



古海洋氧化还原条件分析方法与研究进展

樊秋爽, 夏国清, 李高杰, 伊海生

引用本文:

樊秋爽, 夏国清, 李高杰, 伊海生. 古海洋氧化还原条件分析方法与研究进展[J]. 沉积学报, 2022, 40(5): 1151-1171.

FAN QiuShuang, XIA GuoQing, LI GaoJie, YI HaiSheng. Analytical Methods and Research Progress of Redox Conditions in the Paleo-Ocean[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2022, 40(5): 1151-1171.

相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

海洋沉积物早期成岩作用研究进展

Research Progress on Geochemical Behavior of Minerals and Elements in Early Diagenesis of Marine Sediments

沉积学报. 2022, 40(5): 1172-1187 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2021.038>

沉积地层中草莓状黄铁矿分析方法及其在古海洋学上的应用

The Microscopic Analysis of Pyrite Framboids and Application in Paleo-oceanography

沉积学报. 2020, 38(1): 150-165 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.099>

沉积地层中的黄铁矿形态及同位素特征初探——以华南埃迪卡拉纪深水相地层为例

Morphologic and Isotopic Characteristics of Sedimentary Pyrite: A case study from deepwater facies, Ediacaran Lantian Formation in South China

沉积学报. 2020, 38(1): 138-149 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.021>

潜江凹陷古近系潜江组盐间泥岩地球化学特征及地质意义

Geochemical Characteristics and Their Geological Significance of Intracyst Mudstones from the Paleogene Qianjiang Formation in the Qianjiang Graben, Jianghan Basin, China

沉积学报. 2018, 36(3): 617-629 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.061>

滇黔北坳陷寒武系碳酸盐岩古海洋环境特征及地质意义

Characteristic of the Cambrian Carbonate Paleo-ocean Environment in the Dianqianbei Depression and Its Geological Significance

沉积学报. 2016, 34(5): 811-818 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.05.001>

古海洋氧化还原条件分析方法与研究进展

樊秋爽^{1,2}, 夏国清^{1,2}, 李高杰³, 伊海生^{1,2}

1. 成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610059

2. 成都理工大学沉积地质研究院, 成都 610059

3. 绵阳师范学院资源环境工程学院, 四川绵阳 621000

摘要 地史时期海洋环境曾经历过不同的氧化还原状态, 与生物种群演化、烃源岩的保存以及全球气候变化等重大地质事件密切相关, 因此古氧化还原条件分析是古海洋生态环境重建的一项重要内容。然而, 前人的研究多集中在氧化还原单个指标分析, 这样的分析结果往往存在一定的局限性。在众多学者的研究基础上, 综述了国内外氧化还原研究分析方法, 重点介绍了它的岩石学、古生物学、元素地球化学、同位素地球化学和黄铁矿体系指标, 探讨了各项指标的优势性与局限性, 为进一步开展古海洋氧化还原条件研究提供借鉴。尽管各项指标在特定地质背景下均存在自身优势, 但不同沉积环境下的各项指标所反映的氧化还原条件却存在一定差异, 甚至是相悖的, 因此准确地识别古海洋氧化还原环境需要各个指标的综合运用。

关键词 古氧化还原条件; 岩石学指标; 古生物学指标; 地球化学指标; 矿物学指标

第一作者简介 樊秋爽, 男, 1996年出生, 硕士研究生, 沉积学, E-mail: qiushuangfan@163.com

通信作者 夏国清, 男, 副教授, E-mail: xiaguqing2012@cdut.cn

中图分类号 P59 **文献标志码** A

0 引言

古海洋氧化还原条件研究一直是古环境分析的一个重要研究内容, 这不仅是因为海洋生态系统演化和生物群落演替与海水的氧化还原性质密切相关^[1-2], 还因为海洋的氧化还原状态常常是形成优质烃源岩、沉积型碳酸锰矿产等国家战略性紧缺资源富集成矿的主控因素^[3-4]。因此开展古海洋氧化还原条件的研究, 对于查明古海洋生物的演化环境、分析盆地沉积型矿床的时空分布具有重要意义。

然而, 在地史演化过程中海水的氧化还原状态是明显波动的, 既存在形成“大洋缺氧事件(Oceanic Anoxic Events, OAEs)”的极端缺氧期, 又存在形成“大洋红层(Oceanic Red Beds, ORBs)”的高度富氧期^[5], 这些不同时期海水的氧化还原状态深刻地影响了早期地球生命演化以及众多元素的地球化学循环过程。在现代海洋中, 人们通常根据水体溶解氧含量和硫化氢浓度来判断底层水体的氧化还原状态, 并将其划分为氧化(oxic)、次氧化(suboxic)、缺氧(anoxic)和硫化(euxinic)四大类^[6], 但在进行古海洋

氧化还原性质研究时, 需要寻找各种替代指标来间接指示。经过多年探寻和研究, 目前已有很多指标被用来反演古海洋氧化还原条件, 包括岩石学指标, 古生物学指标, 矿物学标志以及地球化学指标等^[7-9]。但各项指标均存在其自身影响因素, 在应用这些指标时容易出现多指标的不协调, 甚至出现不同指标结论间的矛盾。例如: 总硫(TS)与总有机碳(TOC)的关系通常被用作判别烃源岩形成的古海洋氧化还原条件, 以TS/TOC比值0.4为界限将海洋划为氧化(<0.4)和缺氧环境(>0.4)^[10], 但Mansour *et al.*^[9]利用该方法研究埃及特提斯洋 Abu Gharadig 盆地晚白垩世海相地层氧化还原条件时发现, TS与TOC两者之间的相关性较差, TS/TOC比值0.4并不能作为氧化和还原环境划分的界限, 原因是在贫铁的岩石中较低含量的Fe限制了沉积物中铁硫化物的形成^[11]。由此可见, 在开展古海洋氧化还原条件研究过程中, 单项指标分析存在一定的局限性, 要想准确、有效地还原古海洋氧化还原条件需要进行多指标综合分析。为了对古氧化还原条件进行系统性的研究, 在前人的研究基础上综述了国内外学者近年来的重要进展, 重

点介绍了氧化还原研究中的岩石学、古生物学、氧化还原敏感元素、烃源岩地球化学、稀土元素体系、同位素体系和黄铁矿体系指标,并着重探讨了各项指标的优势和局限性(表1),为进一步揭示古海洋研究中氧化还原条件的恢复提供借鉴。

1 岩石学指标

岩相是沉积环境最忠实记录者,岩石颜色和类型是氧化还原环境分析最直接的证据,也是野外判断沉积环境的基础性指标。一般来说,在氧化条件下沉积物有机质含量极低,后生黏土矿物以蒙皂石为主,铁等变价元素多以氧化价态形式存在,形成赤铁矿、褐铁矿等亲氧矿物,沉积岩石类型一般包括灰岩、泥灰岩、泥质岩和硅质岩,也有少量的硅质和钙质结核,而在还原条件下沉积物中有机质能够得以保存,铁等变价元素多以还原价态形式存在,形成绿泥石、铁白云石、菱铁矿、黄铁矿和白铁矿等矿物,沉积岩石类型一般以有机质黏土、黑色页岩和有机岩等为主^[12]。

颜色是岩石最醒目、最易区分的标志,也是鉴定岩石和开展环境分析的重要依据之一,能够用于初步评估岩石形成的沉积环境^[5,13]。沉积岩的颜色按成

因可分为三类,即继承色、自生色和次生色^[14],前两者表示母岩中的矿物颜色,后者则可以指示岩石形成过程中的氧化还原环境。一般情况下,大多数岩石呈现暗灰色和黑色是由于富含有机质,且颜色越深有机质含量越高,而有机质富集的一个重要条件就是处于还原状态,因此富含有机质的深色岩石极有可能代表了当时的海洋处于还原状态。相反,岩石呈现红、棕、黄色,通常是由于岩石中含有铁的氧化物或氢氧化物,可能经历过氧化的沉积环境。通过以上方法虽然在一定程度上可以初步判断沉积环境,但由于岩石中色素的含量极其微少,如百分之几甚至千分之几的有机质就可以使石灰岩呈深色,因此以上定性分析方法是粗略的。近年来,有学者尝试通过可见光照射岩石表面所获得的漫反射光谱特征来定量分析氧化还原条件^[15],该方法采用 CIE $L^*a^*b^*$ 颜色空间原理,其中 L^* 代表光亮度,范围为0(黑暗)~100(明亮), a^* 代表红—绿参数, b^* 代表黄—蓝参数。将反射光谱中波长为530 nm和520 nm的红—绿参数与黄—蓝参数值相减,所得到的参数值在0到1之间波动,当参数值越靠近1表示氧化性越强,沉积物为红色或者白色,而当参数值越靠近0则表示还原性越强,沉积物可呈现出黑色或者灰色。但以上方法主要用于土壤、黄土和古土壤颜色的研究,用于

表1 不同指标所指示的沉积环境及其优缺点

Table 1 Sedimentary environment indicated by different indices and their advantages and disadvantages

研究指标	指示沉积环境	指标局限	指标优势
岩石学 岩石颜色与类型	氧化环境:岩石颜色为红色或白色,岩性可能包括灰岩、泥灰岩等,可能存在赤铁矿等矿物 缺氧环境:岩石颜色为黑色或灰色,岩性可能包括黑色页岩、有机岩,可能存在绿泥石、铁白云石等矿物	判别结果粗略,很容易受到风化剥蚀、淋滤等因素的影响	可以直观地判别沉积环境
生物组合与丰度	氧化环境:生物丰度高、分异度大,扰动性强 缺氧环境:生物丰度低、分异度小,扰动性弱	无法精确识别某一特定时间段的沉积环境	
遗迹化石特征	氧化环境:Planolites-Thalassinoides组合 缺氧环境:Planolites-Zoophycos组合、Chondrites-Planolites组合	其分布受地史事件等影响较大	与古海洋氧化还原环境演化有着直接联系,
古生物学 生物标志化合物	氧化环境:霍烷中Ts含量优势显著;Pr/Ph>1.0 硫化环境:霍烷中Tm含量优势显著;伽马蜡烷含量较高;Pr/Ph<1.0;胡萝卜烷含量较高	受热成熟度和岩石类型的影响	可以很好地反映古沉积环境,遗迹化石特征指标在生物实体化石较为匮乏地区应用具有其独特优势
有孔虫氧指数	氧化环境:BFoI>-40/缺氧环境:BFoI<-40	受初始生产力的影响	
介形虫壳体微量元素与生态特征	氧化环境:U/Ca比值较高 缺氧环境:U/Ca比值较低;Mn/Ca比值较高	需评估成岩作用的影响	

续表

研究指标	指示沉积环境	指标局限	指标优势	
地球化学	TS/TOC	氧化环境:TS/TOC>0.4 缺氧环境:TS/TOC<0.4	受沉积物中Fe含量的影响	
	TOC/P	氧化环境:TOC/P<50 缺氧环境:50<TOC/P<300	受成岩蚀变、 沉积速率等因素的影响	
	有机碳埋藏分数	氧化环境: F_{org} 值较低 缺氧环境: F_{org} 值较高	受初始生产力的影响	
	Cu/Zn	氧化环境:Cu/Zn>0.5 缺氧环境:Cu/Zn<0.38	受大规模火山作用和 变质作用的影响较大	元素对环境变化较为敏感,是判 别水体氧化还原条件的敏感指 示剂,且元素在沉积和埋藏后基 本保持稳定,不易发生迁移
	V体系	氧化环境: $U_{EF}>Mo_{EF}$; V/Cr<4; Ni/Co<7; V/(V+Ni)<1.5; U/Th<1.25 缺氧环境:V/Cr>4.25; Ni/Co>7.0; V/(V+Ni)>1.5; U/Th>1.25 硫化环境: $U_{EF}<Mo_{EF}$	受金属离子的吸附和 水化学性质的影响	
	I/(Ca+Mg)比值	氧化环境:I/(Ca+Mg)>2.5 缺氧环境:0<I/(Ca+Mg)<2.5	受成岩作用和 重结晶作用的影响	
稀土元素体系	Ce异常	氧化环境: $Ce_{anom}<0$ 缺氧环境: $Ce_{anom}>0$	受成岩作用和 实验方法的影响	对沉积环境变化敏感, 判别结果可信度较高
	Y/Ho比值	氧化环境:Y/Ho值较大 缺氧环境:Y/Ho值较小	仅适用于海相碳酸盐岩的研究	
同位素体系	Mo同位素	氧化环境:同位素分馏较大/缺氧环境:同位素分馏较小	受测试精度的影响较大	
	U同位素	氧化环境:氧化性沉积物(铁锰结核)产生较大分馏 次氧化沉积物中产生较小分馏 缺氧环境:缺氧性沉积物(黑色页岩)产生较大分馏	可能受热液蚀变和 生物成岩作用的影响	
	S同位素	氧化环境:同位素分馏程度很大/缺氧环境: 同位素分馏程度较大	受成岩作用的影响	被广泛应用于古代乃至现代海 洋氧化还原条件的研究,技术发 展迅速,是国际地质领域的研究 热点,具有重大的应用前景
	N同位素	贫氧环境: $\delta^{15}N$ 值较大 缺氧/氧化环境: $\delta^{15}N$ 值较小	无法区分缺氧与完全 氧化环境,还受成岩作用和 流体活动的影响	
	Cr同位素	氧化环境: $\delta^{53}Cr$ 值普遍较大(-2.5‰~1‰) 硫化环境: $\delta^{53}Cr$ 值相对较小(-4.5‰~-1.5‰)	受针铁矿和氧化铝的吸附、Cr 与方解石的共同沉淀和Cr的 溶解作用的影响	
铁组分与黄铁矿化程度	氧化环境:FeHR/FeT≤0.22 缺氧环境:FeHR/FeT≥0.38;DOP≤0.7 硫化环境:DOP≥0.8	主要适用于细粒碎屑沉积岩, 且受实验方法的影响较大		
黄铁矿体系	草莓状黄铁矿粒径	氧化环境:数量较少或者没有, 少量自形晶黄铁矿出现(6~10) 缺氧环境:数量较多,个别粒径较大(4~6) 硫化环境:数量丰富,粒径分布较窄(3~5)	受裂隙、后期风化侵蚀作用和 二次生长的影响	广泛应用于各个地质时期,是古 海洋氧化还原条件研究的有效 手段,且结果可靠性较高
	草莓状黄铁矿形态	缺氧环境:形态以立方体为主/硫化环境:以球状为主	—	

分析其他沉积物可能会存在一定的局限性(表1),而且影响沉积物颜色的因素众多,如碳酸盐含量、湿度等^[16],因此还需将岩石色度指标与岩石类型、有机质含量指标综合运用。

2 古生物学指标

古生物的生态特征在古生物学和古海洋环境分析中发挥着重要作用,是识别古环境氧化还原条件的重要指标之一,常见的指标包括生物组合与丰度、遗迹化石特征、生物标志化合物、有孔虫氧指数和介形虫壳体微量元素与生态特征(表1)。

2.1 生物组合与丰度

不同沉积环境下的生物群落组成和丰度有所差异,这种差异可以用来指示水体的氧化还原条件。不同生物类群对水体氧气的需求有所不同,例如:具硬壳的生物类群丰度从富氧带到贫氧带呈递减趋势,而不具硬壳的软体生物类群(如蠕虫)则在不同类型的含氧带均有分布^[17]。为了更好地反映生物对于水体含氧量的响应,Rhoads *et al.*^[18]提出了生物水体含氧量模式(RMB模式),指出:1)生物的分异度随着水体含氧量的降低而减少,在贫氧带与缺氧带的界线几乎降至为零;2)生物的个体大小随着水体含氧量的降低而减小;3)水体含氧量的减少引起生物结构的变化,贫氧带中底栖生物占优势,而浮游生物类群较少,个体较大的捕食者数量明显减少;4)具硬壳的生物类群在贫氧环境中难以分泌壳体,因此导致其消失;5)当水体含氧量的减小时,生物扰动强度明显减弱,沉积纹层更发育。换句话说,即在氧气充足的环境中,生物分异度高且个体较大,浮游生物数量占优势而底栖生物较少,壳体生物大量发育,生物扰动性强;而在缺氧环境中,生物分异度低且个体较小,底栖生物数量占优势,壳体生物数量极少,生物扰动性弱。此外,海洋中一些特定生物的分布也可以指示其所处水体环境的氧化还原状态,例如:多毛环节动物、蛔虫等一些小型软体动物具有较高的表面积与体积比,通常分布在水体氧含量较低的环境,因此这种生物群的大量出现可以指示所处水体环境为缺氧状态^[18];海绵动物通过捕食海水中的浮游有机质,加速了水体中有机质的消耗和埋藏,导致水体中氧气的消耗减少,并且它的正常生命活动也需大量的氧气来维持,因此海绵动物的大量出现指示所处水体环境中氧气含量较高^[19]。

需要指出的是,该方法主要是依据生物群落组成和丰度大致判断古海洋氧化还原变化趋势,且不同地质时期的生物组合与丰度具有显著差异^[20-21],因此这种方法对于精确限定古代某一时间段的氧化还原状态及不同时间段的氧化还原状态对比应用性不强。

2.2 遗迹化石特征

遗迹化石是生物进行生命活动时,在沉积底层上遗留的遗迹,经充填、埋藏和成岩作用而形成的,直接反映了生物与沉积底层间的关系,以及造迹生物的行为习性特征和生命活动期间所处的生态环境,其中底层沉积物所处的古氧化还原条件的差异性变化与遗迹化石的组成、产状与分布直接相关,因此遗迹化石的特征可作为判识古氧化还原条件和沉积环境特征的重要标识^[13,22]。一般认为,在缺氧的水体中,遗迹化石的分异度低且生物扰动性弱,沉积底层构造保存较好;在富氧的水体中,生物多样性高且扰动性强,沉积物纹层构造难以保存。除此之外,一些特定的遗迹化石组构也可以被用来指示水体氧化还原状态,例如:*Chondrites*是食沉积物生物形成的觅食迹,一般存在于氧含量濒临于零的界限附近^[23-24];*Planolites*是生物在沉积物中进食而留下的觅食迹,通常在沉积物—水界面以下活动;*Zoophycos*是形态复杂的遗迹化石,存在众多造迹模式(食沉积物模式、食碎屑物模式等),一般常见于氧化还原界面附近^[13];*Thalassinoides*是甲壳动物的居住迹,常见于潮间带滨岸半咸水环境。因此,*Chondrites-Planolites*组合指示缺氧的沉积环境,*Planolites-Zoophycos*组合表示缺氧的沉积环境,*Planolites-Thalassinoides*组合则表示相对氧化的沉积环境^[25]。需要指出的是,遗迹化石虽然在一定程度上能够指示海洋的氧化还原状态,但因其时空分布复杂而只能作为一个定性指标^[26],且遗迹化石的分异度和分布特征也会受到沉积环境和地史事件的影响(如大灭绝事件等)^[20],且该方法要求的专业性较强,对于遗迹化石鉴定薄弱的非专业群体来说实用性不高,但该方法对于那些实体化石较为匮乏或完全缺失的地区来说具有其独特优势^[27]。

2.3 生物标志化合物

生物标志化合物是沉积物中来自生物体、由C、H和其他元素组成的复杂有机物质。它在沉积和埋藏的过程中具有较强的稳定性,因此可作为识别氧化还原环境的指标^[28]。目前可以应用于氧化还原条

件分析的生物标志化合物主要有藿烷、伽马蜡烷、姥鲛烷与植烷比值和胡萝卜烷含量^[29-30]。

藿烷是地质中常见的一类生物标志物,研究发现其化合物中的Ts/(Ts+Tm)除了可以作为有机质成熟度指标外,还可以用两者相对含量来指示氧化还原环境。一般认为Tm含量优势显著指示为还原环境,而Ts含量优势显著指示为氧化环境^[31]。伽马蜡烷是由微生物细菌通过还原作用分解形成的一类生物标志化合物,因此高含量的伽马蜡烷被用作指示强还原环境^[31]。姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)都是由植醇分解形成的,在氧化条件下优先形成姥鲛烷而还原条件下优先形成植烷,一般认为Pr/Ph>1.0指示的是次氧化环境,Pr/Ph<1.0指示的是还原环境^[32]。胡萝卜烷含量同样也可以反映沉积环境的变化,在有氧的环境下非常容易被分解,因此高胡萝卜烷值可以指示还原环境^[33]。需要指出的是,实验中发现原始母

$$\text{BFOI} = \begin{cases} [O/(O+D)] \times 100 & \text{当 } O > 0 \text{ 时} \\ [I/(I+D) - 1] \times 50 & \text{当 } O = 0 \text{ 时且 } (I+D) > 0 \text{ 时} \end{cases} \quad (1)$$

式中:BFOI代表底栖有孔虫氧指数;O代表喜氧种的个体种数,一般为壳壁较厚、个体较大的外生种(壳径大于等于350 μm);D代表贫氧种的个体种数,一般为壳壁较薄、个体较小的内生种(壳径小于200 μm);I代表次喜氧种的个体种数,包括个体较小的外生种和大多数的内生种(壳径为200~350 μm)。但前人研究表明,海洋初始生产力的变化能够直接影响底层水的溶解氧含量^[35],因此在运用以上指标时还要注意海洋初始生产力对它的影响。

2.5 介形虫壳体微量元素与生态特征

除了上述指标外,介形虫壳体微量元素与生态特征也可以用来综合指示古沉积环境的变化^[38]。相比其他生物,介形虫具有较强的适宜环境能力^[39],它在壳体生长过程中与水体物质交换时间短,壳体中元素比值能够较好地反映当时的水体环境,采用较

岩在不同的热演化阶段所释放生物标志化合物的强度有所差异,且在不同的岩性中(泥岩和灰岩)生物标志化合物的组成变化有所不同,表明生物标志化合物还受热成熟度和岩石类型的影响^[34],在运用该方法时还应当与地球化学指标相结合,从而更加精确地识别古沉积环境。

2.4 有孔虫氧指数

现代海洋学研究表明,底栖有孔虫属种、丰度以及分异度也能很好地指示古海洋氧化还原条件^[35-36],但在缺氧环境下这些指标的运用容易受到限制。Kaiho^[37]通过对底栖有孔虫的研究,发现底栖有孔虫氧指数(BFOI)与海洋底层水体含氧量存在着良好的线性对应关系,因此提出可以利用底栖有孔虫氧指数来有效判别水体的氧化还原状态(表2),其原理主要是利用喜氧、次喜氧以及贫氧底栖有孔虫数量权重来综合反映水体环境,计算公式如下:

多的是U/Ca和Mn/Ca比值。因为在氧化环境下,介形虫壳体能充分吸收水体中溶解的U离子,导致其壳体中U含量相对较高;而在缺氧环境下,水体中的可溶性U⁶⁺离子被还原成U⁴⁺,并且以不溶于水的铀矿(UO₂)形式保存在沉积物中,抑制了介形虫在形成壳体时对于U的吸收,致使壳体中U含量相对较低^[40],因此常用U/Ca高值指示水体为氧化环境,U/Ca低值指示水体为缺氧环境。与U有所不同,Mn在氧化环境下以不溶于水的铁锰氧化物颗粒形式存在,而在缺氧环境下以离子的形式溶解于水体中并被介壳吸收,因此介壳Mn/Ca高值指示缺氧环境^[41-42]。

除此之外,介形虫壳体化石的生态特征也可以指示古沉积环境的变化。自然界中很多因素会影响介形虫的生存,如水温、盐度、水体pH值、营养输入、捕食状态等,而水体盐度和pH值是影响其生长的主

表2 底栖有孔虫氧指数(BFOI)与氧化还原环境之间的对应关系(据文献[37]修改)

Table 2 The relationship between benthic foraminifera oxygen index (BFOI) and redox environment (modified from reference [37])

BFOI	溶解氧浓度/(mL/L)	氧化还原条件
100~50	3.0~6.0*	富氧
50~0	1.5~3.0	低氧
0~-40	0.3~1.5	弱氧化
-40~-50	0.1~0.3	贫氧
-55	0~0.1	厌氧

注:6.0*代表≥6.0,数据出自文献[37]。

要控制因子^[43]。当水体盐度不足以形成方解石沉淀时,水体中介形虫的种类和丰度都很低;当水体盐度不断升高,且已达到方解石沉淀点时,水体中介形虫的种类和丰度不断增加;当超过方解石沉淀点时,介形虫的种类减少而丰度趋于增高,因此介形虫壳体化石的生态特征也能很好地反映古水体特征,将其作为对于壳体微量元素特征指标的补充,可以更加全面地指示古沉积环境。例如,陈伟等^[38]在对柴达木盆地介壳微量元素和生态特征的研究中,深入探讨了沉积环境氧化还原条件的演化阶段,为古环境的恢复提供了十分重要的借鉴意义。但需要指出的是,利用介形虫壳体元素比值在开展氧化还原条件研究时还需要评估成岩作用的影响。

3 元素地球化学体系

随着地球化学技术的不断发展与完善,国内外学者对氧化还原敏感元素指标进行了综合报道^[9,44],由于Mo、U、V、Ni、Co等敏感元素在水中的溶解度明显受到水体氧化环境条件的控制,因此该方法也是开展古海洋氧化还原条件研究的最常见的手段,鉴于烃源岩的特殊性及古环境研究的重要性,特将其单独介绍。

3.1 烃源岩地球化学指标

烃源岩作为油气资源生成最重要的物质基础,也是开展油气评价工作的基础。对于烃源岩形成而言,初级生产力和水体的氧化还原条件是影响有机质富集的两个关键因素^[45]。初级生产力是有机质富

集的第一要素,它直接从源头控制有机质的输入量,而海洋的氧化还原条件则控制了有机质在沉降与埋藏过程中的氧化分解,是有机质形成的重要保存条件。因此,开展古海洋氧化还原条件的研究,对于查明海相优质烃源岩时空分布、恢复地史时期古环境演化具有重要意义^[3,46-47]。下面着重介绍几种常用的烃源岩氧化还原条件研究方法。

3.1.1 TS/TOC

由于海洋中不同元素的沉积循环机制有所差异,且多与有机碳含量呈现相关性,因此可以用元素与有机碳的比值来反映海洋的氧化还原条件,如沉积物中总硫(TS)与总有机碳(TOC)比值^[9-10,48]。海洋中硫循环经历了复杂的化学反应过程:首先细菌利用沉积物中的有机碳作为还原剂还原水体中溶解的硫酸盐,并产生H₂S,然后在成岩的过程中与水体中的铁离子结合生成铁的硫化物(FeS),最终以黄铁矿(FeS₂)的形式保存在沉积物中^[10](图1a),因此沉积物中硫的含量主要受海水硫酸盐浓度、铁离子浓度和TOC含量的控制^[48]。正常海洋氧化环境中黄铁矿的生成取决于TOC的供应^[49],TS与TOC之间具有良好的线性关系且TS/TOC比值小于0.4;缺氧环境中大部分新富集的有机质还未埋藏就和硫酸盐反应,导致保存在沉积物中的TOC含量很少且有利于黄铁矿的生成,沉积物中TS/TOC比值大于0.4(图1b)^[10,50-52]。但仍需强调这个指标同样存在局限性(表1),因为贫铁的岩石中较低含量的Fe限制沉积物中铁硫化物的形成^[11]。

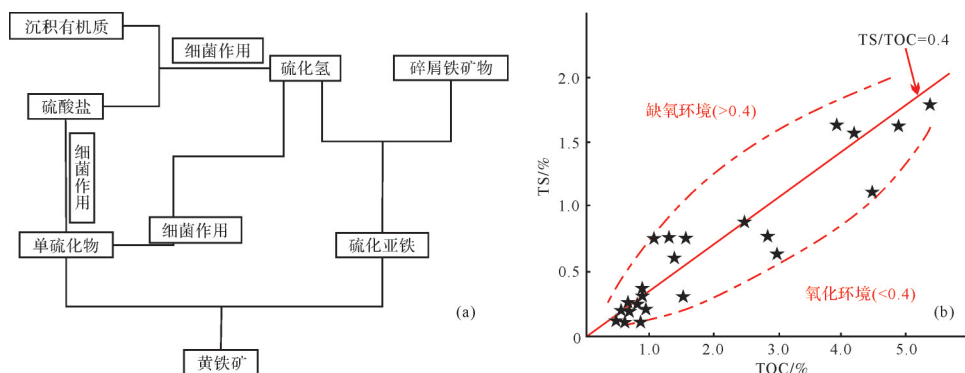


图1 海洋中S循环过程及TS与TOC的关系图(据文献[10]修改)

(a)海洋中S循环过程图解;(b)沉积物中TOC与TS之间的关系图(星形表示BERNER实验的数据点,虚线内包含了其他学者附加的数据点^[51-52])

Fig.1 S-Cycle and the relationship between total sulfur (TS) and total organic carbon (TOC) in the ocean (modified from reference [10])

(a) graphical analysis of S-Cycle in the ocean; (b) the relationship between TOC and TS in sediments is shown in the diagram (the star represents the data points from the Berner experiment, and the dotted line contains the additional data points of other scholars ^[51-52])

3.1.2 TOC/P

开展烃源岩氧化还原条件分析的另一个重要指标是TOC/P。自然界中磷是重要的营养元素,在海水中以溶解和颗粒两种形态存在。溶解形式包括无机P和大分子胶体P,颗粒P包括浮游植物有机P以及生物磷灰石、自生磷矿物沉积和被颗粒吸附的P^[53-54]。

不同于TOC,P保留在沉积物的过程强烈依赖于底层水氧气浓度,氧化环境比缺氧环境更加促进P的滞留^[55-57](图2a,b)。氧化环境下,有机P通过铁锰氧化物及铁的氢氧化物的吸附作用、络合作用,以及聚磷酸盐生物捕获过程得以保留^[6,54,58],孔隙水中自生P的浓度达到饱和而被保存在沉积物中^[56];并且沉积物中的TOC更易被细菌分解,此时沉积物中的TOC含量很低,进而导致两者的比值偏低。缺氧环境下,Fe以溶解离子的形式存在,释放到沉积物孔隙水中的P很可能扩散重新回到上覆水体中^[55],且该环境下的有机碳会相对富集,进而导致TOC/P

比值升高。一般认为TOC/P<50指示的是氧化环境,50<TOC/P<300指示的是缺氧环境(图2c)^[55,57]。由于海洋沉积物中有机质是多数P的最终来源,存在于陆相硅酸盐和其他矿物中的P通常不到总P的20%,因此在运用该方法进行氧化还原条件研究时,可以用总P来替代有机来源P^[57]。但是需要注意,TOC/P值的可靠性容易在沉积作用阶段受到成岩蚀变、沉积速率多种因素的影响(表1),如处于原始缺氧环境中的沉积物再氧化时,会导致有机质的分解和P的释放^[54],因此在使用以上方法时要注意其局限性。

3.1.3 有机碳埋藏分数

有机碳埋藏分数 F_{org} 反映的是总碳埋藏通量中的有机碳分量,其变化与氧化还原条件密切相关。 F_{org} 的计算公式为: $F_{org} = (\delta^{13}C_{carb} - \delta'w) / (\delta^{13}C_{carb} - \delta^{13}C_{org})$,式中 $(\delta^{13}C_{carb} - \delta^{13}C_{org})$ 表示碳酸盐和有机质之间碳同位素的相对分馏, $\delta'w$ 为外生碳循环(如风化作用和火

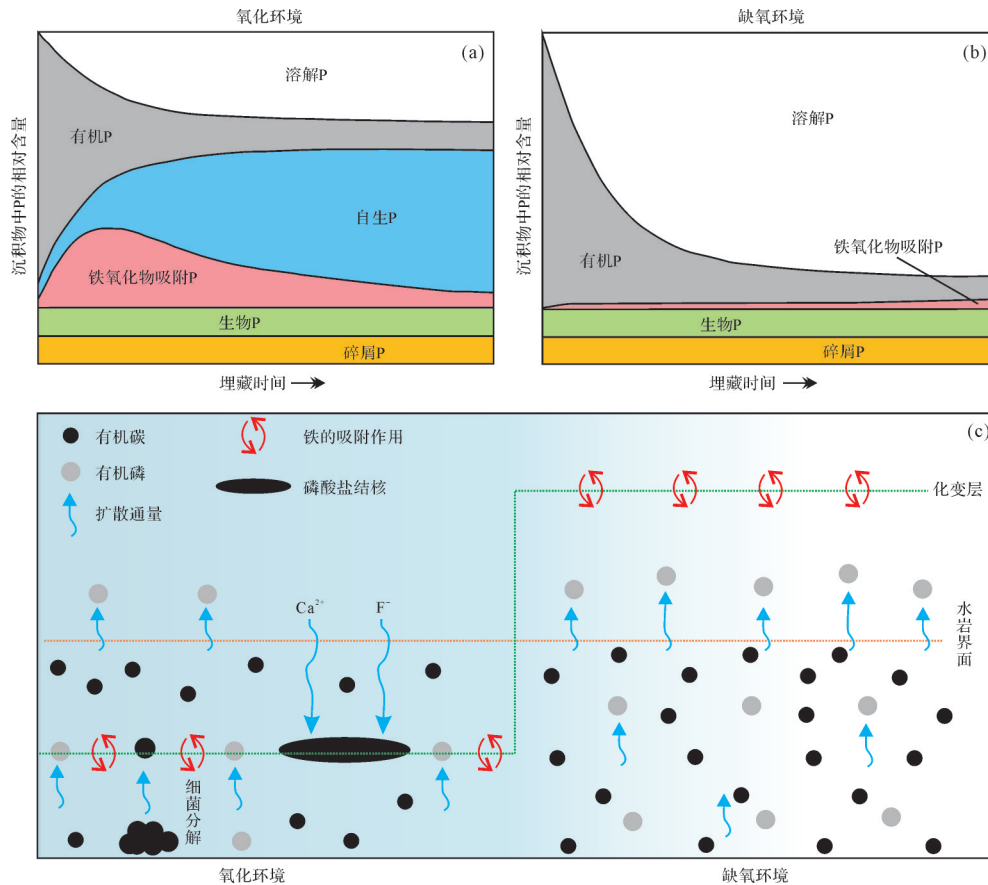


图2 P在沉积物中相对含量的变化和循环模式图(据文献[56-57]修改)

(a)氧化环境下沉积物中P的相对含量随埋藏时间的变化;(b)缺氧环境下沉积物中P的相对含量随埋藏时间的变化;(c)沉积物中P的循环模式图

Fig.2 The relative content of phosphorus (P) in sediments and its cyclic pattern (modified from references [56-57])

(a) the relative content of P in sediments under oxidizing environment changes with burial time; (b) the relative content of P in sediments under anoxic environment changes with burial time; (c) cyclic pattern of P in sediments

山作用)进入到大洋中的碳同位素组成,一般取值为总沉积碳的平均碳同位素值 $-5‰$ ^[59]。研究表明, F_{org} 与总有机碳含量(TOC)具有很好的对应关系;高 F_{org} 值对应了地层中的高TOC含量,指示缺氧条件;而低的 F_{org} 值则代表了氧化环境^[60]。但TOC含量不仅与有机碳埋藏分数 F_{org} 有关,并与原始生产力有关,表明氧化还原条件与原始生产力对烃源岩有机质的贡献都很重要^[60],因此在运用有机碳埋藏分数进行分析时,还要考虑原始生产力的影响(表1)。

3.2 敏感元素及比值

氧化还原敏感元素是指元素在水中的溶解度明显受水体氧化环境条件的控制,主要包括Mo、U、V、Ni、Co等元素,在氧化还原条件变化的过程中,这些元素的赋存状态会发生改变^[61]。即氧化环境下被氧化成高价态离子溶解在海水中,缺氧环境下被还原成低价态离子,从水体中分离并保存在沉积物中,因此借助它们进行氧化还原条件研究是重要的地球化学手段。但在开展古海洋氧化还原条件研究之前,首先需要对元素地球化学指标的有效性进行评估,因为沉积岩元素主要来源于四个方面,包括陆源输入、海水沉积、生物沉积和热液来源^[62-63]。一般认为只有海水沉积和生物沉积的元素含量才可以指示氧化还原条件^[6,64],因此在判别氧化还原条件前需要排除陆源输入和热液的影响。其中热液活动会显著影响沉积物中的元素含量和局部氧化还原环境,且具有非常明显的Eu异常,可以据此来判断热液的影响程度^[63]。另一方面,陆源输入元素也会对氧化还原分析产生较大影响^[6,44,64]。一般要排除陆源元素影响,计算自生元素的值可以用以下公式表示,即 $X_{自生} = X_{样品} - Al_{样品} \times (X/Al)_{平均页岩}$ ^[63]。式中: $X_{自生}$ 为去除陆源输入的自生元素的含量值, $X_{样品}$ 和 $Al_{样品}$ 分别代表样品中测试的微量元素和Al的值, $(X/Al)_{平均页岩}$ 表示平均页岩中微量元素和Al的比值。另外,还可以通过Al和Ti标准化后的富集系数(X_{EF})来表明沉积物中元素富集还是亏损,即 $X_{EF} = (X/Al)_{样品} / (X/Al)_{平均页岩}$ ^[64]。式中: X_{EF} 表示指标元素富集系数, $(X/Al)_{样品}$ 表示样品中指标元素与Al的比值, $(X/Al)_{平均页岩}$ 表示平均页岩中指标元素与Al的比值, $X_{EF} > 1$ 表示元素富集,反之则表示亏损。以上方法在使用时也存在一定的局限性,对于那些所处边缘海洋环境的沉积物,其中一部分的Al并不赋存于陆源成分中而不能作为识别标志。

3.2.1 Cu/Zn与V体系

Cu和Zn在沉积过程中因介质氧逸度的差异而形成不同的沉积分带。具体来讲,当介质的氧逸度降低时,保存在沉积物中的Cu会向Zn过渡,导致Cu/Zn的值减小,因此可利用沉积物中的Cu/Zn值来指示沉积环境含氧量的变化。即当Cu/Zn值大于0.63时指示氧化环境,Cu/Zn值介于0.63~0.5时指示弱氧化环境,Cu/Zn值介于0.5~0.38时指示过渡环境,Cu/Zn值介于0.38~0.21时指示弱还原环境,Cu/Zn值小于0.21指示强还原环境^[65]。需要指出的是,在不受大规模火山作用和变质作用的影响下(表1),此时沉积物中的Cu/Zn值保持相对稳定,才可以被用来反映古沉积环境。

Mo、U、V、Ni、Co、Th等V体系也是开展氧化还原条件分析的一项重要指标^[66]。一般这些元素溶于氧化水体,而在硫化水体中发生富集,造成这种现象的主要原因是它们对于氧化还原环境的敏感程度不同。氧化环境中Mo与U都以离子的形式溶解于水体中,且它们在沉积物中的富集受到限制。次氧化环境中U比Mo更容易发生富集,此时水体中还没有生成 H_2S ,在铁的氧化还原作用下,U被优先还原富集在沉积岩中,导致沉积物中U的富集量大于Mo($U_{EF} > Mo_{EF}$)。硫化环境中Mo在硫化氢的作用下被还原成钼酸盐,之后易被吸附在腐殖质和Fe、Mn氧化物上而富集在沉积物中,而U被还原形成易溶性离子,导致沉积物U的富集量小于Mo($U_{EF} < Mo_{EF}$)^[67](图3)。但是需要注意的是,Mo与U的富集还受水体中金属离子的吸附和水化学性质的影响(表1)^[67],因此使用以上单项指标来指示水体氧化还原环境仍具有一定的局限性。

此外,V/Cr、Ni/Co、V/(V+Ni)和U/Th的比值也常用来反映水体的氧化还原条件^[9,68-69]。Cr在氧化条件下以铬酸盐的形式溶于水,缺氧条件下易形成水合离子,进而被Fe、Mn的氢氧化物带入沉积物中,但是Cr的还原条件出现在硝化界面的上部而V的还原条件出现在其下部^[70]。Co与Ni都是亲硫元素,在氧化条件下都溶于水,但Co在缺氧的条件下能形成不溶的CoS保存在沉积物中,而Ni在强还原条件下才形成不溶的NiS^[6]。与U有所不同,Th在海水中化学性质稳定,一般富集在黏土颗粒上。以上元素在还原环境中均可以发生一定程度的富集,但又因各自地球化学性质的不同导致它们在沉积物中的富集量存在差异,因此它们的比值可以被用来指示水体的氧化还原状态^[28],具体对应关系见表3。

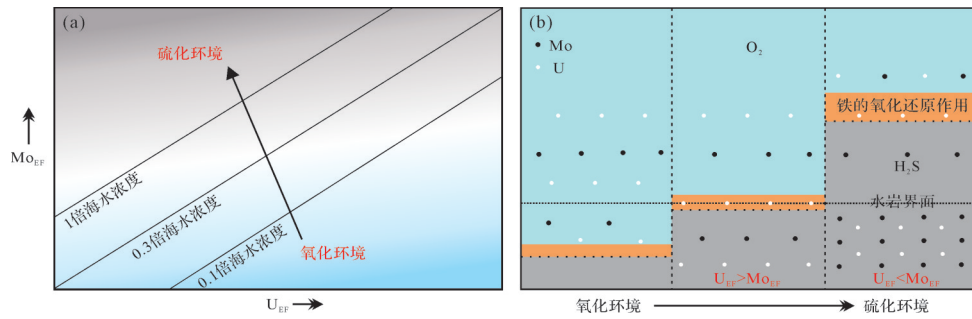


图3 U_{EF} 、 Mo_{EF} 在不同环境下的变化及沉积机制(据文献[67]修改)

(a) U_{EF} 、 Mo_{EF} 在不同环境下的变化;(b) U、Mo 在不同氧化环境下的沉积机制(U_{EF} 、 Mo_{EF} 分别表示 U 和 Mo 的富集系数)

Fig.3 The changes and depositional mechanisms of U_{EF} and Mo_{EF} in different environments (modified from reference [67])

(a) changes of U_{EF} and Mo_{EF} in different environments; (b) the deposition mechanism of U and Mo under different oxidation environments (U_{EF} and Mo_{EF} indicate the enrichment factors of U and Mo)

表3 氧化还原敏感元素地球化学指标(据文献[68]修改)

Table 3 Geochemical indices of redox sensitive elements (modified from reference [68])

环境	V/Cr	Ni/Co	V/(V+Ni)	U/Th
缺氧	>4.25	>7.0	>1.5	>1.25
贫氧	2.0~4.0	5.0~7.0	1.0~1.5	0.75~1.25
富氧	<2.0	<5.0	<1.0	<0.75

3.2.2 I/(Ca+Mg) 比值

碘(I)在自然界中存在多种价态,同样是氧化还原敏感元素之一。氧化态的 IO_3^- 和还原态的I在海水中都可稳定存在,由于 IO_3^-/I^- 与 O_2/H_2O 两者的还原势能接近,因此 $I/(Ca+Mg)$ 值可以用来反映海洋氧含量,用于表明古海洋表层水体的氧含量的变动^[71]。这是由于 IO_3^- 可能以类质同相的方式替代了碳酸盐矿物中的 CO_3^{2-} ,但I无法进入碳酸盐岩晶格。随着海洋中氧含量的下降, IO_3^- 被逐渐还原成I,导致氧化条件下碳酸盐沉积物中I的含量增高, $I/(Ca+Mg)$ 值较高,而还原条件下碳酸盐沉积物中I的含量会减小, $I/(Ca+Mg)$ 值相对较低^[71]。但由于受生产力和水体氧极小带(OMZ)因素的影响^[72-73](图4),在不发育OMZ的环境中, IO_3^- 浓度从高生产力的混合水体向下逐渐升高后保持稳定,而 O_2 浓度由于存在动植物的呼吸

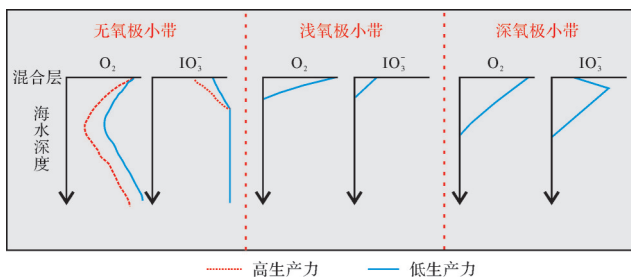


图4 海水中 IO_3^- 与 O_2 的关系图(据文献[73]修改)

Fig.4 Relationship between IO_3^- and O_2 in seawater (modified from reference [73])

作用而减小;在较浅OMZ的环境中, IO_3^- 作为氧化剂被快速消耗;在较深OMZ的环境中, IO_3^- 浓度向下先升高后下降。由此表明, $I/(Ca+Mg)$ 比值与水体溶解氧之间还未形成完全定量、线性的关系^[74]。

在前人的工作基础上,后来有学者提出可以通过确定 $I/(Ca+Mg)$ 的临界值来定量指示水体中的氧含量^[73-77](图5),即当表层水体中 IO_3^- 浓度小于这一临界值时指示下层水体中的 IO_3^- 被完全还原, $0 < I/(Ca+Mg) < 2.5$ (对应 IO_3^- 浓度小于 $0.25 \mu\text{mol/L}$)指示下层水体为缺氧环境(O_2 浓度小于 $20 \mu\text{mol/L}$), $I/(Ca+Mg) > 2.5$ (对应 IO_3^- 浓度大于 $0.25 \mu\text{mol/L}$)指示水体为氧化环境(O_2 浓度大于 $20 \mu\text{mol/L}$)。但研究指出成岩作用和碳酸盐矿物重结晶作用都会引起 $I/(Ca+Mg)$ 比值的变化(表1),例如:Hardisty *et al.*^[77]通过对新近纪样品的研究,发现白云岩化作用会导致被测样品中 $I/(Ca+Mg)$ 比值减小,且该方法主要用于碳酸盐岩地层研究,在其他岩性中能否应用值得进一步探索。

4 稀土元素体系

稀土元素(REE, Rare Earth Element)在风化、搬运的过程中具有较强的稳定性,其分布特征可以反映沉积时期的古水体氧化还原条件,是重要的地球化学指标^[78-79]。现阶段采用的比较广泛的稀土元素分析方法包括Ce异常和Y/Ho比值。

4.1 Ce异常

Ce是稀土元素中的变价元素,存在+3价和+4价, Ce^{3+} 能够以类质同像或吸附、络合的方式从海水中进入沉积物,在不同的氧化还原条件下会产生Ce异常,因此可以作为古海洋氧化还原条件的示踪剂^[80]。在氧化条件下, Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} 形成不溶的

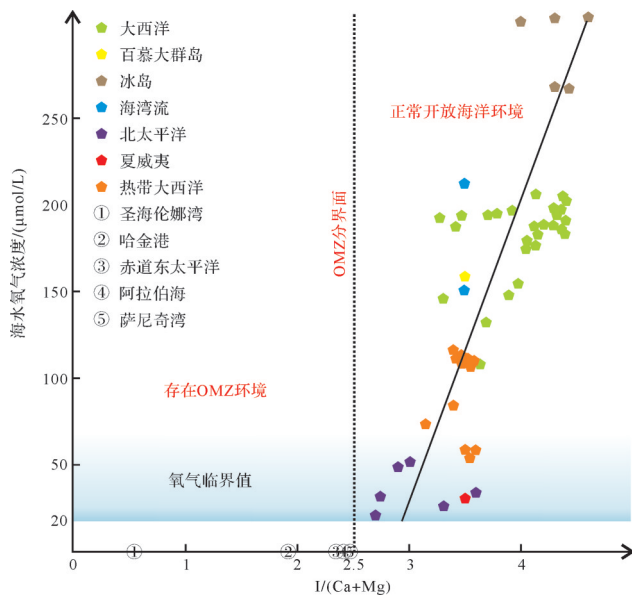


图5 海洋中 I/(Ca+Mg) 比值与 O₂ 浓度的关系图 (据文献[74,77]修改)

图中虚线表示OMZ的分界面,左侧表示存在OMZ的环境,右侧表示现代开放海洋环境;五边形表示前人的已经研究的数据投点(据文献[74,77]);直线表示 I/(Ca+Mg) 比值与 O₂ 浓度之间的相关关系拟合线

Fig.5 The relationship between I/(Ca+Mg) and O₂ concentration in the ocean (modified from reference [74,77])

the dotted line in the figure represents the interface of OMZ (oxygen-minimum zone), the environment with OMZ on the left and the modern open marine environment on the right; the colored pentagons represent the data points that have been studied by predecessors (modified from references [74,77]); the straight line represents the fitting line of the correlation between I/(Ca + Mg) ratio and O₂ concentration

Ce的氢氧化物并沉积于海水中,造成Ce与La、Pr的分离,进而产生Ce的亏损。在缺氧的条件下,海水中的Ce多以+3价存在,与其他的稀土元素之间没有显著差异,进而表现为Ce丰度的正常或轻微富集(图6)。Elderfield *et al.*^[81]提出了Ce异常(Ce_{anom})来判断古海水的氧化还原环境,即当 $Ce_{anom} > 0$ 指示缺氧环境,当 $Ce_{anom} < 0$ 指示氧化环境。其计算公式为: $Ce_{anom} = \log [2Ce_{SN} / (La_{SN} + Pr_{SN})]$,式中: Ce_{anom} 为样品异常测定值, Ce_{SN} 、 La_{SN} 、 Pr_{SN} 分别表示对Ce、La、Pr的标准化处理,均选用上地壳标准化值。但是也有学者提出,在Pr分析精度较差的情况下可以利用Ce临近元素Nd予以替代^[82]。目前多数学者将此方法用于碳酸盐岩的沉积环境研究。但需要指出的是,前人通过实验发现富含金属元素的沉积岩中出现显著的La异常^[83],REE也可能在后生成岩作用的过程中重新分配,此外,不同实验方法(如不同浓度的酸溶解样品)都会对上式 Ce_{anom} 值产生影响(表1)^[28],因此在使用时需要评估这些影响因素。

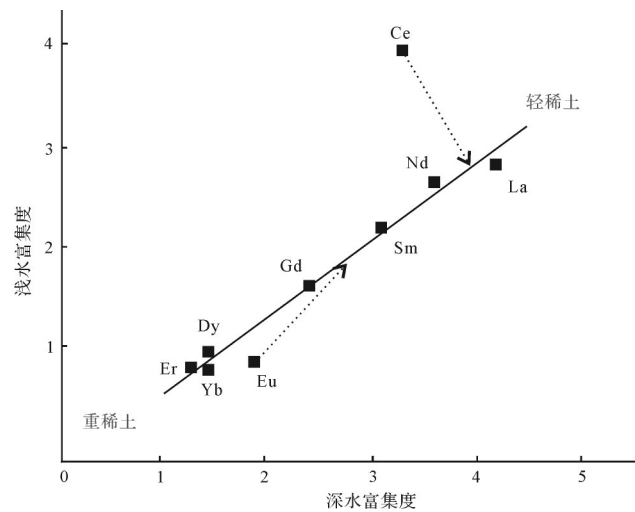


图6 浅水富氧环境与深水缺氧环境下稀土元素的富集度(据文献[81]修改)

Fig.6 Enrichment of rare earth elements (REEs) in shallow water and deep water (modified from reference [81])

4.2 Y/Ho 比值

Y与Ho具有类似的化学性质,但它们形成的碳酸盐络合物稳定性有所不同^[84],因此研究中常用Y/Ho比值来区分不同的水体(海相与非海相)和氧化还原环境^[85]。在正常海水环境中,Ho被Fe、Mn氧化物所吸附,优先沉积下来,导致现代海洋中的Y/Ho比值高于上地壳。在缺氧的环境中,水体中的Fe、Mn结核含量较低,Y、Ho的分馏较小,此时Ho难以与Fe、Mn结核结合进入沉积物,导致沉积物Y/Ho比值相对较小,因此较小的Y/Ho比值可以指示缺氧状态^[86]。但以上方法是基于对新元古代拉伸纪至古生代泥盆纪海相碳酸盐岩的研究,并不一定适用于非海相碳酸盐岩(表1),因此在使用时要注意其使用范围,还需要综合其他指标来进行研究分析。

5 同位素体系

不同的氧化还原水体环境会产生不同的同位素分馏效应,下面将着重介绍当前研究中运用相对广泛的Mo、U、S、N和Cr同位素的分馏原理以及它们所指示的氧化还原环境。

5.1 Mo同位素

由于海水环境的改变会导致沉积物中Mo同位素的分馏,因此可以借助Mo同位素分馏程度来指示水体的氧化还原环境^[87-90]。一般采用相对样品千分偏差值

$$\text{表示}(\delta^{98}\text{Mo}), \text{即} \delta^{98}\text{Mo}(\text{‰}) = \left[\frac{(\frac{98\text{Mo}}{95\text{Mo}})_{\text{样品}}}{(\frac{98\text{Mo}}{95\text{Mo}})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000,$$

式中: $\delta^{98}\text{Mo}$ 表示 ^{98}Mo 同位素的值, $(\frac{98\text{Mo}}{95\text{Mo}})_{\text{样品}}$ 表示样品中同位素的值, $(\frac{98\text{Mo}}{95\text{Mo}})_{\text{标准}}$ 表示标准物质同位素值。现代海水中 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值约为+2.3‰^[91],氧化环境下Fe、Mn氧化物会优先吸附海水中的 ^{95}Mo ,导致沉积物中 ^{97}Mo 、 ^{98}Mo 值偏小, $\delta^{98}\text{Mo}$ 值小于-0.7‰,同位素的分馏程度相对较大(>3‰)。缺氧环境下沉积物中 ^{97}Mo 、 ^{98}Mo 的值偏大,Mo同位素分馏程度相对较小(≤1‰)。硫化环境下Mo同位素分馏程度则更小(<0.1‰)^[90-92](图7)。Mo同位素在指示太古宙乃至现代海洋氧化还原条件方面得到了广泛的应用。例如,Kurzweil *et al.*^[90]通过研究Hamersley盆地黑色页岩与碳酸盐岩的Mo同位素特征,探讨了新太古界海洋—大气系统氧化还原变化的发生和模式,明确提出了不同沉积深度下发生的氧化还原变化过程。但是受目前Mo同位素测试精度的影响(表1)^[93],仅仅使用以上方法进行古海洋氧化还原的研究仍存在一定的局限性。有关学者表示,可以将Mo同位素指标与元素地球化学指标(如Mo含量)相结合^[94],从而为揭示古海洋氧化还原条件的改变提供更可靠的信息。

5.2 U同位素

U在现代海洋中保留时间长,且它的同位素分馏与水体环境之间具有密切的联系^[95-100],因此可以被用来指示水体的氧化还原环境的变化。关于两者之间的关系,前人也进行了大量的研究工作,一般采用相对样品千分偏差值 $\delta^{238}\text{U}$ 表示U同位素,即

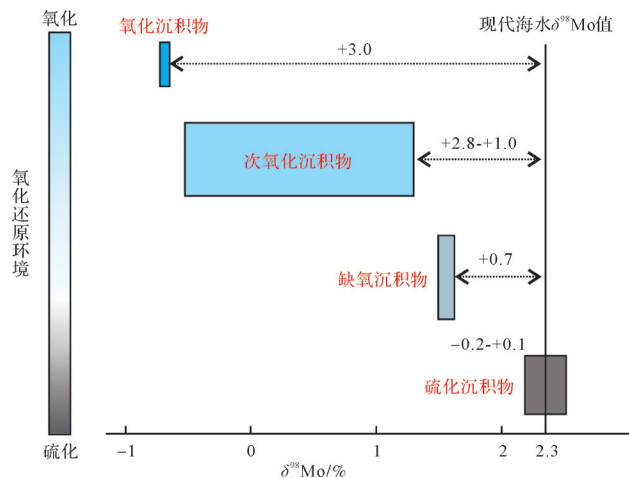


图7 Mo同位素分馏与氧化还原环境(据文献[91]修改)
Fig.7 Mo isotope fractionation and redox environment (modified from reference [91])

$$\delta^{238}\text{U}(\text{‰}) = \left[\frac{(\frac{238\text{U}}{235\text{U}})_{\text{样品}}}{(\frac{238\text{U}}{235\text{U}})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000,$$

式中: $\delta^{238}\text{U}$ 代表 ^{238}U 同位素的值, $(\frac{238\text{U}}{235\text{U}})_{\text{样品}}$ 代表样品中同位素值, $(\frac{238\text{U}}{235\text{U}})_{\text{标准}}$ 代表标准物质同位素值。Andersen *et al.*^[100]通过对黑海沉积环境的研究指出,现代海洋中 $\delta^{238}\text{U}$ 值为-0.41±0.3‰,孔隙水中U分馏系数可达+1.2‰。不同岩性中的U同位素分馏有所差异,在氧化性沉积物(铁锰结核)和缺氧性沉积物(黑色页岩)中产生较大的U同位素分馏(>+0.13‰)。在次氧化性沉积物中产生较小的U同位素分馏(<+0.13‰),因此可以用铁锰结核和黑色页岩沉积过程中较大的U同位素分馏值分别来指示氧化环境和缺氧环境,用沉积物中较小的U同位素分馏值来指示次氧化环境(图8),这一结论也得到了Goto *et al.*^[99]的验证。需要指出的是,尽管铁锰结核和黑色页岩沉积物中存在明显的U同位素分馏,但放眼整个海洋体系,这部分对于次氧化沉积物中的U同位素分馏影响相对较小。此外,海底的热液蚀变和生物成岩作用也可能对沉积物中U同位素分馏体系产生一定的影响(表1),因此在运用以上方法时需要注意^[101]。

5.3 S同位素

由于海洋中硫循环参与了沉积物成岩等众多过程,因此被广泛应用于古海洋氧化还原环境的研究^[102],其主要受控于硫酸盐还原菌活性和水体环境变化^[103]。通常采用相对样品千分偏差值 $\delta^{34}\text{S}$ 表示S同位素: $\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = \left[\frac{(\frac{34\text{S}}{32\text{S}})_{\text{样品}}}{(\frac{34\text{S}}{32\text{S}})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000,$ 式中:

$$\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = \left[\frac{(\frac{34\text{S}}{32\text{S}})_{\text{样品}}}{(\frac{34\text{S}}{32\text{S}})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000,$$

$\delta^{34}\text{S}$ 表示 ^{34}S 同位素的值, $(\frac{34\text{S}}{32\text{S}})_{\text{样品}}$ 表示待测样品中 ^{34}S 与 ^{32}S 的比值, $(\frac{34\text{S}}{32\text{S}})_{\text{标准}}$ 表示标准样品中 ^{34}S

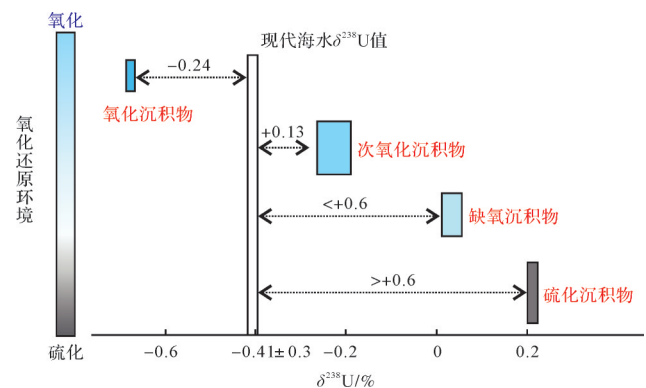


图8 U同位素分馏与氧化还原环境(据文献[99]修改)
Fig.8 U isotope fractionation and redox environment (modified from reference [99])

与 ^{32}S 的比值,采用国际原子能机构规定的V-CDT为硫同位素分析标准。现代海洋中 $\delta^{34}\text{S}$ 值具有较大的变化范围^[104],缺氧环境中的硫酸盐在硫酸盐还原菌的作用下被消耗而产生黄铁矿,导致S同位素的分馏较大(可达46‰),当水体氧含量逐渐增大时,黄铁矿中的S先被氧化再被还原,导致S同位素分馏的程度更大^[105]。需要注意的是,由于碳酸盐晶格硫(CAS)在成岩过程中没有发生明显的同位素分馏^[106],因此常被用作古海洋研究中的S同位素研究载体^[107-108]。

5.4 N同位素

N在自然界中能够以多种形态存在(N_2 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+),其在水体中的循环主要包括固氮作用、氨的同化作用、硝化作用和反硝化作用^[109-110]。不同氧化还原水体中发生的N循环模式有所不同,表现出来的N同位素分馏系数也存在差异,因此能够用来反映古海洋氧化还原状态^[111]。如图9所示,缺氧环境中以固氮作用为主,且该过程同位素分馏系数相对较小(0.994~1.008),导致沉积物中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较低。随着水体含氧量的升高,贫氧环境中以反硝化作用为主,该过程中的氮同位素分馏系数较大(1.000~1.040),导致残余未反应硝酸盐富集 $\delta^{15}\text{N}$,进一步被其他生物利用后保存在沉积物中。随着氧气浓度的进一步增大,氧化环境中反硝化作用得以抑制,以发生硝化作用为主,该阶段N同位素分馏系数相对较小(1.000~1.020),导致沉积物中 $\delta^{15}\text{N}$ 值较低^[112-113]。

上述方法用于评估海洋中局部N循环与氧化还原的状态随时间的变化,在运用中仍存在着一些问题。一方面,N循环取决于局部区域的水体环境,而用来反映大区域的水体氧化还原条件具有一定的限制,此时各局部区域所得出的 $\delta^{15}\text{N}$ 之间不具可比性,

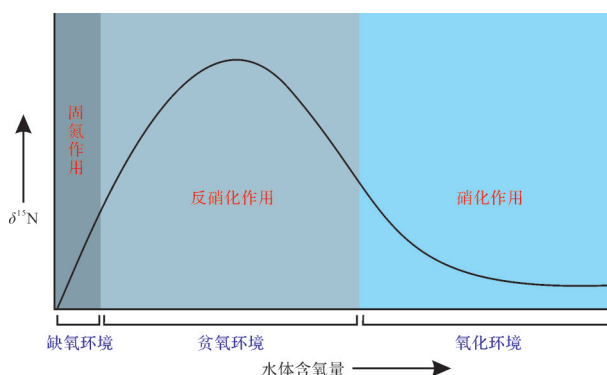


图9 沉积物中氮同位素值与氧含量之间的关系 (据文献[110]修改)

Fig.9 Relationship between nitrogen isotope values and oxygen content in sediments (modified from reference [110])

因此以上指标只适用于定性分析某一区域内水体的氧化还原状态随时间的变化。另一方面,沉积物在成岩过程中发生的脱氨反应、流体活动过程中发生的物质交换^[110,114],这些都会引起沉积物中N同位素的改变(表1),从而导致以上指标的判别结果出现错误。

5.5 Cr同位素

随着同位素分析技术的不断进步,Cr同位素作为一个新兴的指标被广泛应用于古海洋氧化还原环境的研究^[115],这是由于实验中发现水体环境的改变会导致Cr同位素发生显著的分馏^[116]。Cr同位素组成一般采用相对样品千分偏差值 $\delta^{53}\text{Cr}$ 来表示,即

$$\delta^{53}\text{Cr}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{{}^{53}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}}{\text{样品}} - 1 \right) \times 1000 \right], \text{式中: } \delta^{53}\text{Cr}$$

表示 ^{53}Cr 同位素的值, $({}^{53}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr})_{\text{样品}}$ 表示待测样品中 ^{53}Cr 与 ^{52}Cr 的比值, $({}^{53}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr})_{\text{标准}}$ 表示标准样品中 ^{53}Cr 与 ^{52}Cr 的比值,铬同位素标准采用美国国家标准局的NIST SRM-979^[117]。氧化水体中逐渐富集重的Cr同位素,利用不同的锰的氧化物得到的实验结果有所不同^[118],但得到的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 值都普遍较大(-2.5‰~1‰)。还原水体中轻的Cr同位素优先被磁铁矿或生物还原,导致海水中富集重的Cr同位素, $\delta^{53}\text{Cr}$ 值相对较小(-4.5‰~-1.5‰)^[119]。需要注意的是,除上述氧化还原作用会造成Cr同位素分馏外,针铁矿和氧化铝的吸附、Cr与方解石的共同沉淀和Cr的溶解作用也会造成Cr同位素的分馏(表1)^[120]。

6 黄铁矿体系

在不同的氧化还原条件下,黄铁矿的形成机理和矿化程度(DOP)具有较大差异,且矿物的粒径大小、分布范围和晶形形态特征,在很大程度上取决于当时水体的氧化还原环境^[121-122]。因此,可利用黄铁矿的矿化程度、粒径大小和分布规律来指示水体的氧化还原环境,并且该方法已成为恢复古海洋氧化还原环境的有效手段之一^[123]。

6.1 铁组分与黄铁矿化程度

沉积物中的铁主要分为高活性铁(FeHR)和硅酸盐矿物中的铁,两者之和表示为总铁(FeT)^[124-125]。高活性铁组分包含:铁的硫化物(FePy)、碳酸盐矿物相关的铁(FeCarb)、铁的氢氧化物矿物(FeOx)和磁铁矿(FeMag)。由于沉积在缺氧水体下的沉积物中活性铁的含量要远高于氧化水体,因此可利用

FeHR/FeT 的比值有效识别古氧化还原条件。当 $FeHR/FeT \leq 0.38$ 指示水体为氧化环境, $FeHR/FeT > 0.38$ 则指示为缺氧环境^[126]。

在此基础上,通过引入黄铁矿化程度(Degree of Pyritization, DOP)的指标,它是铁的硫化物与高活性铁的比值^[127],即 $DOP = FePy/FeHR$,也可以很好地指示古海洋氧化还原环境^[128]。一般认为 $DOP < 0.8$ 指示水体为缺氧含铁环境, $DOP \geq 0.8$ 指示水体为硫化环境^[126]。然而,由于沉积岩在埋藏的过程中受到热蚀变的作用的影响,可能会将 FeHR 转换为硅酸盐矿物非活性铁,导致指标参数的降低,因此需要综合运用铁组分与黄铁矿化程度指标进行分析。即 $FeHR/FeT \leq 0.22$ 指示水体为氧化环境, $0.22 < FeHR/FeT < 0.38$ 指示水体可能为缺氧环境, $FeHR/FeT \geq 0.38$ 明确指示水体为缺氧环境,并进一步以 $DOP \leq 0.7$ 和 $DOP \geq 0.8$ 指示水体为缺氧环境和硫化环境(图 10)^[129-130]。需要指出,以上判别方法是基于陆源碎屑物质铁输送原理,在其应用上主要适用于细粒碎屑沉积岩的研究,同时受实验方法的影响,在利用不同酸溶液提取可溶性铁的实验过程中,同一样品可能会得到不同的结果,因此在应用时需要注意其局限性(表 1)。

6.2 草莓状黄铁矿粒径

草莓状黄铁矿在不同的水体环境下的形成机理和粒径存在差异^[131]。当水体处于氧化条件时,在沉积物表面之下存在还原性的硫酸盐细菌可以将氧组分消耗殆尽,形成局部的硫化环境并生成草莓状黄铁矿,但整个过程中,水体中 H_2S 、 Fe^{2+} 和部分氧化态硫持续缓慢供应,草莓状黄铁矿生长速率缓慢,导致

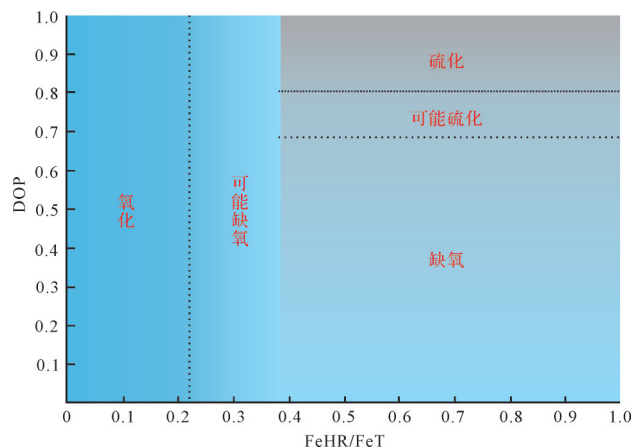


图 10 FeHR/FeT 与 DOP 的关系及其指示的氧化还原环境(据文献[130]修改)

Fig.10 The relationship between FeHR/FeT and DOP and its indicated redox environment (modified from reference [130])

所形成的黄铁矿粒径普遍较大且大小不一。在硫化环境下,草莓状黄铁矿形成于氧化还原界面以下,水体中的 H_2S 、 Fe^{2+} 和部分氧化态硫溶解较高且供应充足,草莓状黄铁矿生长速率较高并快速沉降,此时黄铁矿的生长缺乏单质硫或部分氧化态硫的供给,导致所形成的粒径相对较小且大小均一。^[131-132](图 11)。据此, Bond *et al.*^[133]给出了不同氧化还原条件下对应的草莓状黄铁矿粒径的划分方案,如表 4 所示。

此外, Wilkin *et al.*^[121]提出利用草莓状黄铁矿粒径标准偏差与平均值二元图来指示沉积环境的氧化还原状态。该方法通过统计草莓状黄铁矿的粒径,计算其标准偏差与平均值,并绘制粒径标准偏差与平均值二元图^[121,134](图 12)。此方法在识别古沉积环境中得到了广泛的应用,例如:张璇等^[134]在对湖北秭归吴家坪组—长兴组界线沉积环境的研究中,通过综合应用草莓状黄铁矿粒径统计与二元图方法,指出该研究层位沉积时期为氧化—一次氧化环境,并间歇性发育硫化环境。但需要注意的是,草莓状黄铁矿发育还受裂隙、后期风化侵蚀作用和二次生长的影响(表 1),导致其粒径统计可能存在误差^[135-136],因此要综合其他方面指标(如元素地球化学指标、同位素指标等)来恢复古沉积环境。

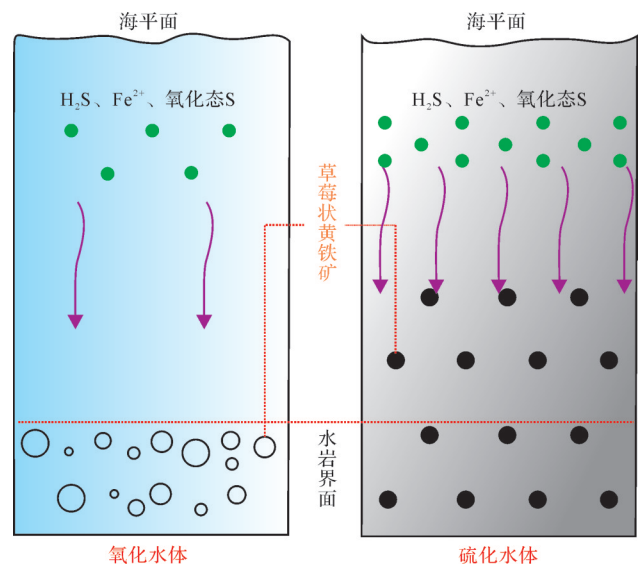


图 11 氧化水体和硫化水体中草莓状黄铁矿形成机理示意图(据文献[131]修改)

图中箭头表示 H_2S 、 Fe^{2+} 和氧化态硫的供应,箭头数量表示它们的供应速度

Fig.11 Schematic diagram of formation mechanism of strawberry pyrite in oxidized water and sulfide water (modified from reference [131])

the arrows in the figure indicate the supply of H_2S , Fe^{2+} , and oxidized sulfur, and the number of arrows indicates their supply rate

表4 黄铁矿粒径特征与氧化还原环境的关系
(据文献[133]修改)

Table 4 Relationship between pyrite particle size characteristics and redox environment (modified from reference [133])

氧化还原条件	平均粒径/ μm	最大粒径及特征
硫化	3~5	数量丰富,粒径分布较窄
硫化	4~6	数量较多,个别粒径较大
次氧化	6~10	数量较少,少量自形晶黄铁矿出现
氧化		无草莓状黄铁矿,很少有黄铁矿晶体出现

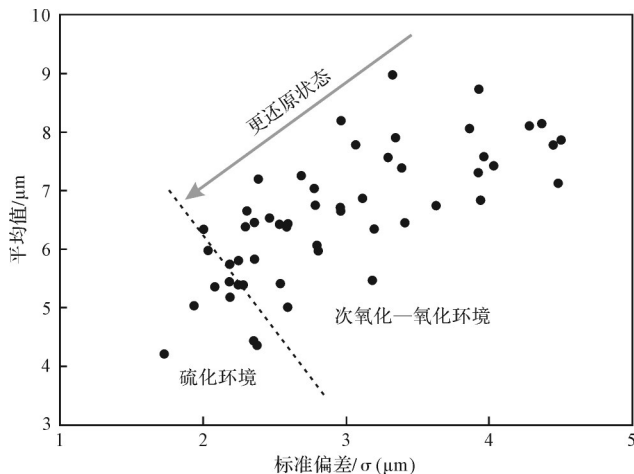


图12 草莓状黄铁矿粒径标准偏差与平均值二元图
(据文献[121],数据源自文献[134])

Fig.12 Binary diagram of standard deviation and mean value of strawberry pyrite particle size (according to reference [121], data from reference [134])

6.3 草莓状黄铁矿形态

氧化还原环境除与草莓状黄铁矿粒径大小有关外,还影响其微晶形态^[137],一般比较典型的形态包括:正方体、立方体、四面体、八面体、五角十二面体和球体形态^[132,138]。Wang *et al.*^[139]通过研究发现,水体的过饱和度将直接影响草莓状黄铁矿的微晶形态,当水体过饱和度增加时,草莓状黄铁矿微晶形态由立方体逐渐向八面体变化,最后再向球形变化。缺氧环境中,在水体饱和度不高且没有生成硫化氢的条件下,草莓状黄铁矿微晶形态主要以立方体为主,而在硫化环境中随着水体饱和度的增加,草莓状黄铁矿主要以球状为主。研究发现不同温度、硫化氢和氧含量条件下所形成的黄铁矿形态结构也存在明显差异,包括草莓状黄铁矿、假草莓状黄铁矿、充填型草莓状黄铁矿和自形晶黄铁矿^[140]。其中假草莓状黄铁矿和充填型草莓状黄铁矿是草莓状黄铁矿向自形晶黄铁矿转变的中间形态^[141],而自形晶黄铁矿的

形成是由于水体中的 Fe^{2+} 、 H_2S 不断地缓慢供应,溶液此时相对于黄铁矿饱和,可直接析出自形晶黄铁矿^[142]。因此大量的自形晶黄铁矿的形成可以指示水体环境为氧化条件。

7 结语

前人在对古海洋沉积环境的研究中,探讨了古海洋氧化还原条件分析的多项判别指标,为后来学者进一步揭示古海洋氧化还原状态奠定了坚实的基础。虽然各项指标在不同地质背景下的运用均存在一定的优势性,但随着它们的广泛应用,学者们也提出了可能存在的问题。例如,某些情况下 $\text{TS}/\text{TOC}=0.4$ 不能作为划分氧化环境和还原环境的界限,一些学者认为可能是沉积物中较低含量的铁限制了铁硫化物的形成。由此可见,仅仅运用单项指标分析古海洋氧化还原环境仍存在一定的局限性。笔者在前人工作的基础上,对这些判别指标进行了系统的整理,包括岩石学指标(岩石的颜色、类型)、古生物学指标(生物组合和丰度、遗迹化石特征、生物标志化合物、有孔虫氧指数、介形虫壳体微量元素与生态特征)、元素地球化学指标(烃源岩地球化学指标、微量元素及比值)、稀土元素体系(Ce异常、Y/Ho比值)、同位素体系(Mo、U、S、N、Cr同位素)和黄铁矿体系(黄铁矿化程度、粒径大小及微晶形态),并指出了各项指标在实际运用中的判别标准及优缺点。在进行古海洋氧化还原环境条件研究时,通过综合多项指标的分析方法,相互对比印证,可以有效避免单项指标分析的局限性问题,从而得到更加准确、可靠的结论。

致谢 感谢中山大学吴驰华副教授、成都理工大学伊帆老师、陈云博士、田康志博士、石宇翔博士、吴劲宣硕士对本文提出的建议。评审专家及编辑部老师对本文提出了宝贵修改意见,在此表示衷心的感谢!

参考文献(References)

- [1] Och L M, Shields-Zhou G A. The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling [J]. *Earth-Science Reviews*, 2012, 110(1/2/3/4): 26-57.
- [2] Reinhard C T, Planavsky N J, Robbins L J, et al. Proterozoic ocean redox and biogeochemical stasis [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(14): 5357-5362.

- [3] 杜远生, 龚一鸣, 张哲, 等. 南华海泥盆纪烃源岩的古氧相和缺氧环境模式: 以广西中、上泥盆统为例[J]. 古地理学报, 2009, 11(1): 28-36. [Du Yuansheng, Gong Yiming, Zhang Zhe, et al. Paleooxygenation facies and oxygen-deficient environmental model of the Devonian source rocks from southern South China Sea: An example from the Middle and Upper Devonian of Guangxi[J]. Journal of Palaeogeography, 2009, 11(1): 28-36.]
- [4] 董志国, 张连昌, 王长乐, 等. 沉积碳酸锰矿床研究进展及有待深入探讨的若干问题[J]. 矿床地质, 2020, 39(2): 237-255. [Dong Zhiguo, Zhang Lianchang, Wang Changle, et al. Progress and problems in understanding sedimentary manganese carbonate metallogenesis[J]. Mineral Deposits, 2020, 39(2): 237-255.]
- [5] 王成善, 胡修棉. 白垩纪世界与大洋红层[J]. 地学前缘, 2005, 12(2): 11-21. [Wang Chengshan, Hu Xiujian. Cretaceous world and oceanic red beds [J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(2): 11-21.]
- [6] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. Chemical Geology, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [7] 韦恒叶. 古海洋生产力与氧化还原指标: 元素地球化学综述[J]. 沉积与特提斯地质, 2012, 32(2): 76-88. [Wei Hengye. Productivity and redox proxies of palaeo-oceans: An overview of elementary geochemistry [J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2012, 32(2): 76-88.]
- [8] 樊奇, 樊太亮, 李一凡, 等. 塔里木地台北缘早寒武世古海洋氧化—还原环境与优质海相烃源岩发育模式[J]. 地球科学, 2020, 45(1): 285-302. [Fan Qi, Fan Tailiang, Li Yifan, et al. Paleo-environments and development pattern of high-quality marine source rocks of the Early Cambrian, northern Tarim Platform[J]. Earth Science, 2020, 45(1): 285-302.]
- [9] Mansour A, Wagreich M, Gentzis T, et al. Depositional and organic carbon-controlled regimes during the Coniacian-Santonian event: First results from the southern Tethys (Egypt) [J]. Marine and Petroleum Geology, 2020, 115: 104285.
- [10] Berner R A. Sedimentary pyrite formation: An update[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(4): 605-615.
- [11] Leventhal J S. Carbon-sulfur plots to show diagenetic and epigenetic sulfidation in sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(6): 1207-1211.
- [12] 杨殿忠, 夏斌, 吴国干. 吐哈盆地西南部砂岩铀矿层间氧化带发育特征[J]. 中国科学(D辑): 地球科学, 2003, 33(7): 658-664. [Yang Dianzhong, Xia Bin, Wu Guogan. Development characteristics of interlayer oxidation zone of sandstone uranium deposits in southwestern Turpan-Hami Basin[J]. Science China (Seri. D): Earth Sciences, 2003, 33(7): 658-664.]
- [13] 宋慧波, 毕瑜珺, 胡斌. 豫西下二叠统太原组遗迹化石与古氧相的响应特征[J]. 古地理学报, 2017, 19(4): 653-662. [Song Huibo, Bi Yujun, Hu Bin. Responding characteristics between ichnofossils and palaeo-oxygen facies in the Lower Permian Taiyuan Formation of western Henan province[J]. Journal of Palaeogeography, 2017, 19(4): 653-662.]
- [14] 姜在兴. 沉积学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003: 1-424. [Jiang Zaixing. Sedimentology[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2003: 1-424.]
- [15] 莫东坡, 朱丽东, 李凤全, 等. 浙江曹娥江下游XYC孔色度特征及其全新世环境记录[J]. 古地理学报, 2018, 20(1): 163-174. [Mo Dongpo, Zhu Lidong, Li Fengquan, et al. Chroma characteristics and its Holocene environmental record of borehole XYC in the downstream area of Cao'e River, Zhejiang province[J]. Journal of Palaeogeography, 2018, 20(1): 163-174.]
- [16] 丁敏, 庞奖励, 黄春长, 等. 全新世黄土—古土壤序列色度特征及气候意义: 以关中平原西部梁村剖面为例[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2010, 38(5): 92-97. [Ding Min, Pang Jiangli, Huang Chunchang, et al. Chroma characteristics and its climatic significance in Holocene loess-paleosol sequence: A case study of the Holocene Liangcun profile in the western Guanzhong Basin [J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2010, 38(5): 92-97.]
- [17] 万晓樵, 刘文灿, 李国彪, 等. 白垩纪黑色页岩与海水含氧量变化: 以西藏南部为例[J]. 中国地质, 2003, 30(1): 36-47. [Wan Xiaojiao, Liu Wencan, Li Guobiao, et al. Cretaceous black shale and dissolved oxygen content: A case study in southern Tibet[J]. Geology in China, 2003, 30(1): 36-47.]
- [18] Rhoads D C, Morse J W. Evolutionary and ecologic significance of oxygen-deficient marine basins [J]. Lethaia, 1971, 4(4): 413-428.
- [19] 徐桂荣, 王永标, 龚淑云, 等. 生物与环境的协同进化[M]. 北京: 中国地质大学出版社, 2005: 1-337. [Xu Guirong, Wang Yongbiao, Gong Shuyun, et al. Co-evolution of biology and environment[M]. Beijing: China University of Geosciences Press, 2005: 1-337.]
- [20] 张立军, 赵翌, 龚一鸣. 遗迹化石对显生宙5大生物—环境事件的响应[J]. 地球科学, 2015, 40(2): 381-396. [Zhang Lijun, Zhao Zhao, Gong Yiming. Trace fossils as a proxy of the big 5 biotic and environmental events in the Phanerozoic[J]. Earth Science, 2015, 40(2): 381-396.]
- [21] 金承胜. 华南寒武纪早期海洋氧化还原状态时空波动及其与早期动物的协同演化[D]. 武汉: 中国地质大学, 2017. [Jin Chengsheng. Spatiotemporal variations of ocean redox conditions and its co-evolution with early animals during the Early Cambrian, South China[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2017.]
- [22] Giannetti A. Influence of climate, sea-level changes and tectonics on ichnoassemblages distribution in a carbonate-dominated, deep-marine environment (Upper Paleocene, Zumaya section)[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2010, 285(1/2): 104-118.
- [23] Ekdale A A, Mason T R. Characteristic trace-fossil associations in oxygen-poor sedimentary environments [J]. Geology, 1988, 16(8): 720-723.
- [24] 张立军, 龚一鸣. 四川龙门山地区下泥盆统平驿铺组的遗迹化石

- [J]. 古生物学报, 2013, 52(1): 86-95. [Zhang Lijun, Gong Yiming. Ichnocoenosis of the Lower Devonian Pingyipu Formation, Longmen Mountain, Sichuan [J]. Acta Palaeontologica Sinica, 2013, 52(1): 86-95.]
- [25] 张鑫. 四川广元上寺大隆组遗迹化石及其赋存的莓状黄铁矿对古海洋氧化还原条件的指示意义[D]. 焦作:河南理工大学, 2019. [Zhang Xin. Trace fossils and pyrite formoids of the Dalong Formation in Guangyuan Shangsi, Sichuan and their implications for the palaeoceanic redox condition[D]. Jiaozuo: Henan University of Technology, 2019.]
- [26] 黄元耕. 华南及新疆地区二叠纪至三叠纪海洋、陆地古群落模拟及海洋氧化还原环境变化研究[D]. 武汉:中国地质大学, 2018. [Huang Yuangeng. Ecological modeling of marine and terrestrial paleocommunities in South China and Xinjiang during Permian and Triassic and marine redox variations[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2018.]
- [27] 牛永斌, 单婷婷, 董小波, 等. 豫西北奥陶系马家沟组遗迹化石及其沉积环境[J]. 沉积学报, 2015, 33(2): 211-225. [Niu Yongbin, Shan Tingting, Dong Xiaobo, et al. Trace fossils and their sedimentary environment of Ordovician Majiagou Formation in the north-west of Henan province[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2015, 33(2): 211-225.]
- [28] 林治家, 陈多福, 刘芊. 海相沉积氧化还原环境的地球化学识别指标[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(1): 72-80. [Lin Zhijia, Chen Duofu, Liu Qian. Geochemical indices for redox conditions of marine sediments[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2008, 27(1): 72-80.]
- [29] Harris N B, Freeman K H, Pancost R D, et al. The character and origin of lacustrine source rocks in the Lower Cretaceous synrift section, Congo Basin, west Africa[J]. AAPG Bulletin, 2004, 88(8): 1163-1184.
- [30] 肖飞, 包建平, 朱翠山, 等. 柴达木盆地西部典型油田原油地球化学特征对比[J]. 地球科学与环境学报, 2012, 34(4): 43-52. [Xiao Fei, Bao Jianping, Zhu Cuishan, et al. Comparison of the geochemical characteristics of crude oils from typical oilfields in western Qaidam Basin[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2012, 34(4): 43-52.]
- [31] 王炳凯, 冯乔, 田方正, 等. 新疆准噶尔盆地南缘二叠系芦草沟组烃源岩生物标志化合物特征及意义[J]. 地质通报, 2017, 36(2/3): 304-313. [Wang Bingkai, Feng Qiao, Tian Fangzheng, et al. The characteristics and significance of biomarker compounds in the Permian Lucaogou Formation hydrocarbon source rock on the southern margin of the Junggar Basin[J]. Geological Bulletin of China, 2017, 36(2/3): 304-313.]
- [32] 李红磊, 张敏, 姜连, 等. 利用芳烃参数研究煤系烃源岩中重排藿烷成因[J]. 沉积学报, 2016, 34(1): 191-199. [Li Honglei, Zhang Min, Jiang Lian, et al. Application of aromatics on genesis of rearranged hopanes in coal-bearing source rocks[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2016, 34(1): 191-199.]
- [33] 马素萍, 贺建桥, 夏燕青. 油气形成过程中一个最明显的氧化还原反应实例: 胡萝卜烷的形成[J]. 沉积学报, 2004, 22(增刊1): 124-128. [Ma Suping, He Jianqiao, Xia Yanqing. An obvious example of redox reaction in the process of oil and gas generation: The formation of carotane[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2004, 22(Suppl. 1): 124-128.]
- [34] 段毅, 周世新. 塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验研究: II. 生物标志化合物的组成和演化[J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(1): 13-16. [Duan Yi, Zhou Shixin. Study on thermal simulation of Carboniferous source rocks in Tarim Basin; II composition and evolution of biomarkers[J]. Oil & Gas Geology, 2001, 22(1): 13-16.]
- [35] 贾建忠, 万晓樵, 李国彪, 等. 西藏岗巴地区 Cenomanian-Turonian 界线附近底栖有孔虫古环境指标及其古海洋学意义[J]. 微体古生物学报, 2010, 27(2): 135-143. [Jia Jianzhong, Wan Xiaoqiao, Li Guobiao, et al. Benthic foraminifera as paleoenvironmental indicators and their paleoceanographic significance around the Cenomanian-Turonian boundary in gamba, Tibet [J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 2010, 27(2): 135-143.]
- [36] 薛力园, 丁旋, 裴人傑, 等. 南海北部陆丰凹陷中新世底栖有孔虫组合与古环境演化研究[J]. 海洋学报, 2019, 38(3): 124-137. [Xue Liyuan, Ding Xuan, Pei Renjie, et al. Miocene paleoenvironmental evolution based on benthic foraminiferal assemblages in the Lufeng Sag, northern South China Sea [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2019, 38(3): 124-137.]
- [37] Kaiho K. Benthic foraminiferal dissolved-oxygen index and dissolved-oxygen levels in the modern ocean[J]. Geology, 1994, 22(8): 719-722.
- [38] 陈伟, 李璇, 曾亮, 等. 柴西上干柴沟组中上段介壳微量元素古环境古气候意义[J]. 沉积学报, 2019, 37(5): 992-1005. [Chen Wei, Li Xuan, Zeng Liang, et al. Paleoenvironmental and paleoclimatic significance of trace elements in ostracod shells in the upper-middle section, Upper Ganchaigou Formation, western Qaidam Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2019, 37(5): 992-1005.]
- [39] Turpen J B, Angell R W. Aspects of molting and calcification in the ostracod *heterocypris*[J]. The Biological Bulletin, 1971, 140(2): 331-338.
- [40] Yang Q C, Jochum K P, Stoll B, et al. Trace element variability in single ostracod valves as a proxy for hydrochemical change in Nam Co, central Tibet, during the Holocene [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2014, 399: 225-235.
- [41] Börner N, De Baere B, Akita L G, et al. Stable isotopes and trace elements in modern ostracod shells: Implications for reconstructing past environments on the Tibetan Plateau, China [J]. Journal of Paleolimnology, 2017, 58(2): 191-211.
- [42] 蔡青青, 闫宝强, 王永志. 利用碳酸盐岩的 Fe/Mn 比值恢复海洋的氧化还原状态[J]. 地质与资源, 2019, 28(2): 160-164. [Cai Qingqing, Yan Baoqiang, Wang Yongzhi. Redox environment restoration of ocean with the Fe/Mn ratio of carbon-

- ate rocks[J]. *Geology and Resources*, 2019, 28(2): 160-164.]
- [43] 李军,余俊清. 湖相介形类壳体地球化学在环境变化研究中的应用与进展[J]. *湖泊科学*, 2001, 13(4): 367-375. [Li Jun, Yu Junqing. Lacustrine ostracodes as environmental change indicators: Application and advance [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2001, 13(4): 367-375.]
- [44] 张明亮,郭伟,沈俊. 古海洋氧化还原地球化学指标研究新进展[J]. *地质科技情报*, 2017, 36(4): 95-106. [Zhang Mingliang, Guo Wei, Shen Jun. New progress on geochemical indicators of ancient oceanic redox condition[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2017, 36(4): 95-106.]
- [45] Schoepfer S D, Shen J, Wei H Y, et al. Total organic carbon, organic phosphorus, and biogenic barium fluxes as proxies for paleomarine productivity [J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 149: 23-52.
- [46] 倪春华,周小进,王果寿,等. 鄂尔多斯盆地南缘平凉组烃源岩沉积环境与地球化学特征[J]. *石油与天然气地质*, 2011, 32(1): 38-46. [Ni Chunhua, Zhou Xiaojin, Wang Guoshou, et al. Sedimentary environment and geochemical characteristics of hydrocarbon source rocks in the Pingliang Formation, southern margin of the Ordos Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2011, 32(1): 38-46.]
- [47] 单玄龙,李吉焱,陈树民,等. 陆相水下火山喷发作用及其对优质烃源岩形成的影响:以松辽盆地徐家围子断陷营城组为例[J]. *中国科学(D辑):地球科学*, 2014, 44(12): 2637-2644. [Shan Xuanlong, Li Jiyan, Chen Shumin, et al. Subaquatic volcanic eruptions in continental facies and their influence on high quality source rocks shown by the volcanic rocks of a faulted depression in northeast China[J]. *Science China(Seri. D): Earth Sciences*, 2014, 44(12): 2637-2644.]
- [48] 吴绪旭,王张华,何中发. 总硫总有机碳比(TS/TOC)对长江三角洲南部平原沉积环境的指示意义[J]. *古地理学报*, 2012, 14(6): 821-828. [Wu Xuxu, Wang Zhanghua, He Zhongfa. Implications of TS/TOC for sedimentary environments of the southern Changjiang delta plain[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2012, 14(6): 821-828.]
- [49] Ocularidete S G, Rimmer S M, Conder J A. Redox conditions associated with organic carbon accumulation in the Late Devonian New Albany Shale, west-central Kentucky, Illinois Basin[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 190: 42-55.
- [50] Berner R A, Raiswell R. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: A new theory[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(5): 855-862.
- [51] Berner R A. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: Its geochemical and environmental significance [J]. *American Journal of Science*, 1982, 282(4): 451-473.
- [52] Leventhal J S. An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(1): 133-137.
- [53] 李玲玲,于志刚,姚庆祯,等. 长江口海域营养盐的形态和分布特征[J]. *水生生态学杂志*, 2009, 2(2): 15-20. [Li Lingling, Yu Zhigang, Yao Qingzhen, et al. The distribution and species of nutrient in the Yangtze River Estuary [J]. *Journal of Hydroecology*, 2009, 2(2): 15-20.]
- [54] Beil S, Kuhnt W, Holbourn A, et al. Cretaceous oceanic anoxic events prolonged by phosphorus cycle feedbacks [J]. *Climate of the Past*, 2020, 16(2): 757-782.
- [55] Ingall E, Kolowith L, Lyons T, et al. Sediment carbon, nitrogen and phosphorus cycling in an anoxic fjord, Effingham Inlet, British Columbia [J]. *American Journal of Science*, 2005, 305(3): 240-258.
- [56] Kraal P, Slomp C P, de Lange G J. Sedimentary organic carbon to phosphorus ratios as a redox proxy in Quaternary records from the Mediterranean [J]. *Chemical Geology*, 2010, 277(1/2): 167-177.
- [57] Algeo T J, Ingall E. Sedimentary $C_{org}:P$ ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric pO_2 [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 256(3/4): 130-155.
- [58] Diaz J, Ingall E, Benitez-Nelson C, et al. Marine polyphosphate: A key player in geologic phosphorus sequestration [J]. *Science*, 2008, 320(5876): 652-655.
- [59] Kump L R, Arthur M A. Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1/2/3): 181-198.
- [60] 黄俊华,罗根明,白晓,等. 浙江煤山P/T之交碳同位素对有机碳埋藏的指示意义[J]. *地球科学:中国地质大学学报*, 2007, 32(6): 767-773. [Huang Junhua, Luo Genming, Bai Xiao, et al. The organic fraction of the total carbon burial flux deduced from carbon isotopes across the permo-Triassic boundary at Meishan, Zhejiang province [J]. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 2007, 32(6): 767-773.]
- [61] Russell A D, Morford J L. The behavior of redox-sensitive metals across a laminated - massive - laminated transition in Saanich Inlet, British Columbia [J]. *Marine Geology*, 2001, 174(1/2/3/4): 341-354.
- [62] Morford J L, Emerson S R, Breckel E J, et al. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(21): 5021-5032.
- [63] 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.]
- [64] Piper D Z, Perkins R B. A modern vs. Permian black shale: The hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition [J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3/4): 177-197.
- [65] 梅水泉. 岩石化学在湖南前震旦系沉积环境及铀来源研究中的应用[J]. *湖南地质*, 1988, 7(3): 25-31, 49. [Mei Shuiquan. Application of rock chemistry in the study of presinian sedimentary environment and the source of uranium mineralization in Hunan prov-

- ince[J]. *Hunan Geology*, 1988, 7(3): 25-31, 49.]
- [66] Shi L, Feng Q L, Shen J, et al. Proliferation of shallow-water radiolarians coinciding with enhanced oceanic productivity in reducing conditions during the Middle Permian, South China: Evidence from the Gufeng Formation of western Hubei province[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, 444: 1-14.
- [67] Algeo T J, Tribouillard N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum - uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3/4): 211-225.
- [68] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1/2/3/4): 111-129.
- [69] Algeo T J, Maynard J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems [J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3/4): 289-318.
- [70] Scheffler K, Buehmann D, Schwark L. Analysis of Late Palaeozoic glacial to postglacial sedimentary successions in South Africa by geochemical proxies - Response to climate evolution and sedimentary environment[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 240(1/2): 184-203.
- [71] Lu Z L, Jenkyns H C, Rickaby R E M. Iodine to calcium ratios in marine carbonate as a paleo-redox proxy during oceanic anoxic events[J]. *Geology*, 2010, 38(12): 1107-1110.
- [72] Zhou X L, Thomas E, Rickaby R E M, et al. I/Ca evidence for Upper ocean deoxygenation during the PETM[J]. *Paleoceanography*, 2014, 29(10): 964-975.
- [73] Waite T J, Truesdale V W, Olafsson J. The distribution of dissolved inorganic iodine in the seas around Iceland [J]. *Marine Chemistry*, 2006, 101(1/2): 54-67.
- [74] Zhou X L, Jenkyns H C, Owens J D, et al. Upper ocean oxygenation dynamics from I/Ca ratios during the Cenomanian-Turonian OAE 2[J]. *Paleoceanography*, 2015, 30(5): 510-526.
- [75] Lu Z L, Hoogakker B A A, Hillenbrand C D, et al. Oxygen depletion recorded in Upper waters of the glacial southern ocean[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11146.
- [76] 尚墨翰, 汤冬杰, 史晓颖, 等. I/(Ca+Mg)作为指示碳酸盐沉积氧化还原条件的重要指标: 研究进展与问题评述[J]. *古地理学报*, 2018, 20(4): 651-664. [Shang Mohan, Tang Dongjie, Shi Xiaoying, et al. I/(Ca+Mg) as an important redox proxy for carbonate sedimentary environments: Progress and problems[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2018, 20(4): 651-664.]
- [77] Hardisty D S, Lu Z L, Bekker A, et al. Perspectives on Proterozoic surface ocean redox from iodine contents in ancient and recent carbonate[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 463: 159-170.
- [78] Olivier N, Boyet M. Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral-and sponge-microbialite reefs [J]. *Chemical Geology*, 2006, 230(1/2): 105-123.
- [79] 闫斌, 朱祥坤, 唐素寒, 等. 三峡地区陡山沱早期水体性质的稀土元素和锆同位素制约[J]. *现代地质*, 2010, 24(5): 832-839. [Yan Bin, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, et al. Characteristics of Sr isotopes and rare earth elements of cap carbonates in Doushantuo Formation in the Three Gorges area[J]. *Geoscience*, 2010, 24(5): 832-839.]
- [80] Liu X M, Hardisty D S, Lyons T W, et al. Evaluating the fidelity of the cerium paleoredox tracer during variable carbonate diagenesis on the Great Bahamas Bank[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 248: 25-42.
- [81] Elderfield H, Greaves M J. The rare earth elements in seawater [J]. *Nature*, 1982, 296(5854): 214-219.
- [82] Wyndham T, McCulloch M, Fallon S, et al. High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: Biogeochemical cycling and a new environmental proxy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(9): 2067-2080.
- [83] Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa [J]. *Precambrian Research*, 1996, 79(1/2): 37-55.
- [84] Frimmel H E. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(3/4): 338-353.
- [85] Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, et al. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2006, 12(1): 39-72.
- [86] 赵思凡, 顾尚义, 沈洪娟, 等. 华南地区南沱冰期海洋氧化还原环境研究: 来自贵州松桃南沱组白云岩稀土元素地球化学的指示 [J]. *沉积学报*, 2020, 38(6): 1140-1151. [Zhao Sifan, Gu Shangyi, Shen Hongjuan, et al. Ocean redox environment in the Nantuo Ice Age of South China: An indication of the rare earth element geochemistry in the dolomites from the Nantuo Formation in Guizhou province [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2020, 38(6): 1140-1151.]
- [87] Dickson A J, Cohen A S, Coe A L. Continental margin molybdenum isotope signatures from the Early Eocene[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 404: 389-395.
- [88] Zhou L, Algeo T J, Shen J, et al. Changes in marine productivity and redox conditions during the Late Ordovician Hirnantian glaciation [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2015, 420: 223-234.
- [89] Wen H J, Fan H F, Zhang Y X, et al. Reconstruction of Early Cambrian ocean chemistry from Mo isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 1-16.
- [90] Kurzweil F, Wille M, Schoenberg R, et al. Continuously increasing $\delta^{98}\text{Mo}$ values in Neoproterozoic black shales and iron formations from the Hamersley Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 523-542.
- [91] Barling J, Arnold G L, Anbar A D. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 193(3/4): 447-457.

- [92] Poulson R L, Siebert C, McManus J, et al. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments[J]. *Geology*, 2006, 34(8): 617-620.
- [93] 高剑峰,凌洪飞,赵葵东. Mo含量和Mo同位素对古海洋氧化还原环境演化的指示作用[J]. *地球学报*, 2005, 26(增刊1): 203-204. [Gao Jianfeng, Ling Hongfei, Zhao Kuidong. Mo concentration and Mo isotope as a proxy for oceanic paleoredox conditions[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2005, 26(Suppl. 1): 203-204.]
- [94] Siebert C, Kramers J D, Meisel T, et al. PGE, Re-Os, and Mo isotope systematics in Archean and Early Proterozoic sedimentary systems as proxies for redox conditions of the early Earth[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(7): 1787-1801.
- [95] Partin C A, Bekker A, Planavsky N J, et al. Large-scale fluctuations in Precambrian atmospheric and oceanic oxygen levels from the record of U in shales[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 369-370: 284-293.
- [96] Romaniello S J, Herrmann A D, Anbar A D. Uranium concentrations and $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratios in modern carbonates from the Bahamas: Assessing a novel paleoredox proxy[J]. *Chemical Geology*, 2013, 362: 305-316.
- [97] Kendall B, Brennecke G A, Weyer S, et al. Uranium isotope fractionation suggests oxidative uranium mobilization at 2.5 Ga[J]. *Chemical Geology*, 2013, 362: 105-114.
- [98] Asael D, Tissot F L H, Reinhard C T, et al. Coupled molybdenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the Paleoproterozoic Shunga Event[J]. *Chemical Geology*, 2013, 362: 193-210.
- [99] Goto K T, Anbar A D, Gordon G W, et al. Uranium isotope systematics of ferromanganese crusts in the Pacific Ocean: Implications for the marine $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 146: 43-58.
- [100] Andersen M B, Romaniello S, Vance D, et al. A modern framework for the interpretation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in studies of ancient ocean redox [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 400: 184-194.
- [101] 徐林刚. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 分馏及其地质应用[J]. *矿床地质*, 2014, 33(3): 497-510. [Xu Lingang. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope fractionation in nature and its geological applications[J]. *Mineral Deposits*, 2014, 33(3): 497-510.]
- [102] Gill B C, Lyons T W, Young S A, et al. Geochemical evidence for widespread euxinia in the Later Cambrian ocean[J]. *Nature*, 2011, 469(7328): 80-83.
- [103] McKay J L, Longstaffe F J. Sulphur isotope geochemistry of pyrite from the Upper Cretaceous Marshybank Formation, western Interior Basin [J]. *Sedimentary Geology*, 2003, 157(3/4): 175-195.
- [104] Canfield D E, Farquhar J, Zerkle A L. High isotope fractionations during sulfate reduction in a low-sulfate euxinic ocean analog[J]. *Geology*, 2010, 38(5): 415-418.
- [105] Canfield D E, Thamdrup B. The production of ^{34}S -depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur[J]. *Science*, 1994, 266(5193): 1973-1975.
- [106] Bottrell S H, Newton R J. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes[J]. *Earth-Science Reviews*, 2006, 75(1/2/3/4): 59-83.
- [107] Gill B C, Lyons T W, Jenkyns H C. A global perturbation to the sulfur cycle during the Toarcian Oceanic Anoxic Event[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 312(3/4): 484-496.
- [108] Kaiho K, Oba M, Fukuda Y, et al. Changes in depth-transect redox conditions spanning the end-Permian mass extinction and their impact on the marine extinction: Evidence from biomarkers and sulfur isotopes[J]. *Global and Planetary Change*, 2012, 94-95: 20-32.
- [109] Sigman D M, Karsh K L, Casciotti K L. Ocean process tracers: Nitrogen isotopes in the ocean[M]//Steele J H, Turekian K K, Thorpe S A. *Encyclopedia of ocean sciences*. London: Academic, 2009: 4138-4153.
- [110] Quan T M, Adigwe E N, Riedinger N, et al. Evaluating nitrogen isotopes as proxies for depositional environmental conditions in shales: Comparing Caney and Woodford shales in the Arkoma Basin, Oklahoma [J]. *Chemical Geology*, 2013, 360-361: 231-240.
- [111] 王丹,朱祥坤,凌洪飞. 氮的生物地球化学循环及氮同位素指标在古海洋环境研究中的应用[J]. *地质学报*, 2015, 89(增刊1): 74-76. [Wang Dan, Zhu Xiangkun, Ling Hongfei. The biogeochemical cycle of nitrogen and the application of nitrogen isotope index in the study of paleo-ocean environment[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015, 89(Suppl. 1): 74-76.]
- [112] Talbot M R. Nitrogen isotopes in palaeolimnology[M]//Last W M, Smol J P. *Tracking environmental change using lake sediments*. Dordrecht: Springer, 2002: 401-439.
- [113] 陈践发,徐学敏,师生宝. 不同沉积环境下原油氮同位素的地球化学特征[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2015, 39(5): 1-6. [Chen Jianfa, Xu Xuemin, Shi Shengbao. Geochemical characteristics of nitrogen isotope of crude oils in different depositional environments[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2015, 39(5): 1-6.]
- [114] Robinson R S, Kienast M, Albuquerque A L, et al. A review of nitrogen isotopic alteration in marine sediments[J]. *Paleoceanography*, 2012, 27(4): PA4203.
- [115] Wanner C, Eggenberger U, Kurz D, et al. Achromate-contaminated site in southern Switzerland-Part 1: Site characterization and the use of Cr isotopes to delineate fate and transport [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(3): 644-654.
- [116] Ellis A S, Johnson T M, Bullen T D. Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment[J]. *Science*, 2002, 295(5562): 2060-2062.
- [117] Lee T, Tera F. The meteoritic chromium isotopic composition and limits for radioactive ^{53}Mn in the early solar system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(2): 199-206.

- [118] Bain D J, Bullen T D. Chromium isotope fractionation during oxidation of Cr (III) by manganese oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(10): A212.
- [119] Basu A, Johnson T M. Determination of hexavalent chromium reduction using Cr stable isotopes: Isotopic fractionation factors for permeable reactive barrier materials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(10): 5353-5360.
- [120] 卫伟. 成冰纪到寒武纪早期地球表面氧化还原状态演化[D]. 南京: 南京大学, 2018. [Wei Wei. Redox evolutions at earth's surface from the Cryogenian to Early Cambrian[D]. Nanjing: Nanjing University, 2018.]
- [121] Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(20): 3897-3912.
- [122] 胡永亮, 王伟, 周传明. 沉积地层中的黄铁矿形态及同位素特征初探: 以华南埃迪卡拉纪深水相地层为例 [J]. *沉积学报*, 2020, 38(1): 138-149. [Hu Yongliang, Wang Wei, Zhou Chuanming. Morphologic and isotopic characteristics of sedimentary pyrite: A case study from deepwater facies, Ediacaran Lantian Formation in South China [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2020, 38(1): 138-149.]
- [123] Muramoto J A, Honjo S, Fry B, et al. Sulfur, iron and organic carbon fluxes in the Black Sea: Sulfur isotopic evidence for origin of sulfur fluxes [J]. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1991, 38(2): S1151-S1187.
- [124] Raiswell R, Canfield D E. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments [J]. *American Journal of Science*, 1998, 298(3): 219-245.
- [125] Ding H, Yao S P, Chen J. Authigenic pyrite formation and re-oxidation as an indicator of an unsteady-state redox sedimentary environment: Evidence from the intertidal mangrove sediments of Hainan Island, China [J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 78: 85-99.
- [126] Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, et al. Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deep-water chemistry [J]. *Science*, 2008, 321(5891): 949-952.
- [127] Berner R A. Sedimentary pyrite formation [J]. *American Journal of Science*, 1970, 268(1): 1-23.
- [128] Lyons T W, Severmann S. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(23): 5698-5722.
- [129] März C, Poulton S W, Beckmann B, et al. Redox sensitivity of P cycling during marine black shale formation: Dynamics of sulfidic and anoxic, non-sulfidic bottom waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(15): 3703-3717.
- [130] Poulton S W, Canfield D E. Ferruginous conditions: A dominant feature of the ocean through Earth's History [J]. *Elements*, 2011, 7(2): 107-112.
- [131] 常华进, 储雪蕾. 草莓状黄铁矿与古海洋环境恢复 [J]. *地球科学进展*, 2011, 26(5): 475-481. [Chang Huajin, Chu Xuelei. Pyrite framboids and palaeo-ocean redox condition reconstruction [J]. *Advances in Earth Science*, 2011, 26(5): 475-481.]
- [132] 常晓琳, 黄元耕, 陈中强, 等. 沉积地层中草莓状黄铁矿分析方法及其在古海洋学上的应用 [J]. *沉积学报*, 2020, 38(1): 150-165. [Chang Xiaolin, Huang Yuangeng, Chen Zhongqiang, et al. The microscopic analysis of pyrite framboids and application in paleo-oceanography [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2020, 38(1): 150-165.]
- [133] Bond D P G, Wignall P B. Pyrite framboid study of marine Permian-Triassic boundary sections: A complex anoxic event and its relationship to contemporaneous mass extinction [J]. *GSA Bulletin*, 2010, 122(7/8): 1265-1279.
- [134] 张璇, 韦恒叶. 湖北秭归吴家坪组—长兴组界线氧化还原条件及其意义 [J]. *沉积学报*, 2020, 38(3): 476-484. [Zhang Xuan, Wei Hengye. Redox conditions and their implications at the Wujiaping-Changxing Formation boundary in Zigui, Hubei province [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2020, 38(3): 476-484.]
- [135] Wacey D, Kilburn M R, Saunders M, et al. Uncovering framboidal pyrite biogenicity using nano-scale CNorg mapping [J]. *Geology*, 2015, 43(1): 27-30.
- [136] Gu X, Heaney P J, Reis F D A A, et al. Deep abiotic weathering of pyrite [J]. *Science*, 2020, 370(6515): eabb8092.
- [137] 韦雪梅, 韦恒叶, 邱振, 等. 广西来宾蓬莱滩剖面 G-L 界线草莓状黄铁矿微晶粒径特征及其氧化还原意义 [J]. *地质科学*, 2017, 52(1): 230-241. [Wei Xuemei, Wei Hengye, Qiu Zhen, et al. Frambooidal microcryst size characteristics of pyrite and its redox significance across the G-L boundary in Penglaitan section, Laibin, Guangxi [J]. *Chinese Journal of Geology*, 2017, 52(1): 230-241.]
- [138] 李洪星, 陆现彩, 边立曾, 等. 草莓状黄铁矿微晶形态和成分的地质意义: 以栖霞组含泥灰岩为例 [J]. *矿物学报*, 2012, 32(3): 443-448. [Li Hongxing, Lu Xiancai, Bian Lizeng, et al. Geological significance of microcrystalline morphology and composition of framboids pyrite: A case study of marl of Chihhsia Formation [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2012, 32(3): 443-448.]
- [139] Wang Q W, Morse J W. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments I. Pathway and morphology [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 52(2): 99-121.
- [140] Ohfuji H, Rickard D. Experimental syntheses of framboids: A review [J]. *Earth-Science Reviews*, 2005, 71(3/4): 147-170.
- [141] Wei H Y, Wei X M, Qiu Z, et al. Redox conditions across the G-L boundary in South China: Evidence from pyrite morphology and sulfur isotopic compositions [J]. *Chemical Geology*, 2016, 440: 1-14.
- [142] Raiswell R. Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron [J]. *American Journal of Science*, 1982, 282(8): 1244-1263.

Analytical Methods and Research Progress of Redox Conditions in the Paleo-Ocean

FAN QiuShuang^{1,2}, XIA GuoQing^{1,2}, LI GaoJie³, YI HaiSheng^{1,2}

1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

3. College of Resources and Environmental Engineering, Mianyang Normal University, Mianyang, Sichuan 621000, China

Abstract: During geological history, the marine environment has experienced different redox states, including an extreme oxygen enrichment period and extreme hypoxia period, which not only profoundly affected the evolution of the marine biological population and the preservation of hydrocarbon source rocks, but is also closely related to the global climate evolution and other major geological events. Therefore, the analysis of paleo-redox conditions is an important task in the reconstruction of the paleo-ocean ecological environment. Previous studies on the ancient ocean have summarized many indices that reflect the redox state of water bodies, among which the more widely used indices are sensitive element indices, rare earth elements indices, strawberry pyrite indices, etc.. However, most studies focus on the analysis of redox conditions with a single index. In recent years, some scholars have used these indices for paleo-ocean oxidation in single index analysis of reduction conditions and have found that the analysis conclusions under different geological backgrounds are often controversial, and even contradictory. Thus, we find that only using a single index to analyze the sedimentary environment of the paleo-ocean has some limitations. In order to comprehensively and accurately reflect the redox environment of the paleo-ocean when using these indices, based on previous studies of the paleo-ocean, this paper reviews some analytical methods and the research progress of paleo-redox conditions carried out by scholars at home and abroad in recent years, focusing on the petrological (rock color and type), paleontological (biota and abundance, characteristics of trace fossils, biomarker compounds, oxygen index of foraminifera, trace elements, and ecological characteristics of Ostracoda), and element geochemical (source rock geochemical index, trace elements, and ratio) indices, as well as the rare earth element (Ce anomaly, Y/Ho ratio), isotope (Mo, U, S, N, Cr isotopes), and pyrite (pyritization degree) systems. In addition, their advantages and limitations are discussed. The results show that each indicator has its own advantages in identifying the redox environment of the paleo-ocean under specific geological backgrounds. For example, paleontological indices are directly related to the redox state of the paleo-ocean and can be used to reflect the paleo-water environment, especially for areas where there is a lack of biological entity fossils, such as the distribution and combination of trace fossils. It shows its unique advantages in identifying the paleo-sedimentary environment, but the redox conditions reflected by various indices in different sedimentary environments are different, sometimes even contrary. Some scholars have found that the method of distinguishing sedimentary environment (oxidation or anoxia) by using a total sulfur / total organic carbon ratio of 0.4 is feasible in some areas, but not in other areas. The use of multi-index comprehensive analysis can effectively avoid these problems. Therefore, in the study of paleo-ocean redox environment, there is often uncertainty when using only a single index to analyze the results, and there are some limitations. The comprehensive analysis method of multiple indices (such as the combination of paleontological and geochemical indices, the combination of petrological and mineralogical indices, etc.) can more accurately reflect the paleo-ocean sedimentary environment reliably.

Key words: paleo-redox conditions; petrological indexes; paleontological indexes; geochemical indices; mineralogical indices