中国科学: 地球科学 2024 年 第 54 卷 第 3 期: 760 ~ 770
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

风化过程中铼和硒的活动性及其对化石有机碳风化的指示

张玉红[1,2], 汪进[1], 曲远馨[3], 朱超[1,2], 金章东[1,4*]

1. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061;
2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 西安地球环境创新研究院, 西安 710061;
4. 西安交通大学全球环境变化研究院, 西安 710049
* 通讯作者, E-mail: zhdjin@ieecas.cn

收稿日期: 2023-08-12; 收修改稿日期: 2023-12-01; 接受日期: 2023-12-20; 网络版发表日期: 2024-02-21
科技部重点研发项目(编号: 2022YFF0800500)和国家自然科学基金项目(批准号: 41991322)资助

摘要 化石有机碳风化是地质时间尺度上重要的碳源, 对全球碳循环和气候变化具有重要影响, 但如何量化一直是个挑战. 河水铼(Re)含量的变化被认为具有示踪流域化石有机碳风化强度的潜力, 然而Re的来源及其与化石有机碳风化之间的关系还知之甚少. 为了更好地认识这一指标的有效性, 本文选择重庆市城口县下寒武统水井沱组页岩风化剖面为研究对象, 通过元素含量、逐级提取实验等分析, 探讨页岩风化序列中Re和硒(Se)的活动性及其与化石有机碳风化的关系. 结果表明, 化学蚀变指数(CIA)从基岩到风化层逐步升高, 指示增强的风化强度. 根据逐级提取实验和质量迁移系数(τ)的变化发现, 页岩中的Re和Se主要赋存于有机质相, 风化过程中与化石有机碳同步流失, 而与页岩中的硫化物矿物氧化无明显相关; 风化过程中Re和Se不同的地球化学行为导致其与化石有机碳非等量流失. 本研究支持Re作为示踪化石有机碳风化的指标, 而Se是示踪化石有机碳风化的潜在指标. 未来需要不同类型沉积岩剖面与流域相结合的研究, 明确河水Re和Se的来源及其与流域化石有机碳风化之间的关系.

关键词 Re和Se, 页岩, 活动性, 化石有机碳, 化学风化

1 引言

沉积岩中含有15×10^9Mt(1Mt=1×10^{12}g)的有机碳, 比大气中CO_2所包含的碳(5.9×10^5Mt)高数万倍(Petsch, 2014). 在地表作用过程中, 沉积岩中这种化石(或称岩石)成因有机碳(petrogenic organic carbon, OC_{petro})的风化会向大气中释放大量的CO_2, 从而影响全球碳循环和气候变化(Chang和Berner, 1999; Wildman, 2004; Bolton等, 2006; Bouchez等, 2010; Petsch, 2014; Zondervan等, 2023). 研究表明, 全球每年化石有机碳风化向大气中排放的CO_2通量高达40~100MtC a^{-1}, 与全球硅酸盐岩风化消耗的CO_2年通量基本相当(90~140MtC a^{-1}; Petsch, 2014; Hilton和West, 2020), 是地质时间尺度上重要的碳源(Zondervan等, 2023). 然而, 与硅酸盐

中文引用格式: 张玉红, 汪进, 曲远馨, 朱超, 金章东. 2024. 风化过程中铼和硒的活动性及其对化石有机碳风化的指示. 中国科学: 地球科学, 54(3): 760–770, doi: 10.1360/SSTe-2023-0191
英文引用格式: Zhang Y, Wang J, Qu Y, Zhu C, Jin Z. 2024. Mobility of rhenium and selenium during chemical weathering and their implication for petrogenic organic carbon oxidation. Science China Earth Sciences, 67(3): 740–750, https://doi.org/10.1007/s11430-023-1244-5

© 2024 《中国科学》杂志社

岩风化已经被广泛研究不同，有关化石有机碳风化的研究进展极为缓慢，这主要是由于缺乏有效的方法来定量化石有机碳的风化速率(Bouchez等, 2010; Hilton等, 2014).

氧化还原敏感元素与有机质的关系在沉积物和沉积岩中被广泛记录(Morford和Emerson, 1999; Jaffe等, 2002; Tribovillard等, 2006; Liu等, 2015; Bennett和Canfield, 2020). 这些元素在沉积物或沉积岩中的变化通常可以指示沉积和成岩过程的氧化还原条件，进而示踪其地球化学过程(Morford和Emerson, 1999; Jaffe等, 2002; Miller等, 2011; Hilton等, 2014). 研究表明, 铼(Re)与沉积岩中的有机质关系紧密(Selby和Creaser, 2003)，有机质的沉积环境对Re的富集有重要影响(Baioumy等, 2011; Dai等, 2014; Tripathy等, 2015). 页岩剖面的研究显示，Re在风化过程中与化石有机碳会耦合流失(Jaffe等, 2002), 因此Re被认为是示踪化石有机碳风化的潜在指标(Dalai等, 2002; Hilton等, 2014). 然而，对于不同地质单元中Re的物源、风化过程中的活动性及其与化石有机碳风化的关系仍然缺乏很好的约束. 事实上，目前有关Re和化石有机碳耦合流失的认识主要来自于美国克莱城附近上泥盆统Ohio页岩风化剖面和美国东河流域Bradley Creek Meadows地区土壤剖面的分析(Jaffe等, 2002; Hilton等, 2021). 其中, Bradley Creek Meadows地区土壤剖面的分析显示S的浓度在剖面整体较低且保持稳定，而Re和化石有机碳浓度同步降低，表明Re的流失可能主要和化石有机碳有关(Hilton等, 2021). 然而，由于样品数量的限制(Ohio页岩14m剖面, 取样8件; Bradley Creek Meadows地区2个接近1m的土壤剖面，分别取样6件和7件)，Re和化石有机碳风化过程中的关系事实上还不甚明了. 例如, Ohio页岩风化剖面在半风化层(2~4m范围, 仅有一个样品)中Re和S的流失(分别为81%和99%)比例似乎更为接近，且明显高于有机碳的流失(37%). 由于硫化物矿物也是Re的主要储库之一(Golden等, 2013; Zeng等, 2014; Huang等, 2015), 这引发了风化过程中Re的流失到底与页岩中化石有机碳还是硫化物矿物(S的流失)相关的争论(Jaffe等, 2002; Horan等, 2019).

硒(Se)是类似于Re的氧化还原敏感元素. 研究表明，Se在富有机质沉积岩中主要赋存于有机和硫化物相(Kulp和Pratt, 2004; Matamoros-Veloza等, 2011). 特别是针对干酪根的研究表明，Se可能与其中的自由基(如-COOH、-OH、-NH_2)形成共价键与有机质结合在一起(Wen等, 2006). 一般来说, 沉积岩中与有机质结合的还原态硒(-II)在地表受氧化风化作用影响会生成可溶的亚硒酸盐(SeO_3^{2-}、$HSeO_3^-$)和硒酸盐(SeO_4^{2-})进入水体，或者被氧化物、黏土矿物以及有机物等吸附(Neal和Sposito, 1989; Goh和Lim, 2004; Kulp和Pratt, 2004; Bruggeman等, 2005; Gerla等, 2010; Fan等, 2011). 当前对Se的地表行为研究主要关注风化释放的氧化态Se对水体和土壤等的危害，因为作为生物体必须的微量元素之一，Se在水体和土壤中的富集可能造成动植物Se的过度摄入, 之后通过食物链影响人体健康(Winkel等, 2011; Tuttle等, 2014). 然而, 风化过程中Se和化石有机碳的关系还鲜有报道.

为了进一步深入认识Re和Se在风化过程中的行为及其示踪化石有机碳风化的潜力，本研究选取位于东亚季风区的重庆城口黑色页岩风化剖面为研究对象(该地区温暖潮湿的季风环境有利于岩石风化)，分析该黑色页岩剖面中Re和Se的来源、活动性及其在风化过程中与化石有机碳和硫化物氧化的关系，为利用Re和Se等氧化还原敏感元素示踪化石有机碳风化提供地球化学支持和区域实例.

2　材料和方法

2.1　研究区与样品采集

研究区位于重庆市城口县(图1). 该地区位于大巴山弧形褶皱和逆冲构造带内，处于扬子地台与秦岭造山带的过渡地段(Li等, 2018; Wei等, 2021). 该地区横跨大巴山和巴颜喀拉-秦岭两个一级地层区, 区域内从元古代到中生代的地层均有发育. 其中, 寒武纪早期该地区处于强烈还原的深水陆棚环境，有利于有机质的富集及保存, 沉积了厚达数百米的黑色页岩层(张志平等, 2016; 朱瑜等, 2016; 古恒等, 2022). 本研究选取的黑色页岩风化剖面位于早寒武统水井沱组下段，取样位置位于城口县城东北部的山坡上(31°58′05.73″N, 108°39′34.67″E), 剖面为路堑边坡.

该页岩风化剖面垂向深度为360cm(图2). 野外根据颜色、纹理或结构变化将剖面从下至上划分为基岩层(360~290cm)、过渡层(290~235cm)、半风化层(235~110cm)和风化层(上部110cm). 为了避免剖面长期暴露下来自人工造成的露头污染，野外采样时，先

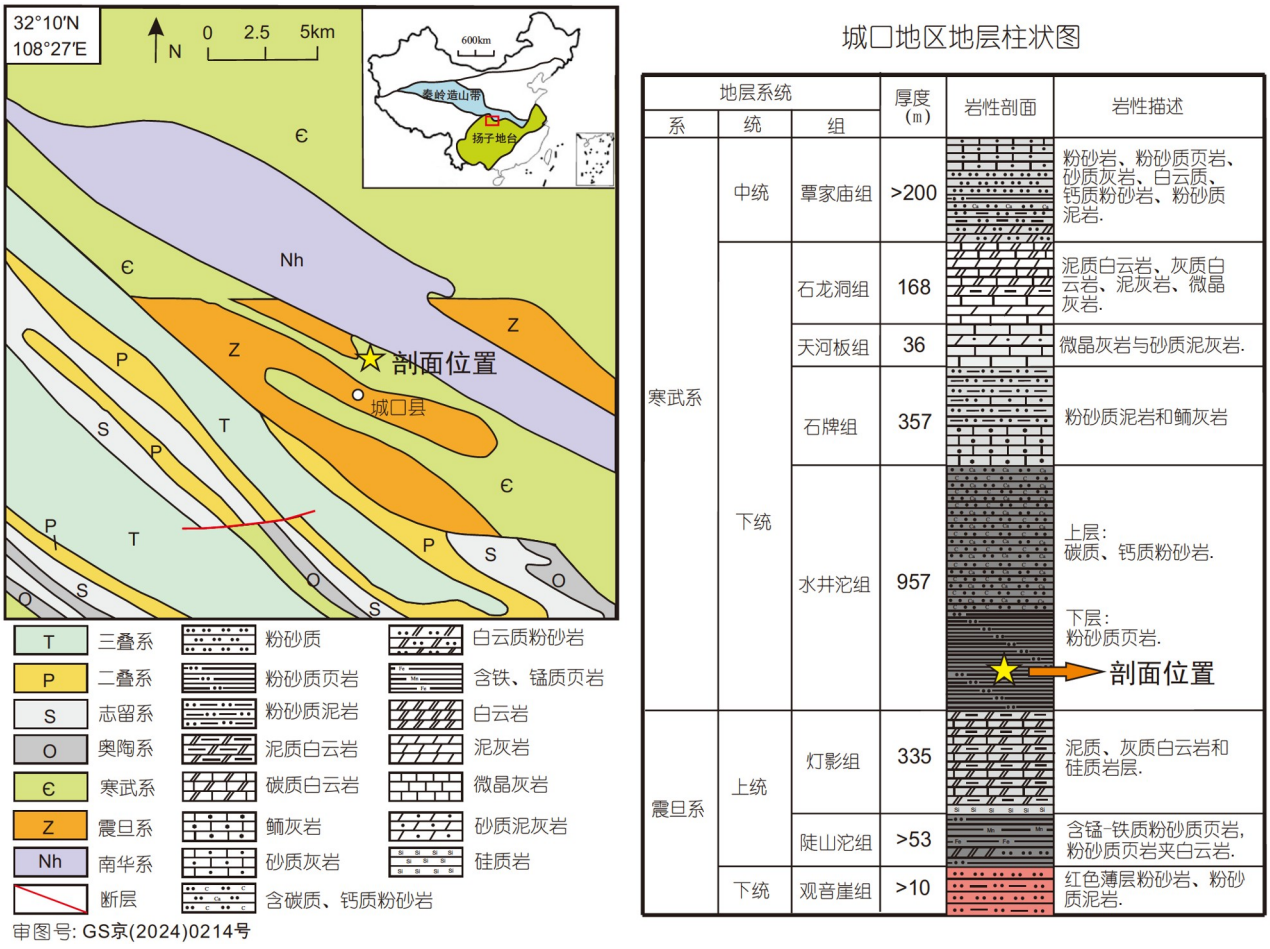


图 1　城口区域地质图及页岩风化剖面位置

据1:100万中国地质图和Wei等(2021)修改

用铁铲去除表层浮土, 向里挖大约5cm后再进行采样. 遵循刻槽法由下至上以10cm为间隔采样, 部分野外观察到明显变化(颜色、结构)的岩层加密到5cm间隔采样. 共采集样品43件, 其中基岩层8件, 过渡层8件, 半风化层16件, 风化层11件, 每个样品采集0.5~1kg, 储存在密封的无菌塑料袋中, 带回实验室分析.

2.2　分析方法

2.2.1　化学成分分析

样品带回实验室后, 首先进行了冷冻干燥, 然后运用玛瑙研钵粉碎至200目(<0.075mm)备用. 总有机碳(TOC)含量采用元素分析仪(NC Technologies ECS4010)测定. 在测试前, 先将其中的无机碳除去, 步骤如下: (1) 称取1g样品移入玻璃烧杯中. (2) 向每个烧杯中加入15mL 4mol L^{-1}的HCl, 60℃下在加热板上反应3h, 使样品中的碳酸盐能够完全溶解. (3) 静置3~4h, 移除上清液; 然后向烧杯中加入去离子水, 静置3~4h, 再移除上清液; 重复此步骤3~5次, 直至上清液pH接近中性为止. (4) 将样品置于60℃烘箱干燥, 之后进行总有机碳含量分析. 对标准样品(甲硫氨酸)的分析表明, TOC的测试准度和精度均优于5%. 样品中总硫(S)使用碳硫分析仪(北京万联达公司CS-902T)选取适量粉末样品进行分析. 通过对标准样品(Alpha Resource: AR4017)的分析表明, S的测试准度和精度也均优于5%.

所有样品消解使用超级微波消解系统(Milestone Ultra-CLAVE), 步骤如下: (1) 称量50mg的样品移入微波消解管中, 加入4mL浓HNO_3(16mol L^{-1})和3mL的HF (29mol L^{-1}), 在室温下放置反应12h, 防止微波消解过程中反应过于剧烈而造成样品损失. (2) 将微波消解管

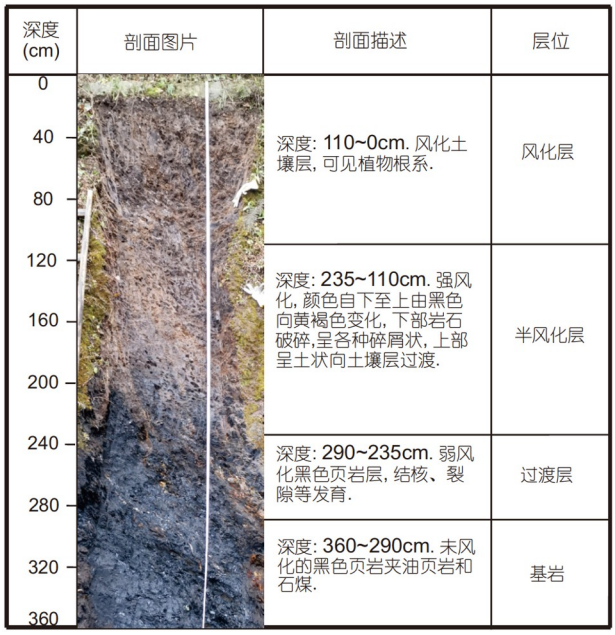


图 2　城口黑色页岩风化剖面及分层描述

移入微波消解系统消解, 向反应罐中加入约400mL超纯水和10mL浓HNO_3, 将反应罐放入微波消解系统反应腔内, 启动消解程序; 微波消解程序总共运行100min, 最高温度240℃, 压强160bar(1bar=10^5Pa), 功率1200W. (3) 待程序运行完成后将消解管取下, 转移溶液样品至30mL的聚四氟乙烯烧杯中, 之后将烧杯转移至加热板在90℃下蒸干. (4) 待样品蒸干后往烧杯中加入3mL的王水(HCl:HNO_3=3:1), 盖紧盖子在120℃下在加热板上继续加热24h. (5) 打开烧杯盖在90℃下继续蒸干, 在蒸至近干时使用2%的HNO_3定容到5mL, 密封、摇匀、静置, 用于化学成分测试.

样品消解后, 使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和发射光谱仪(ICP-OES)分别测定Re、Se和主量元素含量. 样品中Re的浓度使用高分辨率的ICP-MS (Agilent 8800)进行分析. 基于仪器的高灵敏度和基质耐受程度(2‰), Re的浓度通过建立标准曲线直接进行测试. Se的浓度使用ICP-MS(Nexion300D)进行分析, 用2%的HNO_3梯度稀释多元素混合标准品(Perkin Elmer: N9300233), 引入ICP-MS建立校准曲线, 加入铑(Rh)作为内标校正仪器的偏移. 根据标准样品分析, ICP-MS测定Se的准确度优于10%. 主量元素(K、Na、Ca、Mg、Al、Fe、Ti)含量采用ICP-OES(Thermo ICAP7400)进行分析, 相对标准偏差(RSD)小于2%, 本文中主量元素含量以氧化物的形式表示.

本研究样品前处理以及TOC、Re、Se、主量元素测试均在中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室完成, S的测试分析在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成.

2.2.2　逐级提取实验

本研究对2个基岩(CK-345和CK-360)和一个过渡层样品(CK-270)进行了逐级提取分析. 逐级提取程序参考Dellinger等(2021), 步骤如下: (1) 称取0.5g样品移入50mL的离心管中, 向离心管中加入15mL的去离子水, 振荡2~3h, 以浸出游离或者自由态离子; (2) 往离心管中加入15mL 1mol L^{-1}的CH_3COONH_4, 振荡2~3h, 浸出交换态的离子; (3) 往离心管中加入10mL 1mol L^{-1}的HCl, 震荡15~16h, 溶解碳酸盐岩, 部分硫化物矿物或者氧化物在这一步也可能溶解; (4) 往离心管中加入5mL 16mol L^{-1} HNO_3震荡, 然后将样品转移至微波消解管, 使用超级微波消解系统消解(条件如前文), 浸出与有机质和硫化物相关的离子, 少量的硅酸盐矿物也可能会被溶解; (5) 加入5mL 29mol L^{-1} HF和2mL 16mol L^{-1} HNO_3, 使用微波消解系统去消解残留的硅酸盐矿物. 以上每一步浸出完成后, 离心管中的样品在4500转下离心15min, 收集上清液, 然后再加入15mL去离子水, 在4500转下继续离心15min, 收集上清液. 该过程重复三次, 确保能完全移除每个步骤中浸出的离子. 最后, 将每一步收集到的上清液转移至聚四氟乙烯烧杯中在加热板上90℃条件蒸干, 然后溶解于5mL 2%的HNO_3中, 如前方法进行Re和Se含量的测试.

3　结果

3.1　TOC和S

城口页岩风化剖面TOC和S的含量从基岩到风化层逐渐降低(网络版附表S1, http://earthcn.scichina.com). 其中, TOC含量变化范围为1.07%~10.35%, 基岩的TOC含量最高, 为7.64%~10.35%, 平均为8.31%±0.92%(n=8; ±SD, 除另有说明外, 本文中均指±SD); 在过渡层中TOC降低至2.93%~6.34%, 平均为5.06%±1.03%(n=8); 半风化层为1.10%~1.75%, 平均为1.39%±0.20%(n=16); 风化层中的TOC含量最低, 为1.07%~1.63%, 平均仅为1.25%±0.16%(n=11). TOC的含量在

过渡层和半风化层观察到从下至上明显减小的趋势, 在风化层的变化不明显; 风化层最上部20cm的TOC的含量反而增高, 可能是受现代生物有机碳的输入影响.

剖面上S的含量变化范围为0.03%~6.94%, 其中基岩的S含量为4.77%~6.94%, 平均值为6.10%±0.73%; 过渡层中S的含量为0.11%~0.50%, 平均值为0.27%±0.11%. 与TOC在过渡层中的渐变降低不同, S的含量从基岩-过渡层的变化中迅速降低(4.77%→0.50%→0.25%), 之后在过渡层中基本保持稳定. S的含量在半风化层和风化层中S的含量极低, 变化范围为0.03%~0.19%, 平均值为0.06%±0.04%(n=27), 显示S在半风化层和风化层中几乎完全流失.

3.2 Re和Se

风化剖面上Re和Se的含量也从基岩到风化层逐次降低(附表S1). 剖面上Re的含量变化范围为1.90~141.19ng g^{-1}, 其中基岩的Re含量最高, 为93.90~141.19ng g^{-1}, 平均为(118.18±15.90)ng g^{-1}. 基岩中高的Re含量与Re在地壳(平均含量0.5~2ng g^{-1})中主要富集在富有机质沉积岩中的认识一致(Cohen等, 1999; McLennan, 2001; Sun等, 2003; Rooney等, 2010; Cumming等, 2012). 过渡层中Re浓度呈现逐渐减小的趋势, 降至59.65~137.72ng g^{-1}, 平均值为(87.01±24.84) ng g^{-1}, 这与TOC的变化相似, 而与S在进入过渡层后的迅速减小不同. 半风化层的Re含量为1.90~22.14ng g^{-1}, 平均为(8.56±6.35)ng g^{-1}; 风化层的Re含量变化较小, 为2.00~7.60ng g^{-1}, 平均值为(4.48±1.86)ng g^{-1}.

风化剖面上Se的含量为0.84~47.64μg g^{-1}, 其中基岩的Se含量为22.64~43.24μg g^{-1}, 平均值为(27.29±6.79)μg g^{-1}. 基岩中高的Se含量也与前人报道的页岩中富集Se元素一致(地壳平均含量0.05μg g^{-1}; Kulp和Pratt, 2004; Fan等, 2011). 与TOC、S和Re的变化不同, 过渡层中的Se含量比基岩中含量更高, 为22.81~47.64μg g^{-1}, 平均值为(34.31±8.41)μg g^{-1}. 半风化层中Se的含量为5.07~11.34μg g^{-1}, 平均值为(7.95±1.71)μg g^{-1}, 风化层中为0.84~10.03μg g^{-1}, 平均值为(5.39±2.68)μg g^{-1}, 相比基岩和过渡层明显降低.

3.3 主要氧化物

城口页岩风化剖面主量元素的分析结果如附表S1所示. Al_2O_3的含量为7.64%~12.95%, 从基岩(8.31%~9.54%)和过渡层(7.64%~9.00%)至半风化层(9.46%~12.92%)和风化层(9.56%~12.95%)逐步升高. Fe_2O_3含量为1.21%~11.16%, 表现为不规则的振荡变化. CaO含量为0.29%~12.33%, 在基岩、过渡层和半风化层(0.2%~0.68%)基本保持稳定, 风化层中迅速升高, 最高值(12.33%)出现在40~50cm的深度. MgO的含量为0.50%~1.78%, 剖面由下至上逐渐升高. K_2O的含量为1.19%~1.95%, 在剖面上基本保持稳定, 风化层的含量(1.47%~1.94%)略微高于基岩(1.24%~1.64%). TiO_2的含量为0.88%~1.58%, 与K_2O的变化类似, 在风化剖面上基本保持稳定, 风化层的含量(1.13%~1.58%)略微高于基岩(0.97%~1.28%). Na_2O的含量为0.25%~1.38%, 其中基岩(0.34%~1.38%)和半风化层(0.73%~1.30%)中的含量高于过渡层(0.44%~0.93%)和风化层(0.25%~0.78%)中的含量.

3.4 逐级提取Re和Se回收率及分相变化

逐级提取实验的回收率为五步逐级提取的元素总含量与全岩样品消解所测得元素含量的比值. 在本研究中, Re的回收率为83%~94%, Se的回收率为81%~97%. 逐级提取结果表明, Re在本剖面页岩中主要赋存于有机-硫化物相中(表1, 图3), 基岩中(CK-345和CK-360)有机-硫化物相的Re占97%~98%; 过渡层页岩样品(CK-270)有机-硫化物相态的Re含量也达71%, 其部分Re也存在于水溶相(13%)和离子交换相(13%)中. 与基岩相比, 样品CK-270中水溶相和离子交换相偏高的Re含量可能是部分风化形成的可溶ReO_4^-尚未运移淋失的结果. Se在本黑色页岩中也主要赋存于有机-硫化物相中, 占83%~91%, 与前人的结果相似(Kulp和Pratt, 2004; Wen等, 2006; Wen和Carignan, 2011; Fan等, 2011). 与Re略有不同, 无论是过渡层页岩(90%)或是基岩(83%~91%), 有机-硫化物相中Se的比例基本没有发生明显变化(图3).

4 讨论

4.1 化学风化强度

化学风化强度可以通过化学蚀变指数(Chemical Index of Alteration, CIA)和化学风化指数(Chemical Index of Weathering, CIW)等来指示(Nesbitt和Young, 1982; Harnois, 1988). 与CIA相比, CIW计算时去掉了

表 1　城口页岩风化剖面典型页岩样品逐级提取实验分析结果

逐级提取相态	Re含量(ng g^{-1})			Se含量(μg g^{-1})		
	CK-270	CK-345	CK-360	CK-270	CK-345	CK-360
水溶态	7.68	0.06	0.06	0.26	0.43	0.79
可交换态	8.19	0.88	0.64	0.23	0.48	0.49
碳酸盐态	0.91	0.46	0.35	1.61	0.65	1.34
有机-硫化物态	43.34	110.29	75.96	31.82	21.99	16.63
硅酸盐态	1.24	1.41	0.91	1.48	0.58	0.83
逐级提取总含量	61.37	113.09	77.92	35.40	24.13	20.08
全岩酸溶含量	66.44	120.04	93.90	43.81	24.83	23.01
回收率(%)	92	94	83	81	97	87

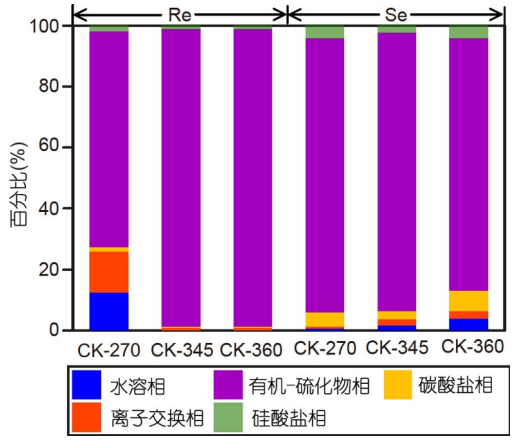


图 3　城口页岩风化剖面典型页岩样品Re和Se在不同相态中的分布

K_2O，排除了成岩作用过程中钾交代作用增加的钾的干扰(Harnois, 1988). 通过A-CN-K(Al_2O_3-CaO*+Na_2O-K_2O)三角图(Nesbitt和Young, 1984)可见，本研究剖面样品点与A-CN边平行(图4)，说明钾交代作用的影响不显著(巫锡勇等, 2016; 段美铃等, 2022). 同时，城口下寒武统页岩风化剖面的CIA和CIW变化趋势一致(图5)，也说明钾交代作用的影响不明显. 本文主要通过CIA值来反映页岩剖面的风化程度变化:

$$\mathrm{CIA}=\left[\mathrm{Al_2O_3}/\left(\mathrm{Al_2O_3}+\mathrm{CaO^*}+\mathrm{Na_2O}+\mathrm{K_2O}\right)\right]\times 100, \quad (1)$$

其中，CaO*表示样品中硅酸盐矿物中的CaO含量，其值根据McLennan(1993)提出的由样品中的CaO/Na_2O摩尔比值来确定: 如果比值>1, CaO*=Na_2O; 若比值<1, 则CaO*=CaO.

CIA值主要反映硅酸盐矿物中碱金属、碱土金属(Ca、Na和K)的风化流失和黏土矿物中Al的富集，值越高表示风化程度越强(Wang等, 2020). 城口页岩风化剖面的CIA值介于66和81之间，由基岩到风化层整体表现为升高的趋势(图5)，指示风化程度逐渐增强. 这在A-CN-K三角图得到进一步证实(图4). 在A-CN-K三角图中，陆源页岩(欧洲页岩: ES; 北美平均页岩: NASC)是典型的大陆上地壳(UCC)风化的产物，UCC指向陆源页岩的方向，代表典型大陆的风化趋势. 本研究的样品主要分布UCC-NASC-ES风化趋势线周围，表明该页岩起源于UCC(巫锡勇等, 2016). 同时，样品从基岩到顶部风化层沿着A-CN轴平行变化，指示CaO和Na_2O含量降低及Al_2O_3含量的升高，表明随着斜长石、方解石等矿物的优先风化分解，促使Ca、Na等元素淋失，而随着风化程度的增强，黏土矿物的形成，出现Al_2O_3的富集(巫锡勇等, 2016; Wei等, 2021; 段美铃等, 2022).

4.2　元素活动性与耦合关系

我们运用质量迁移系数(τ)来评价化学风化过程中元素的活动性(Wei等, 2021; Ogrič等, 2023). 在计算τ时，需要选择化学风化过程中相对稳定的元素为参考，如Zr、Ti和Nb等(Kurtz等, 2000; Jaffe等, 2002; Wei等, 2021). 城口页岩风化剖面中Ti含量基本保持稳定，且上部风化样品的Ti含量略高于底部基岩样品，表明Ti在风化中未发生淋失，因此本文选择Ti作为参考元素. 事实上，τ值是通过母岩、风化岩层中的元素浓度和其中的不活动元素作为参照系进行计算，用以衡量风化过程中元素的流失或富集，因此选择未遭受风化作用影响的母岩样品也十分重要. 本研究中，我们采用成

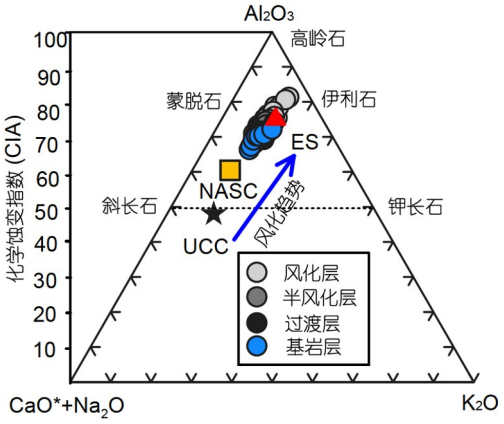


图 4　城口页岩风化剖面样品A-CN-K图解

UCC为上地壳, 数据来自Taylor和McLennan(1995); NASC和ES为北美页岩和欧洲页岩, 数据来自McLennan(1993)

分变异指数ICV值[Index of Compositional Variability, ICV=(Fe_2O_3+K_2O+Na_2O+CaO*+MgO+TiO_2)/Al_2O_3]来判断沉积旋回作用、成土作用对母岩的影响程度(Wang等, 2020). 当ICV>1时, 表明岩石含有黏土矿物少, 为首次沉积, 受后生作用影响较小; 当ICV<1时, 表明岩石中含有较多黏土矿物, 沉积过程中存在再旋回或成土作用的影响(巫锡勇等, 2016; Wang等, 2020). 结果表明, 城口页岩剖面底部基岩的ICV值均大于1, 表明其受后生作用的影响较小, 因此可以代表未风化的母岩(附表S1). 以此为基础, τ的计算公式如下:

$$\tau_{\mathrm{Ti},i}=\frac{C_{i,\mathrm{w}}}{C_{\mathrm{Ti,w}}}\Big/\frac{C_{i,\mathrm{b}}}{C_{\mathrm{Ti,b}}}-1, \tag{2}$$

式中, $C_{i,\ \mathrm{w}}$和$C_{i,\ \mathrm{b}}$分别代表风化岩层和母岩中某一元素(i)的浓度, $C_{\mathrm{Ti},\ \mathrm{w}}$和$C_{\mathrm{Ti},\ \mathrm{b}}$则分别代表风化岩层和母岩中的Ti的浓度. 本文风化岩层包括过渡层、半风化层和风化层, $C_{i,\ \mathrm{b}}$和$C_{\mathrm{Ti},\ \mathrm{b}}$使用的是基岩中元素$i$和Ti的平均浓度. 其中, 当$\tau_{\mathrm{Ti},\ i}$>0时, 表示元素风化过程中相对于基岩中富集, 反之则表示元素i相对亏损, $\tau_{\mathrm{Ti},\ i}$=0表示该元素在风化过程中无变化. 其中, 基岩层中$\tau_{\mathrm{Ti},\ i}$值表示元素i在原始沉积时的富集变化造成的浓度相对于平均浓度的差异, 并不反映风化作用影响下元素的富集或者流失(图5).

结果表明, 城口页岩风化岩层中$\tau_{\mathrm{Ti,\ TOC}}$、$\tau_{\mathrm{Ti,\ S}}$、$\tau_{\mathrm{Ti,\ Re}}$和$\tau_{\mathrm{Ti},\ \mathrm{Se}}$值均小于0, 表明黑色页岩风化过程中TOC、S、Re和Se都发生了流失(附表S1、图5). 与基岩相比, 过渡层下部(300~290cm)的$\tau_{\mathrm{Ti},\ \mathrm{S}}$快速减小, 表明S在该10cm深度严重淋失, 反映黄铁矿等硫化物的快速风化流失. 然而, 在相同深度$\tau_{\mathrm{Ti},\ \mathrm{TOC}}$与基岩相比未发生明显变化, 表明化石有机碳(TOC变化)还未遭受风化作用的影响. 这是由于硫化物矿物的动力学反应速率比化石有机碳更快(Chang和Berner, 1999; Petsch等, 2000), 风化过程中会优先于化石有机碳发生氧化, 因此在风化剖面上硫化物通常存在更深的风化前缘(Petsch等, 2000; Jaffe等, 2002). 城口剖面过渡层中$\tau_{\mathrm{Ti,\ TOC}}$和$\tau_{\mathrm{Ti,\ S}}$的非同步变化进一步表明, 化石有机碳的风化是在硫化物风化基本结束后才开始, 即风化速率更为缓慢(图5). 前人的一些风化剖面研究也报道了S和TOC的这种解耦变化(Petsch等, 2000; Jaffe等, 2002; Wildman, 2004).

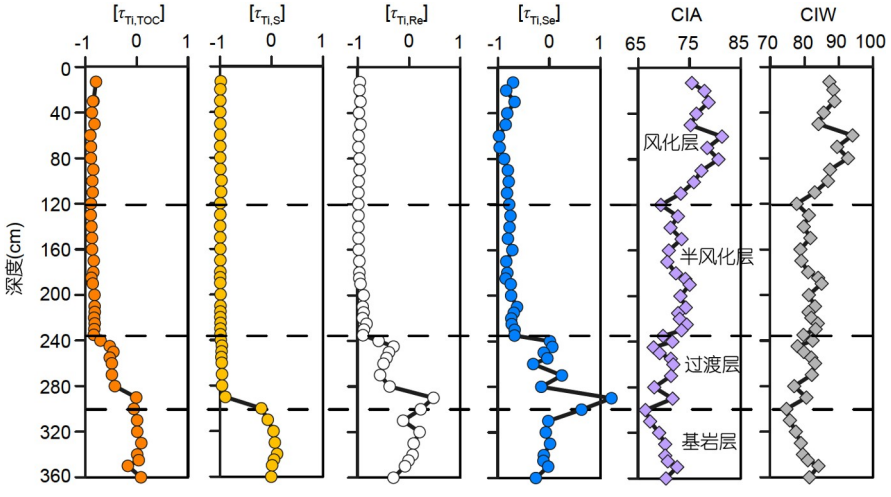


图 5　城口页岩风化剖面元素质量迁移系数(τ)和风化指标(CIA和CIW)随深度变化

城口页岩风化剖面上$\tau_{Ti,\ Re}$和$\tau_{Ti,\ Se}$与$\tau_{Ti,\ TOC}$具有一致的变化趋势, 且与$\tau_{Ti,\ S}$的变化完全解耦(图5). 逐级提取实验表明, Re和Se在页岩中主要存在于有机-硫化物相中, 但这种方法难以判断Re和Se存在于有机相或硫化物相中, 或是两者都有, 因为逐级提取程序中HNO_3同时溶解化石有机碳和硫化物矿物. 这里我们结合剖面上$\tau_{Ti,\ Re}$和$\tau_{Ti,\ Se}$与$\tau_{Ti,\ S}$的解耦变化, 证实Re和Se在页岩中都主要赋存于有机相中, 而与硫化物相无关. 进一步地, $\tau_{Ti,\ Re}$和$\tau_{Ti,\ Se}$与$\tau_{Ti,\ TOC}$同步变化趋势反映风化过程中Re和Se与化石有机碳的耦合流失. 然而, Re和Se与化石有机碳的流失比例并不完全相同. 对于Re, 相比于半风化层和风化层中的$\tau_{Ti,\ TOC}$, 更负的$\tau_{Ti,\ Re}$表明风化过程中更高比例的Re流失(图6). 事实上, Re/OC在半风化层($(5.1\times10^{-7}\pm1.8\times10^{-7})$ g g^{-1})和风化层($(3.2\times10^{-7}\pm0.6\times10^{-7})$g g^{-1})中明显低于基岩($(14.6\times10^{-7}\pm2.2\times10^{-7})$ g g^{-1}), 也表明在风化过程中Re的流失高于化石有机碳(附表S1). 这些结果与在Ohio页岩风化剖面上观察到的结果基本一致: 化石有机碳的最大流失为79%, Re的流失为99%(Jaffe等, 2002). 这一现象出现的原因可能是部分化石有机碳不完全风化. 然而, 风化过程中Re和化石有机碳不同流失比例是否受到有机质类型、成熟度, 以及Re与有机质结合方式(吸附、键合)等的影响, 目前均缺乏研究, 因此本文还很难解释哪些因素造成了这种差异, 有待未来进一步深入探索.

对于Se而言, 一方面, 在城口页岩剖面中$\tau_{Ti,\ Se}$总体高于$\tau_{Ti,\ TOC}$, 表明Se的流失低于化石有机碳. 另一方面, 从过渡层到半风化层, 再到风化层, $\tau_{Ti,\ Se}$和$\tau_{Ti,\ TOC}$的差异逐步减小, 表明随着风化程度的增强, Se和化石有机碳的流失比例逐渐接近(图6). 从元素的地球化学行为可知, 与有机质结合的硒(-II)在弱-中度含氧环境下易被氧化为亚硒酸盐(SeO_3^{2-}、$HSeO_3^-$), 而在强氧化环境则被氧化为硒酸盐(SeO_4^{2-})(Bailey等, 1995; Goh和Lim, 2004; Kulp和Pratt, 2004; Fan等, 2011; Mitchell等, 2012). 硒酸盐是高度可溶性的, 几乎不被吸附(pH=4~9), 而亚硒酸盐在中性-酸性(pH≤7)的环境中容易被Fe、Mn、Al等的氧化物、黏土矿物以及有机物等吸附(Neal和Sposito, 1989; Goh和Lim, 2004; Bruggeman等, 2005). 因此, 剖面上风化形成的亚硒酸被吸附滞留原地没有淋失可以解释Se的流失低于化石有机碳, 而从过渡层到半风化和风化层, 随着风化的增强, 与化石有机碳有关的Se更多地被氧化形成硒酸盐淋失, 使得Se和化石有机碳的流失比例逐渐接近. 同时, 风化层最上部Se的流失呈现减小趋势, 根据野外在这一层位观察到植物根系, 其Se的流失减小可能反映植被吸收造成的Se在风化层上部的轻微富集(Nelson等, 1996; Chatterjee等, 2001; Mazej等, 2006; Winkel等, 2015; Schiavon和Pilon-Smits, 2016).

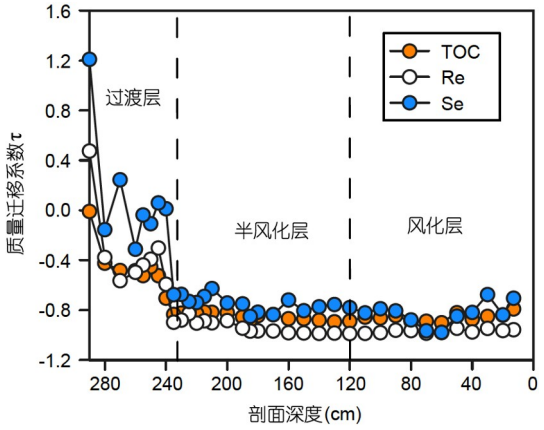


图 6　城口页岩风化剖面TOC、Re和Se质量迁移系数随深度变化对比

4.3　Re和Se变化对化石有机碳风化的指示意义

一般来说, 由于构造活动、滑坡等影响, 沉积岩一旦被剥蚀暴露在地表发生风化, 岩石中的化石有机碳则发生氧化风化. 与此同时, 与化石有机碳紧密相关的Re则被氧化生成可溶的高铼酸根离子(ReO_4^-), 并通过淋滤作用进入河流等水体. 因此, 基于Re与化石有机碳的密切关系以及风化过程中的耦合流失, 先前的研究认为Re可以作为示踪流域化石有机碳风化的指标(Hilton等, 2014; Horan等, 2017), 即通过河流中溶解的Re估算流域化石有机碳的风化速率和释放的CO_2通量(Hilton等, 2014, 2021; Horan等, 2017, 2019; Dellinger等, 2023; Zondervan等, 2023). 城口页岩风化剖面的结果表明, 页岩中Re主要与有机质有关, 且风化过程中与化石有机碳耦合流失, 支持Re作为示踪化石有机碳风化的指标. 当然, 风化过程中Re的流失比例略微高于化石有机碳, 可能导致利用Re估计的化石有机碳的风化速率偏高. 因此在利用河流中Re定量估算流域化石有机碳的风化速率时, 一方面要排除其他来源的Re(如硅酸盐、硫化物矿物、降雨等; Miller等, 2011; Hilton等, 2014), 另一方面也需要限定Re相较于化石有

机碳高出的流失比例. 尽管如此, 基于城口页岩风化剖面的研究, 进一步证实了风化过程中Re和化石有机碳的密切关系, 这有助于提高对这一指标的理解与应用.

与此同时, 城口页岩风化剖面的研究还发现, Se在页岩中也主要与有机质有关, 并且其风化过程中与化石有机碳耦合流失, 指示Se也可能作为示踪化石有机碳风化的潜在指标. 然而, Se的应用还需要解决以下潜在影响: 首先, Se氧化生成的亚硒酸(SeO_3^{2-}、$HSeO_3^-$)容易被氧化物、黏土矿物以及有机物等吸附滞留原地, 导致风化后的部分Se未进入水文系统(Bailey等, 1995; Goh和Lim, 2004; Kulp和Pratt, 2004; Fan等, 2011; Mitchell等, 2012). 其次, 亚硒酸盐(SeO_3^{2-}、$HSeO_3^-$)和硒酸盐(SeO_4^{2-})可被生物通过新陈代谢作用吸收和利用, 参与现代生物圈循环(Nelson等, 1996; Chatterjee等, 2001; Mazej等, 2006), 也将导致部分被氧化的Se不会进入水文网络. 因此, 尽管在城口页岩风化剖面上观察到Se和化石有机碳的耦合流失, 但是利用Se示踪流域化石有机碳风化应当谨慎. 由于部分氧化态Se损失未进入河流等水文网络, 河水Se通量可能潜在地提供流域化石有机碳风化强度的下限. 未来需要聚焦河水中Se的来源、形态以及迁移过程, 开展更多剖面和河流监测结合的研究.

5 结论

本文以位于东亚季风区的重庆城口页岩风化剖面为研究对象, 通过元素分析、逐级提取实验等方法分析和讨论了Re和Se元素在页岩中的物源、风化过程中的活动性及其与化石有机碳风化的关系, 得出以下主要结论:

(1) 在黑色页岩中Re和Se主要赋存于有机相中.

(2) Re和Se在风化过程中主要与化石有机碳耦合流失, 与硫化物矿物没有关系; 风化过程中Re的流失比例略高于化石有机碳, 而Se的流失则低于化石有机碳, 主要受控于元素不同的表生地球化学行为.

(3) 城口页岩风化剖面的研究进一步支持了Re作为示踪化石有机碳风化指标的有效性. 同时, Se也具有示踪化石有机碳风化的潜力. 未来的研究需要厘清河水中Se的来源、形态以及迁移转化过程, 以进一步明确河水Se与流域化石有机碳风化之间的关系.

致谢 样品采集和前处理得到了王平、潘萍萍、吕进和尹晓燕等人的帮助, 实验分析得到邓丽、姜欢等老师的指导, 张飞和贺茂勇研究员对数据讨论提出建议, 责任编委和两位匿名审稿人提出了宝贵的意见和建议, 在此一并表示诚挚的感谢.

参考文献

段美铃, 宋昊, 胡伟, 廖昕. 2022. 川北韩家店组页岩风化过程的矿物学与元素地球化学研究. 地球科学进展, 37: 641–659

古恒, 王剑, 韦恒叶, 付修根. 2022. 四川盆地城口地区下寒武统水井沱组有机质富集控制因素. 沉积学报, https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2022.091

巫锡勇, 凌斯祥, 任勇, 廖昕, 赵思远, 李晓宁. 2016. 渝东北黑色页岩元素迁移特征及化学风化程度. 地球科学, 41: 218–233

张志平, 曾春林, 程礼军. 2016. 城口地区页岩含气特征及影响因素研究. 中国矿业, 25: 222–226

朱瑜, 张帆, 李少荣. 2016. 渝东北下寒武统水井沱组陆棚相黑色页岩沉积演化特征. 地质科学, 51: 961–977

Bailey F C, Knight A W, Ogle R S, Klaine S J. 1995. Effect of sulfate level on selenium uptake by *Ruppia maritima*. Chemosphere, 30: 579–591

Baioumy H M, Eglinton L B, Peucker-Ehrenbrink B. 2011. Rhenium-osmium isotope and platinum group element systematics of marine vs. non-marine organic-rich sediments and coals from Egypt. Chem Geol, 285: 70–81

Bennett W W, Canfield D E. 2020. Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: A review and analysis of data from modern sediments. Earth-Sci Rev, 204: 103175

Bolton E W, Berner R A, Petsch S T. 2006. The weathering of sedimentary organic matter as a control on atmospheric O_2: II. theoretical modeling. Am J Sci, 306: 575–615

Bouchez J, Beyssac O, Galy V, Gaillardet J, France-Lanord C, Maurice L, Moreira-Turcq P. 2010. Oxidation of petrogenic organic carbon in the Amazon floodplain as a source of atmospheric CO_2. Geology, 38: 255–258

Bruggeman C, Maes A, Vancluysen J, Vandemussele P. 2005. Selenite reduction in Boom clay: Effect of FeS_2, clay minerals and dissolved organic matter. Environ Pollut, 137: 209–221

Chang S, Berner R A. 1999. Coal weathering and the geochemical carbon cycle. Geochim Cosmochim Acta, 63: 3301–3310

Chatterjee A, Bhattacharya B, Das R. 2001. Temporal and organ-specific variability of selenium in marine organisms from the eastern coast of India. Adv Environ Res, 5: 167–174

Cohen A S, Coe A L, Bartlett J M, Hawkesworth C J. 1999. Precise Re-Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of

Jurassic seawater. Earth Planet Sci Lett, 167: 159–173

Cumming V M, Selby D, Lillis P G. 2012. Re-Os geochronology of the lacustrine Green River Formation: Insights into direct depositional dating of lacustrine successions, Re-Os systematics and paleocontinental weathering. Earth Planet Sci Lett, 359-360: 194–205

Dai S F, Seredin V V, Ward C R, Hower J C, Xing Y W, Zhang W G, Song W J, Wang P P. 2014. Enrichment of U-Se-Mo-Re-V in coals preserved within marine carbonate successions: Geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China. Miner Depos, 50: 159–186

Dalai T K, Singh S K, Trivedi J R, Krishnaswami S. 2002. Dissolved rhenium in the Yamuna river system and the Ganga in the Himalaya: Role of black shale weathering on the budgets of Re, Os, and U in rivers and CO_2 in the atmosphere. Geochim Cosmochim Acta, 66: 29–43

Dellinger M, Hilton R G, Baronas J J, Torres M A, Burt E I, Clark K E, Galy V, Ccahuana Quispe A J, West A J. 2023. High rates of rock organic carbon oxidation sustained as Andean sediment transits the Amazon foreland-floodplain. Proc Natl Acad Sci USA, 120: e2306343120

Dellinger M, Hilton R G, Nowell G M. 2021. Fractionation of rhenium isotopes in the Mackenzie River basin during oxidative weathering. Earth Planet Sci Lett, 573: 117131

Fan H F, Wen H J, Hu R Z, Zhao H. 2011. Selenium speciation in Lower Cambrian Se-enriched strata in South China and its geological implications. Geochim Cosmochim Acta, 75: 7725–7740

Gerla P J, Sharif M U, Korom S F. 2010. Geochemical processes controlling the spatial distribution of selenium in soil and water, west central South Dakota, USA. Environ Earth Sci, 62: 1551–1560

Goh K H, Lim T T. 2004. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: Effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. Chemosphere, 55: 849–859

Golden J, McMillan M, Downs R T, Hystad G, Goldstein I, Stein H J, Zimmerman A, Sverjensky D A, Armstrong J T, Hazen R M. 2013. Rhenium variations in molybdenite (MoS_2): Evidence for progressive subsurface oxidation. Earth Planet Sci Lett, 366: 1–5

Harnois L. 1988. The CIW index: A new chemical index of weathering. Sediment Geol, 55: 319–322

Hilton R G, Gaillardet J, Calmels D, Birck J L. 2014. Geological respiration of a mountain belt revealed by the trace element rhenium. Earth Planet Sci Lett, 403: 27–36

Hilton R G, Turowski J M, Winnick M, Dellinger M, Schleppi P, Williams K H, Lawrence C R, Maher K, West M, Hayton A. 2021. Concentration-discharge relationships of dissolved rhenium in Alpine catchments reveal its use as a tracer of oxidative weathering. Water Resour Res, 57: e2021WR029844

Hilton R G, West A J. 2020. Mountains, erosion and the carbon cycle. Nat Rev Earth Environ, 1: 284–299

Horan K, Hilton R G, Dellinger M, Tipper E, Galy V, Calmels D, Selby D, Gaillardet J Ô, Ottley C J, Parsons D R, Burton K W. 2019. Carbon dioxide emissions by rock organic carbon oxidation and the net geochemical carbon budget of the Mackenzie River Basin. Am J Sci, 319: 473–499

Horan K, Hilton R G, Selby D, Ottley C J, Gröcke D R, Hicks M, Burton K W. 2017. Mountain glaciation drives rapid oxidation of rock-bound organic carbon. Sci Adv, 3: e1701107

Huang X W, Gao J F, Qi L, Zhou M F. 2015. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite and Re-Os dating of pyrite: The Tianhu hydrothermally remobilized sedimentary Fe deposit, NW China. Ore Geol Rev, 65: 900–916

Jaffe L A, Peucker-Ehrenbrink B, Petsch S T. 2002. Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering. Earth Planet Sci Lett, 198: 339–353

Kulp T R, Pratt L M. 2004. Speciation and weathering of selenium in upper cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA. Geochim Cosmochim Acta, 68: 3687–3701

Kurtz A C, Derry L A, Chadwick O A, Alfano M J. 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. Geology, 28: 683–686

Li J X, Li Z W, Liu S G, Ran B, Ye Y H, Deng B, Sun D. 2018. Kinematics of the Chengkou fault in the South Qinling Orogen, central China. J Struct Geol, 114: 64–75

Liu J J, Yang Z, Yan X J, Ji D P, Yang Y C, Hu L C. 2015. Modes of occurrence of highly-elevated trace elements in superhigh-organic-sulfur coals. Fuel, 156: 190–197

Matamoros-Veloza A, Newton R J, Benning L G. 2011. What controls selenium release during shale weathering? Appl Geochem, 26: S222–S226

Mazej D, Falnoga I, Veber M, Stibilj V. 2006. Determination of selenium species in plant leaves by HPLC-UV-HG-AFS. Talanta, 68: 558–568

McLennan S M. 1993. Weathering and global denudation. J Geol, 101: 295–303

McLennan S M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. Geochem Geophys Geosyst, 2: 1021–24

Miller C A, Peucker-Ehrenbrink B, Walker B D, Marcantonio F. 2011. Re-assessing the surface cycling of molybdenum and rhenium. Geochim Cosmochim Acta, 75: 7146–7179

Mitchell K, Mason P R D, Van Cappellen P, Johnson T M, Gill B C, Owens J D, Diaz J, Ingall E D, Reichart G J, Lyons T W. 2012. Selenium as paleo-oceanographic proxy: A first assessment.

Geochim Cosmochim Acta, 89: 302–317

Morford J L, Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. Geochim Cosmochim Acta, 63: 1735–1750

Neal R H, Sposito G. 1989. Selenate adsorption on alluvial soils. Soil Sci Soc Amer J, 53: 70–74

Nelson D C, Casey W H, Sison J D, Mack E E, Ahmad A, Pollack J S. 1996. Selenium uptake by sulfur-accumulating bacteria. Geochim Cosmochim Acta, 60: 3531–3539

Nesbitt H W, Young G M. 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. Geochim Cosmochim Acta, 48: 1523–1534

Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature, 299: 715–717

Ogrič M, Dellinger M, Grant K E, Galy V, Gu X, Brantley S L, Hilton R G. 2023. Low rates of rock organic carbon oxidation and anthropogenic cycling of rhenium in a slowly denuding landscape. Earth Surf Processes Landf, 48: 1202–1218

Petsch S T, Berner R A, Eglinton T I. 2000. A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. Org Geochem, 31: 475–487

Petsch S T. 2014. Weathering of organic carbon. In: Holland H D, Turekian K K, eds. Treatise on Geochemistry. 217–238

Rooney A D, Selby D, Houzay J P, Renne P R. 2010. Re-Os geochronology of a Mesoproterozoic sedimentary succession, Taoudeni basin, Mauritania: Implications for basin-wide correlations and Re-Os organic-rich sediments systematics. Earth Planet Sci Lett, 289: 486–496

Schiavon M, Pilon-Smits E A H. 2016. The fascinating facets of plant selenium accumulation—Biochemistry, physiology, evolution and ecology. New Phytol, 213: 1582–1596

Selby D, Creaser R A. 2003. Re-Os geochronology of organic rich sediments: An evaluation of organic matter analysis methods. Chem Geol, 200: 225–240

Sun W D, Bennett V C, Eggins S M, Kamenetsky V S, Arculus R J. 2003. Enhanced mantle-to-crust rhenium transfer in undegassed arc magmas. Nature, 422: 294–297

Taylor S R, McLennan S M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. Rev Geophys, 33: 241–265

Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. Chem Geol, 232: 12–32

Tripathy G R., Hannah J L, Stein H J, Geboy N J, Ruppert L F. 2015. Radiometric dating of marine-influenced coal using Re-Os geochronology. Earth Planet Sci Lett, 432: 13–23

Tuttle M L W, Fahy J W, Elliott J G, Grauch R I, Stillings L L. 2014. Contaminants from Cretaceous black shale: I. Natural weathering processes controlling contaminant cycling in Mancos Shale, southwestern United States, with emphasis on salinity and selenium. Appl Geochem, 46: 57–71

Wang P, Du Y S, Yu W C, Algeo T J, Zhou Q, Xu Y, Qi L, Yuan L J, Pan W. 2020. The chemical index of alteration (CIA) as a proxy for climate change during glacial-interglacial transitions in Earth history. Earth-Sci Rev, 201: 103032

Wei W, Ling S X, Wu X Y, Li X N, Liao X. 2021. Investigations on mineralogy and geochemistry of a black shale profile on the northern Yangtze platform, China: Weathering fate of rare earth elements and yttrium (REY) and its implications. Appl Geochem, 126: 104897

Wen H J, Carignan J, Qiu Y Z, Liu S R. 2006. Selenium speciation in kerogen from two Chinese selenium deposits: Environmental implications. Environ Sci Technol, 40: 1126–1132

Wen H J, Carignan J. 2011. Selenium isotopes trace the source and redox processes in the black shale-hosted Se-rich deposits in China. Geochim Cosmochim Acta, 75: 1411–1427

Wildman R A. 2004. The weathering of sedimentary organic matter as a control on atmospheric O_2: I. Analysis of a black shale. Am J Sci, 304: 234–249

Winkel L H E, Johnson C A, Lenz M, Grundl T, Leupin O X, Amini M, Charlet L. 2011. Environmental selenium research: From microscopic processes to global understanding. Environ Sci Technol, 46: 571–579

Winkel L H E, Vriens B, Jones G D, Schneider L S, Pilon-Smits E, Bañuelos G S. 2015. Selenium cycling across soil-plant-atmosphere interfaces: A critical review. Nutrients, 7: 4199–4239

Zeng Z, Chen S, Selby D, Yin X, Wang X. 2014. Rhenium-osmium abundance and isotopic compositions of massive sulfides from modern deep-sea hydrothermal systems: Implications for vent associated ore forming processes. Earth Planet Sci Lett, 396: 223–234

Zondervan J R, Hilton R G, Dellinger M, Clubb F J, Roylands T, Ogrič M. 2023. Rock organic carbon oxidation CO_2 release offsets silicate weathering sink. Nature, 623: 329–333

(责任编委: 谢树成)