): 83-97.
- [34] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cycloths [J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3-4): 289-318.
- [35] März C, Poulton S W, Brumsack H J, et al. Climate-controlled variability of iron deposition in the Central Arctic Ocean (southern Mendeleev Ridge) over the last 130,000 years [J]. *Chemical Geology*, 2012, 330-331: 116-126.
- [36] 李文君, 卢彦宏, 高峰, 等. 东海泥质区表层沉积物中锰、铁和铝的赋存形态及影响因素研究 [J]. *中国海洋大学学报*, 2012, 42(S1): 165-171. [LI Wenjun, LU Yanhong, GAO Feng, et al. Study of the geochemical forms of manganese, iron and aluminum in surface sediments of mud area from the east China Sea continental shelf and their influence factors [J]. *Journal of Ocean University of China*, 2012, 42(S1): 165-171.]
- [37] Kondo Y, Obata H, Hioki N, et al. Transport of trace metals (Mn, Fe, Ni, Zn and Cd) in the western Arctic Ocean (Chukchi Sea and Canada Basin) in late summer 2012 [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2016, 116: 236-252.
- [38] Scholz F, Hensen C, Noffke A, et al. Early diagenesis of redox-sensitive trace metals in the Peru upwelling area-response to ENSO-related oxygen fluctuations in the water column [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(22): 7257-7276.
- [39] Klunder M B, Laan P, Middag R, et al. Dissolved iron in the Arctic Ocean: Important role of hydrothermal sources, shelf input and scavenging removal [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2012, 117(C4): C04014.
- [40] Van de Velde S J, Hylén A, Kononets M, et al. Elevated sedimentary removal of Fe, Mn, and trace elements following a transient oxygenation event in the Eastern Gotland Basin, central Baltic Sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 271: 16-32.