

珠江口季节性低氧区柱状沉积物中氧化还原敏感元素的分布及其环境指示意义

罗 仿^{1,2}, 叶 丰^{1,3,4*}, 黄 超⁵, 韦刚健^{1,3},
曾 提^{3,4}, 王志兵¹, 王利伟^{1,2}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 大学, 北京 100049; 3. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广东 广州 511458; 4. 中国科学院 广州地球化学研究所 边缘海与大洋地质重点实验室, 广东 广州 510640; 5. 广东海洋大学 海洋与气象学院, 广东 湛江 524088)

摘 要: 本文基于珠江口季节性低氧区沉积物岩心(WS)中陆源碎屑指标、TOC 含量和氧化还原敏感性元素等环境指标以及年代学的综合分析, 重建了该河口近 2000 a 来水体氧化还原程度的演变历史, 探讨其对气候变化和人类活动的响应机制。结果显示, 珠江口不同类型的氧化还原敏感元素在垂向分布和富集特征上存在差异, 其中 V 主要受有机质吸附控制, 而 Mo 主要通过 Fe、Mn 氧化物结合在沉积物中富集。基于 Fe-Mn-Mo 的共变性作为判断古氧化还原程度的指标, 珠江口水体在过去 2000 a 整体表现为微弱的氧化性减弱或还原性增强的趋势, 而在主要暖期水体的氧化性趋强。进一步研究发现, 近 2000 a 以来持续加强的人类活动促进了陆源营养盐输入的增加, 不断提升了该区域海洋初级生产力, 从而影响水体氧化还原程度的变化。因此, 日益增强的人类活动和气候变化驱动的河口水动力条件的改变, 共同控制着该区域水体溶解氧的长期演变。

关键词: 氧化还原敏感元素; 季节性低氧事件; 珠江口; 人类活动; 沉积记录

中图分类号: P734; P597 文献标志码: A 文章编号: 0379-1726(2022)04-0377-12

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2022.04.001

Distribution of redox sensitive elements in a sediment core from the seasonal low-oxygen zone of the Pearl River Estuary and its paleo-environmental implications

LUO Fang^{1,2}, YE Feng^{1,3,4*}, HUANG Chao⁵, WEI Gangjian^{1,3}, ZENG Ti^{3,4}, WANG Zhibing¹, WANG Liwei^{1,2}

(1. *State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*; 3. *Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 511458, Guangdong, China*; 4. *CAS Key Laboratory of Ocean and Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China*; 5. *College of Ocean and Meteorology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, Guangdong, China*)

Abstract: This study analyzed redox sensitive elements (Fe, Mn, Mo, and V) in a well-dated sediment core (WS) recovered from the seasonal low-oxygen zone of the Pearl River Estuary, South China, in an attempt to infer the evolutionary process of the redox status of the sedimentary environment during the last two millennia and

收稿日期: 2021-04-02; 改回日期: 2021-04-15

项目资助: 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项(GML2019ZD0308)、国家重点研发计划(2016YFA0601204)、广州市科技计划项目(201904010431)、国家自然科学基金项目(41991325, 42073074)和中国科学院青年创新促进会项目(2019346)联合资助。

第一作者简介: 罗仿(1996-), 女, 硕士研究生, 海洋地质专业。E-mail: luofangsysu@163.com

通信作者: 叶丰(1984-), 男, 副研究员, 从事海洋生物地球化学研究。E-mail: yefeng@gig.ac.cn

elucidate its response to anthropogenic activity and natural climate variability. Our results showed that downcore redox sensitive elements Fe, Mn, Mo, and V exhibited distinct distribution patterns, among which the enrichment of V is predominantly controlled by increased terrestrial input, whereas Mo entered sediments by combining with Fe and Mn oxides after removing terrigenous debris inputs. The paleo-redox proxy, based on the authigenic enrichment/depletion of Fe-Mn-Mo, suggested a progressive decrease in sediment oxidation intensity, but an increase in reduction intensity during the last two millennia; however, the oxidized conditions aggravated during three warm periods, that is, the Roman, Medieval, and Current Warm Periods, as indicated by the enrichment of Fe-Mn-Mo coupled with significantly high terrestrial organic carbon content. Increased anthropogenically derived nutrient delivery from the Pearl River Basin during the last two millennia resulted in enhanced primary production, and consequently impacted the redox status in our study region. As a result, anthropogenic activities (e.g., land clearing and agriculture) and climate fluctuations are the primary drivers for the redox variations of the Pearl River Estuary during the last 2000 years.

Key words: redox sensitive elements; seasonal low-oxygen events; the Pearl River Estuary; human activity; sediment records

0 引言

海水中的溶解氧(dissolved oxygen, DO)是当今海洋生物维持生命的基础,其含量变化往往是反映生物生长状况和水体污染程度的一个主要指标。然而,在世界许多河口和近海地区,常常发生季节性底层水体缺氧现象(DO 含量低于 2~3 mg/L)(Breitburg et al., 2018)。相关资料显示,缺氧问题正逐步发展为全球性的海洋生态环境问题,因而备受国内外学术界的关注(Diaz and Rosenberg, 2008)。缺氧事件的发生和发展会破坏河口地区的生态环境平衡,对渔业资源带来不良影响,如海洋生物大量死亡、生物间相互作用改变等。另一方面,由于表层沉积物的氧化还原条件遭到破坏,原有化学元素的生物地球化学循环将发生改变,某些有毒、有害化学物质可能从沉积物中被重新释放进入水体,形成二次污染(Middelburg and Levin, 2009)。

河口海岸带季节性缺氧现象的形成与发展主要受控于生物化学因素和物理因素,即底层有机质(特别是海洋浮游植物)的降解耗氧和水体分层作用对溶解氧垂向交换的限制(Diaz and Rosenberg, 2008; Breitburg et al., 2018)。大量研究表明,近几十年来河口海岸带缺氧现象的不断加剧与人类活动输入过量营养物质导致水体初级生产力的持续增加相关联(Cloern, 2001; Rabalais et al., 2010)。另一方面,水体分层的强弱变化主要与气候因素有关,自然气候变化能通过多种过程机制影响河口海岸带缺氧的形成和发展(Rabalais et al., 2010; 叶丰和黄小平, 2011)。

在人类活动影响较弱的地质历史时期,海洋环境的缺氧事件也时有发生,因此有必要甄别其中自然气候波动和人类活动的影响,厘清二者在河口海岸带缺氧现象的形成和演化中所起到的作用,进而为人类活动的管理和缺氧区的修复提供理论指导。

现有河口海岸带季节性缺氧观测只有几十年的历史,这些有限的记录难以全面展现其演化过程,也不足以准确揭示其形成机制。沿海沉积物通常承载了连续的水体环境变化记录,这些沉积物中各种生物地球化学指标可作为水体氧化还原程度的替代指标,用于重建河口海岸带水体氧化还原水平的演变记录(Gooday et al., 2009)。季节性缺氧的发生能显著改变水体氧化还原电位,进而引起氧化还原敏感元素(redox sensitive elements, RSEs)在底层水-沉积物界面的迁移和再分配。反过来,沉积记录中氧化还原敏感元素的富集程度不同可以反映过去水体氧化还原水平。最近几十年来,利用沉积柱中氧化还原敏感元素(如 Fe、Mn、Mo、V 等)判别水体氧化还原水平变化的研究广泛开展(Lenz et al., 2015; Scholz et al., 2017; Costa et al., 2018)。不过,由于河口海岸带影响因素众多,沉积物中 RSEs 的富集或亏损通常具有多解性,其是否能准确反映水体氧化还原水平变化需要进行细致地分析和甄别。

珠江口及其毗邻海区是我国海岸带陆海相互作用研究的重点区域。20 世纪 80 年代开展的广东省海岸带化学调查最早发现了珠江口底层水体的缺氧现象(广东省海岸带和海涂资源综合调查大队和广东省海岸带和海涂资源综合调查领导小组办公室, 1987)。早期研究认为珠江口水体滞留时间较短,充

氧相对比较容易, 水体缺氧现象并不严重(Yin et al., 2004; 叶丰等, 2013)。随着观测的深入, 最近十多年来陆续有更多的调查发现珠江口近海在夏季存在大面积(高达 1500 km²)的低氧区(<3 mg/L)(Su et al., 2017; Li G et al., 2018; Zhao et al., 2020)。而基于珠江口沉积物岩心重建近百年来富营养化和缺氧事件的研究仅有零星报道。这些研究认为珠江口自 20 世纪 70 年代以来富营养化呈现进一步加剧的趋势, 底层水体缺氧现象时有发生(贾国东等, 2002; Hu et al., 2008; Ye et al., 2012)。整体上, 目前对珠江口季节性低氧区的研究呈逐步深入态势, 但对于近海底层低氧区的形成和演化历史这一关键问题还不清楚。

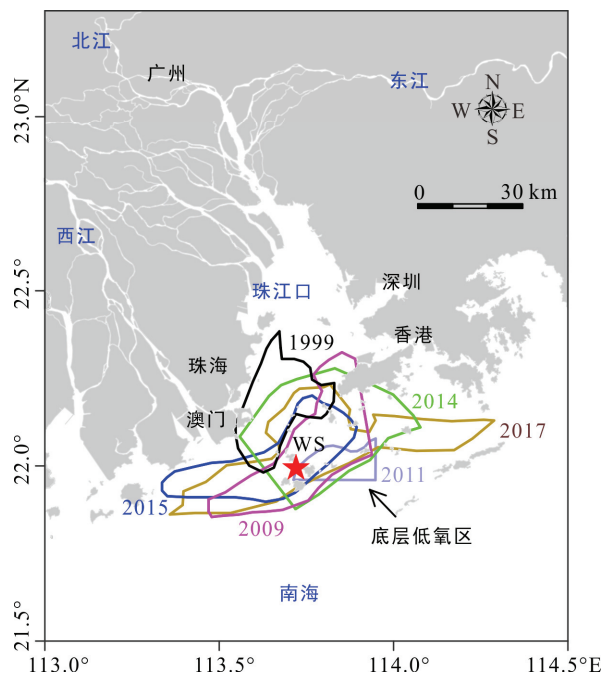
本文通过研究在当前珠江口近海季节性低氧区获取的沉积岩心万山(WS)钻孔中氧化还原敏感元素的分布和富集特征, 重点讨论不同 RSEs 作为低氧状况指标的适用性。在结合年代学分析的基础上, 重建该区域水体氧化还原程度的历史演变过程, 进而探讨其对过去气候环境变化和人类活动的响应。在时间尺度上, 我们主要关注与人类社会比较密切的过去 2000 a。研究结果为准确把握当前珠江口低氧区的形成演化机制提供科学依据, 同时对评估自然气候变化和人类活动对河口海岸带季节性缺氧的贡献具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集与保存

2013 年 7 月中国科学院广州地球化学研究所研究人员租用“新腾龙”号工程船在珠江口及毗邻海区使用海洋地质工程钻采集了多根沉积物钻孔。本次研究选择了位于珠江口近海季节性底层低氧区(<3 mg/L)万山群岛海域的 WS 钻孔(图 1)的样品作为分析测试对象。前期工作显示该海区沉积速率较高, 沉积环境相对稳定, 无明显扰动现象(Ye et al., 2012)。WS 站位水深约 25 m, 钻孔全长 1923 cm, 共分 7 段。现场将沉积岩心样品密封, 运回实验室存放于 4 °C 的冷库保存。

在实验室使用岩心切割机将岩心纵向剖开, 拍照, 并细致描述岩心沉积特征。挑选其中较为完整的生物壳体进行测年, 随后对沉积岩心进行分样处理。其中沉积柱前三段(0~737 cm)按照 1 cm 间隔进行分样, 其余部分按照 2 cm 间隔进行分样。分割后的样品装入聚乙烯密封袋中, 置于 4 °C 条件下保存。



不同颜色线条代表当年季节性低氧区(<3 mg/L)范围(据杨威等, 2011; 叶丰等, 2013; Su et al., 2017; Li G et al., 2018; Zhao et al., 2020)。

图 1 WS 沉积柱位置

Fig.1 Location of the sediment core WS

由于本研究重点探讨与人类活动关系密切的过去 2000 a, 因此我们选择顶部 300 cm 样品进行地球化学分析。

1.2 样品分析与测试

1.2.1 沉积物定年

选取了 11 个层位的完整贝壳样品送往美国 Beta 实验室进行 AMS ¹⁴C 年龄测试。原始数据通过 CALIB 8.1.0 软件转换为日历年龄, 并使用当地碳库年龄进行校正(Delta R=18±37 a)(Stuiver et al., 2020)。针对百年尺度的沉积, 在表层 20 cm 选取了 6 个样品进行 ²¹⁰Pb 计年法定年, 分析测试工作在中国科学院地球环境研究所公共技术服务中心完成。测试前对样品进行研磨处理, 并装入离心管密封, 用 γ 法直接测量其中的核素。分析仪器为美国 ORTEC 高纯锗井型探测器(HPGe, GWL-250-15)。

对于 ²¹⁰Pb 定年数据, 我们采用恒定初始浓度模式(CIC 模式)计算岩心顶部的沉积速率, 公式如下(Appleby and Oldfield, 1992):

$$T = \lambda^{-1} \ln(A_0/A_h)$$

式中: T 为沉积物沉积的年代(a BP); λ 为 ²¹⁰Pb 的衰变常数($\lambda=0.03114 \text{ a}^{-1}$); A_0 为沉积物表层的 ²¹⁰Pb_{ex} 比活度(Bq/kg); A_h 为深度 h 样品的 ²¹⁰Pb_{ex} 比活度(Bq/kg)。

1.2.2 主、微量元素分析

样品的主、微量元素测试工作均在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室完成。

称取 0.5 g 经 900 °C 烧失的样品, 加入 4 g 的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔剂, 置于铂金坩埚混匀后制得熔融玻璃片, 利用日本理学 ZSX 100e 型 X 射线荧光光谱仪进行主量元素分析, 具体流程详见孙萱等(2020), 样品分析精度优于 1%。

样品低温烘干后研磨至 200 目以下, 经 600 °C 烧失后, 精确称量 40 mg 样品至聚四氟乙烯烧杯中, 加入纯化混合酸(1:1 硝酸+1:3 高氯酸+氢氟酸)盖上密封盖经两次保温, 两次蒸干, 两次高压釜加热, 直到样品溶液澄清透明无残留, 再用体积分数 3% 的硝酸稀释定容, 取稀释之后的样品 2 g 移入离心管中, 加入同等质量的 Rh-Re 内标, 摇匀后使用 Thermo iCAP Qc 系列电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermofisher Scientific 公司生产)测试样品微量元素含量, 详细的分析测试流程见刘颖等(1996)。选取国家标准物质 GSD-9、GSD-10、GSD-12 等作为外部标准, 测试相对标准偏差低于 5%。

1.2.3 总有机碳和总氮测定

样品低温烘干后研磨均匀, 称取一定量样品用过量的稀盐酸(1 mol/L)处理去除碳酸盐, 然后用去离子水清洗至中性后烘干研磨。准确称取定量沉积物样品装入锡舟, 再使用 Vario El-Elementar Analyzer III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司生产)测定总有机碳(TOC)和总氮(TN)含量, 其准确度由同时测定

的土壤沉积物国际标准物质 AR4015(美国 Alpha 公司生产)来控制, 二者测定的相对标准偏差分别为 0.02% 和 0.003%。本项工作在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成。

1.2.4 数据处理

海洋沉积物中元素的主要来源包括陆源碎屑、海水化学沉积和生物沉积。只有经过海水化学沉积和生物沉积的元素组分才可以指示水体的氧化还原水平(张明亮等, 2017)。Al 在海洋沉积过程中相对稳定, 通常不参与生物活动, 主要赋存在铝硅酸盐碎屑矿物中, 基本能代表碎屑来源(Lenz et al., 2015; van Helmond et al., 2018)。因此, 利用 RSEs 与 Al 的比值通常可以剔除沉积物中陆源碎屑的贡献, 判断相关元素在海洋环境中的来源和转化过程。

2 结果

2.1 沉积柱的年代框架

WS 沉积柱的沉积年代框架由表层样品的 ^{210}Pb 定年和深部样品的 AMS ^{14}C 定年数据控制点共同确定。表层样品的 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比活度垂直分布曲线见图 2a。对 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比活度与样品深度进行线性拟合, 拟合曲线的相关系数 $R^2=0.96$, 拟合结果良好。利用恒定初始浓度模式计算得到沉积柱表层样品的沉积速率为 0.22 cm/a。而深部样品基于 AMS ^{14}C 定年数据得到校正后日历年龄和深度的关系见图 2b 和表 1。整体上, 该岩心沉积连续, 未发现有沉积间断和扰动情况, 反映研究区沉积环境较为稳定。WS 沉积柱

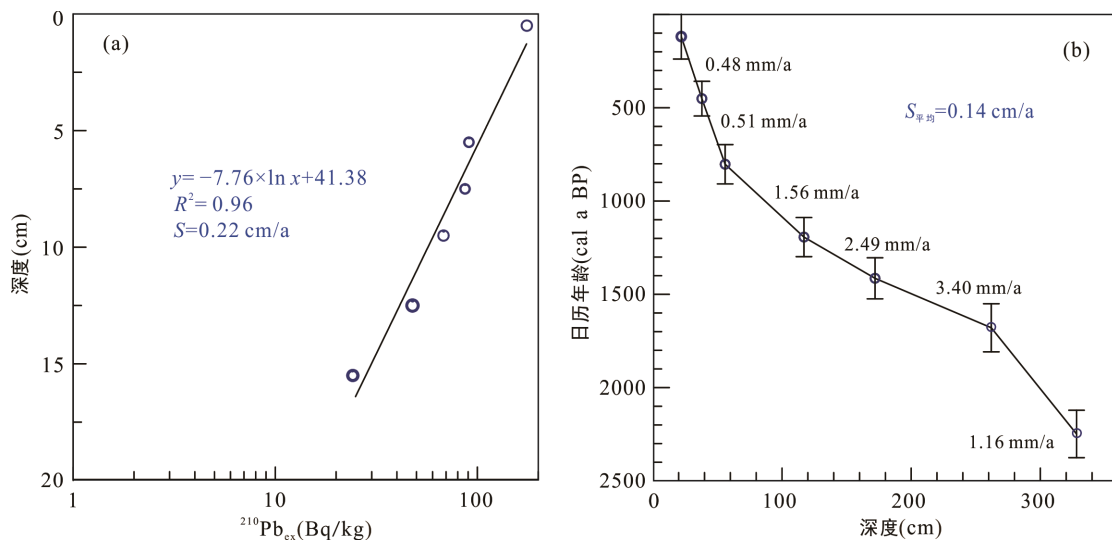


图 2 WS 沉积柱的 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ (a)和 AMS ^{14}C (b)年代结果

Fig.2 Chronology of the sediment core WS (a) vertical distribution of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ (b) the AMS ^{14}C age-depth model

表 1 WS 沉积柱的 AMS ^{14}C 测年结果
Table 1 AMS ^{14}C dating of the sediment core WS

样品号	Beta 编号	深度 (cm)	材料	^{14}C 年龄 (a)	日历年龄 (cal a BP)
WS1-(20-24)	517012	22	贝壳	520±30	120.5±120.5
WS1-(38-39)	517014	38	贝壳	860±30	453±93
WS1-(55-56)	513834	56	贝壳	1280±30	804.5±105.5
WS2-(12-13)	513835	117	贝壳	1670±30	1195±105
WS2-(68-69)	517013	172	贝壳	1890±30	1416±110
WS2-(157-158)	513837	262	贝壳	2120±30	1681±129
WS2-(224-225)	517015	328	贝壳	2610±30	2250±127

深部样品的平均沉积速率为 0.14 cm/a, 这样每 1 cm 样品可提供平均分辨率达到 7 a 的高分辨率海洋沉积记录。相对于本研究区其他沉积岩心, WS 沉积柱的沉积速率低于位于珠江口中部 ZK17 过去 2000 a 的平均沉积速率(0.4±0.63 cm/a), 但与河口下游其他已报道钻孔(HK-UV1、V37 和 HK-UV11)近 2000 a 以来的平均沉积速率(0.13~0.26 cm/a)基本一致(Wu et al., 2017; Chen et al., 2019)。

2.2 沉积柱中 TOC、TN 含量及其比值的变化

WS 沉积柱中 TOC 含量的变化范围为 0.55%~1.10%, 平均 0.75%。TN 含量变化范围为 0.07%~0.13%, 平均 0.09%, 二者的变化趋势非常一致, 共同反映海洋生产力变化和人类活动对本研究区的影响。TOC/TN 值的变化范围为 8.0~14.6, 平均值为 10.5 (表 2)。整体上, TOC 和 TN 含量在过去 2000 a 呈现稳定增加的趋势, 而 TOC/TN 值则波动频繁且呈现不断减小的趋势, 特别是在最近的 1000 a(图 3)。

2.3 沉积柱中地球化学元素的变化

本研究选取了 Fe、Mn、Mo、V 和 Cu、Pb 与水

表 2 WS 沉积柱中不同时期 TOC、TN 含量及其比值的数据统计表

Table 2 TOC and TN concentration statistics and their molar ratio in the sediment core

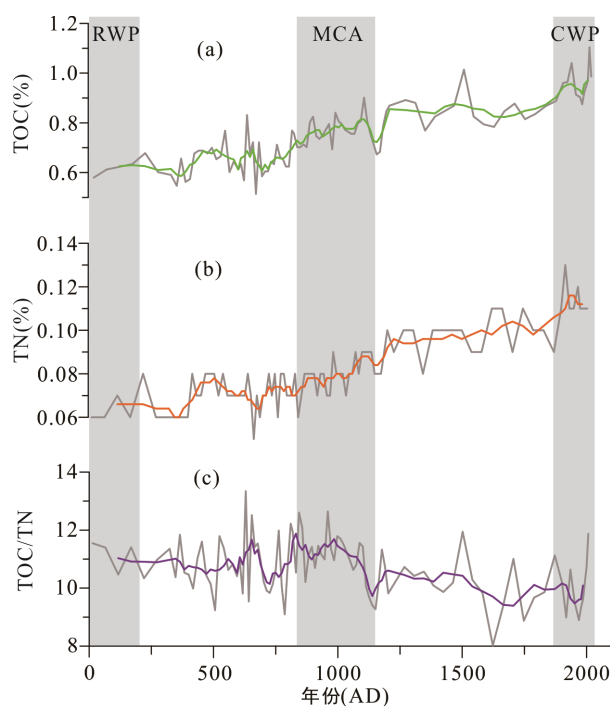
	年代(AD)	TOC(%)	TN(%)	TOC/TN
现代暖期	1850~2013	0.87~1.10 (0.96)	0.11 (0.11)	9.3~11.9 (10.4)
	1200~1850	0.78~1.01 (0.85)	0.09~0.13 (0.11)	8.9~11.1 (9.9)
中世纪暖期	800~1200	0.70~0.90 (0.77)	0.08~0.11 (0.10)	8.0~11.9 (10.1)
	200~800	0.55~0.77 (0.65)	0.08~0.10 (0.08)	9.3~14.6 (10.9)
罗马暖期	0~200	0.58~0.63 (0.61)	0.07 (0.07)	11.3~12.6 (12.0)

注: 括号内数值为平均值。

体氧化还原程度变化或陆源输入密切相关的元素进行分析。WS 沉积柱中这些地球化学元素含量(与 Al 进行了标准处理)随年代变化的数据统计信息见表 3。其中 Fe 和 Mn 元素含量的总体波动趋势较一致, 在过去 2000 a 呈下降的趋势(现代暖期或者表层沉积物除外), 而 Mo/Al 值则维持在相对稳定水平, 但在一些深度三者均出现不同程度的峰值, 特别是其中 Mo 的富集程度最高可达 3 倍以上, 这些深度分别对应着近 2000 a 的主要暖期, 即现代暖期(1850 AD 至今)、中世纪暖期(800~1200 AD)和罗马暖期(在我国也称两汉暖期, 约 200 BC~200 AD)。与上述 3 种元素不同的是, Cu/Al、Pb/Al 和 V/Al 值在 1000 a 以前变化不明显, 在 1000 AD 以后呈现快速升高的趋势。就富集程度而言, Cu/Al 值最高, Pb/Al 值次之, V/Al 值最低。

3 讨论

近 2000 a 以来, 随着人口数量的增加和生产技术的进步, 人类活动对自然环境的影响越来越重要, 很可能掩盖地质载体所记录的自然环境变化信息。



RWP. 罗马暖期; MCA. 中世纪暖期; CWP. 现代暖期。

图 3 WS 沉积柱 TOC(a)、TN(b)含量和 TOC/TN 值(c)随年代变化的曲线图

Fig.3 Evolution processes of TOC (a) and TN (b) contents and TOC/TN ratios (c) of the core WS

表 3 WS 沉积柱中不同时期地球化学元素的数据统计表
Table 3 Statistics of RSEs/Al, Cu/Al, and Pb/Al in the sediment core

	年代(AD)	Fe/Al	Mn/Al	Mo/Al($\times 10^{-4}$)	V/Al($\times 10^{-3}$)	Cu/Al($\times 10^{-4}$)	Pb/Al($\times 10^{-4}$)
现代暖期	1850~2013	0.51~0.80 (0.60)	0.78~1.20 (0.89)	0.16~1.14 (0.42)	1.28~1.50 (1.37)	4.15~7.44 (5.00)	5.09~6.23 (5.69)
	1200~1850	0.50~0.57 (0.51)	0.70~0.80 (0.75)	0.10~0.18 (0.13)	1.21~1.36 (1.26)	3.17~5.05 (3.58)	4.88~5.58 (5.18)
中世纪暖期	800~1200	0.52~0.57 (0.54)	0.73~0.88 (0.78)	0.10~0.27 (0.14)	1.07~1.36 (1.21)	2.70~4.19 (3.25)	4.39~5.45 (4.96)
	200~800	0.55~0.60 (0.57)	0.74~0.89 (0.80)	0.09~0.12 (0.11)	1.08~1.27 (1.19)	2.49~4.17 (2.79)	4.14~4.88 (4.43)
罗马暖期	0~200	0.58~0.59 (0.59)	0.82~0.87 (0.84)	0.10~0.22 (0.13)	1.13~1.19 (1.17)	2.54~3.54 (2.99)	4.29~5.02 (4.61)

注: 括号内数值为平均值。

本文将在探讨研究区过去 2000 a 陆源输入变化和人类活动作用的基础上, 分析其中氧化还原敏感元素作为水体氧化还原程度指标的适用性以及演变规律, 最终阐释珠江口氧化还原条件变化对自然气候变化和人类活动的响应机制。

3.1 近 2000 a 以来人类活动对陆源输入和河口沉积环境的影响

陆源物质是河口海岸带沉积物的主要来源, 而珠江口全新世沉积物主要来源于珠江, 风尘输送的量相对较少(Liu et al., 2010)。海洋沉积物中 Ti 元素含量和 Al/K 值通常能够指示陆源碎屑输入量和沉积物源区的化学风化强度的变化(Hu et al., 2013; Clift et al., 2014)。WS 沉积柱的沉积记录(图 4)显示, Ti 含量和 Al/K 值在过去 2000 a 持续上升, 反映该时期陆源碎屑物质输入不断增加, 源区化学风化强度增强。然而, 基于华南地区湖泊、海洋沉积和历史文献资料等多种古气候指标的重建结果, 研究区

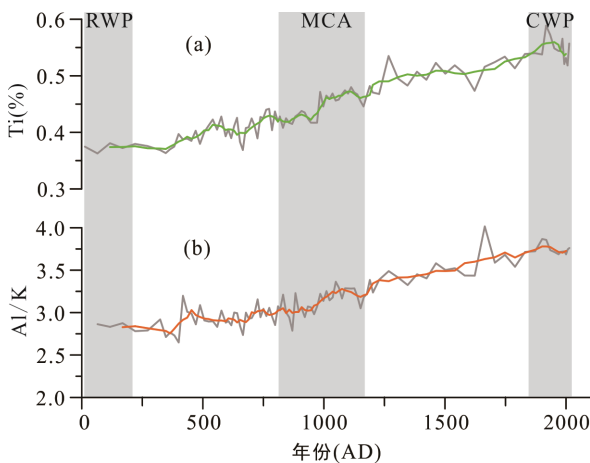


图 4 WS 沉积柱 Ti 含量(a)和 Al/K 值(b)随年代变化的曲线图

Fig.4 Vertical change of Ti (a) and Al/K (b) in WS core

过去 2000 a 温度和降水量呈现整体减弱的变化趋势(Hu et al., 2015; Li J Y et al., 2018)。以上结果表明本研究区陆源输入代用指标与区域气候环境指标变化不同, 说明自然气候变化并非造成该时期陆源输入增加的主要因素。

已有研究指出, 珠江三角洲和粤西近海岩心沉积物中重金属 Cu 和 Pb 含量的变化可指示研究区人类活动的变化(Zong et al., 2010; Huang et al., 2018)。从表 3 可以看出, WS 沉积柱中 Cu/Al 和 Pb/Al 值在近 2000 a 具有相似的变化, 即: 在 1000 AD 以前表现为较为稳定或微弱增加的趋势, 在 1000~2000 AD 表现为逐渐升高的特点, 很可能与珠江流域金属矿产的开采和冶炼活动密切相关, 特别是宋朝以来北方中原地区人口大量进入珠江三角洲地区, 反映了日益增强的人类活动对河口沉积环境变化的影响。WS 沉积柱另一特征是 TOC 和 TN 含量呈现同步增加的变化趋势, 其中 TOC 含量变化与广东近海其他沉积岩心沉积物一致(Wu et al., 2017; Huang et al., 2018; Chen et al., 2019)。不同于珠江口及邻近海区已报道的沉积岩心, WS 沉积柱的 TOC/TN 值在 1000 AD 以后整体表现为递减的趋势, 1000 AD 以前则是波动变化。由于 WS 沉积柱位于珠江口下游海区, 表层水体浊度降低, 而光照和营养盐供给适宜, 促进了海洋浮游植物的繁殖, 使得该海区通常成为珠江口初级生产力的高值区。

河口沉积物中有机质通常来源于陆源输入和海洋自生(海洋初级生产力)有机质两类, 其中 C/N 值可以用于区分陆源和海洋输送(Meyers, 1997; Hu et al., 2006; He et al., 2010)。例如, 一般认为 C/N<8 为典型的海洋有机质来源, 而 C/N>12 为陆源有机质。本文根据沉积物中 TOC/TN 值计算了 WS 沉积柱中

陆源和海源有机碳的比例和绝对含量, 该方法在本研究区得到广泛应用, 其计算公式如下:

$$\frac{\text{TOC}}{\text{TN}} = f_t \times \left(\frac{\text{TOC}}{\text{TN}} \right)_t + f_m \times \left(\frac{\text{TOC}}{\text{TN}} \right)_m \quad (1)$$

$$1 = f_t + f_m \quad (2)$$

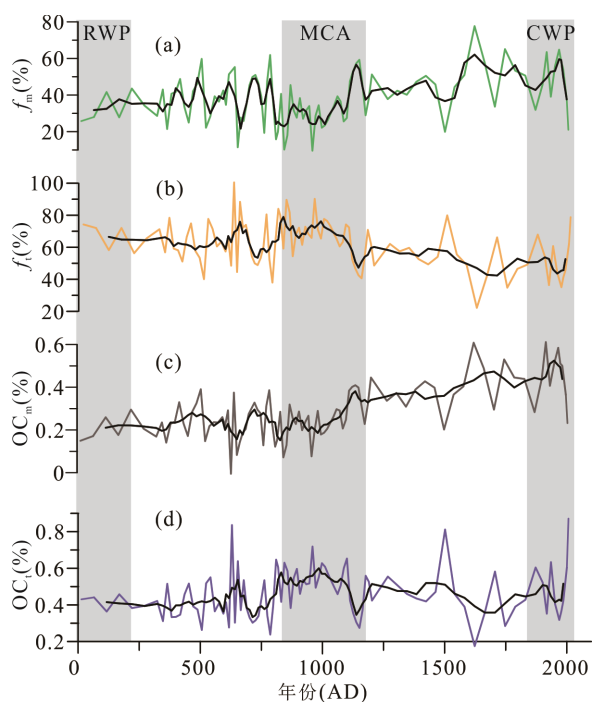
$$\text{OC}_m = \text{TOC} \times f_m \quad (3)$$

$$\text{OC}_t = \text{TOC} \times f_t \quad (4)$$

式中: f_t 和 f_m 分别表示陆源和海源有机碳在 TOC 中的比例; $\left(\frac{\text{TOC}}{\text{TN}} \right)_t$ 和 $\left(\frac{\text{TOC}}{\text{TN}} \right)_m$ 表示陆源和海源 C/N 值; OC_m 和 OC_t 分别为海源和陆源有机碳的绝对含量。

我们选择了本研究区已报道沉积物数据作为端元值, 其中 TOC/TN 的陆源输入端元值选择了 13.3 ± 1.4 (珠江广州河段沉积物), 而海洋端元值选择 6.5 ± 0.1 (南海北部陆架沉积物) (He et al., 2010)。

对沉积物 TOC 来源的定量估算结果表明, 本研究区 TOC 主要来源于陆源输送, 平均贡献约为 61%, 海源输入 (海洋初级生产力) 占据次要地位 (图 5)。不过, f_m 在最近 2000 a 呈明显的增加趋势, 而 f_t 整体下降。在绝对含量方面, OC_m 在 1000 AD 以前较为稳定, 1000 AD 以后整体表现出稳定增加的趋势。我们对



(a)和(b)分别为海源和陆源输入比例; (c)和(d)分别为海源和陆源有机碳的绝对含量。

图 5 WS 沉积柱在过去 2000 a 以来海源与陆源有机碳的演变趋势

Fig.5 Evolution processes of OC_m and OC_t in the sediment core WS

OC_m 与 TN 含量做进一步分析发现, 二者具有显著的正相关关系 ($r=0.825$, $p<0.01$), 而 OC_t 与 TN 含量不存在显著相关关系 ($r=0.061$, $p>0.05$), 二者的差异可能反映研究区过去 2000 a 沉积物 TOC 的增加主要是由于陆源营养盐输入通量增加促进了海洋浮游植物的生长和繁殖, 进而使得 OC_m 升高导致的。已有研究表明, 珠江流域农业活动的扩张加剧了森林的砍伐, 而历史时期的金属冶炼行业同样需要大量的木材作为燃料 (Zong et al., 2010; Huang et al., 2018), 这些人类活动都可能导致珠江流域陆源营养盐向河口输出量的不断增加。

上述对陆源碎屑输入 (化学风化指标)、重金属含量和海源有机碳的研究表明金属矿石开采和农业活动等人类活动已成为影响最近 2000 a 以来 (特别是最近 1000 a) 珠江口沉积环境变化的核心力量。

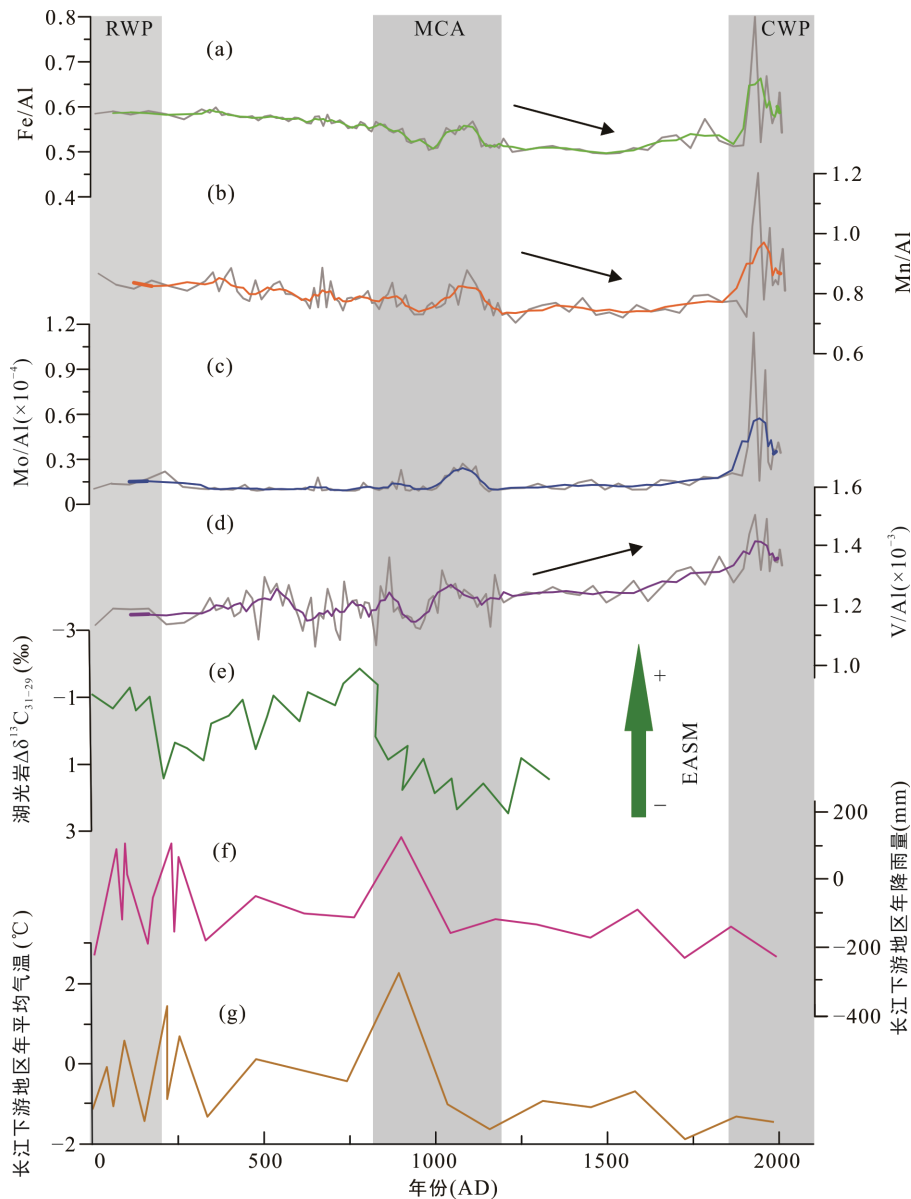
3.2 氧化还原敏感元素沉积记录的控制因素及其环境指示意义

在不同的水体氧化还原条件下, 氧化还原敏感元素的溶解度会发生相应的变化, 最终影响其富集、迁移和沉积状态。在氧化条件下, Fe 和 Mn 容易形成氧化物或氢氧化物而在沉积物中富集; 而在次氧化 (缺氧) 和还原条件下, Fe 和 Mn 可溶解进入间隙水并向表层沉积物-水界面扩散, 构成水体和沉积物的 Fe、Mn 元素循环 (Algeo and Maynard, 2004)。例如, Pakhomova et al. (2007) 对波罗的海的研究表明, 在底层水体缺氧情况下 (DO 含量 $<100 \mu\text{mol/L}$), 沉积物中 Fe、Mn 向水体大量释放, 通量可达 $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; 而在氧化条件下未观测到明显的释放通量。在美国切萨皮克湾, 底层缺氧使得水体中 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 含量显著增加, 即便台风出现在一定程度上缓解了底层低氧状况, 其含量仍高于往年 (Lewis et al., 2007)。与 Fe 和 Mn 不同, Mo 和 V 在氧化条件下分别以钼酸盐和钒酸根离子的形式存在, 很容易吸附在 Fe 或 Mn 氧化物表面而被清扫进入沉积物 (Tribovillard et al., 2006); 而当沉积环境氧化还原电位降低, 被吸附的 Mo 和 V 会随着 Fe、Mn 氧化物的还原而被释放到间隙水中。但在缺氧或硫化条件下, 钼酸盐转变为硫代钼酸盐, 钒酸根离子被还原为氧钒离子, 颗粒态的硫代钼酸盐和易于产生螯合效应的氧钒伴随有机质在沉积物中富集。总的来说, RSEs 在沉积物中的自生富集程度与沉积时的氧化还原状态密切相关, 同时不同元素对氧化还原条件变化的响应存在差异。

在 WS 沉积柱中, Fe/Al 和 Mn/Al 值在过去 2000 a

总体表现为下降趋势, 而 Mo/Al 值维持在稳定水平(主要暖期除外)。需要强调的是, 尽管 RSEs 在沉积柱中的变化趋势存在差异, 但是我们可以识别出较为明显的 3 个富集峰, 并且与过去 2000 a 主要暖期的时间吻合(图 6)。相关性分析表明, Fe/Al、Mn/Al 与 Mo/Al 值具有显著的正相关关系(表 4), 同时 Fe/Al 和 Mn/Al 值高于地壳背景值(Fe/Al=0.4, Mn/Al=0.007)(Hans Wedepohl, 1995), 指示氧化的沉积环境; 另外, Mo/Al 值与 TOC 有显著正相关。以上结果表

明研究区 Mo 主要通过吸附在 Fe、Mn 氧化物表面而被清扫进入沉积物, 以及与有机质发生络合而在沉积物中富集。对沉积柱表层 30 cm 的氧化还原敏感元素参数做进一步的相关性分析, 发现 Fe、Mn 和 Mo、V 具有极显著的正相关关系, 进一步揭示 Mo 和 V 在沉积柱表层的富集是由于 Fe、Mn 氧化物吸附作用而非自生沉积导致的, 也指示氧化的沉积环境。沉积柱中 V 在过去 2000 a 呈稳定增加的趋势, 并且与陆源碎屑和化学风化指标基本一致, 表明本研究区



(a)~(d) RSEs/Al 比值; (e) 湛江湖光岩玛珥湖 C₃₁ 和 C₂₉ 正构烷烃碳同位素组成的差值($\Delta\delta^{13}C_{31-29}$)记录(Jia et al., 2015); (f)、(g) 长江下游地区年降水量和年平均温度沉积记录(Li J Y et al., 2018)。

图 6 WS 沉积柱氧化还原敏感元素与 Al 的比值在过去 2000 a 的变化趋势及其与东亚夏季风(EASM)记录的对比
Fig.6 Evolution processes of RSEs/Al in the sediment core WS and its comparison with different records of changes in the East Asian summer monsoon (EASM)

表 4 WS 沉积柱 RSEs/Al 与其他地球化学指标的相关系数矩阵
Table 4 Correlation matrix of RSEs/Al and other related geochemical proxies

	Fe/Al	Mn/Al	Mo/Al	Cu/Al	Pb/Al	V/Al	TOC	范围(cm)
Fe/Al	-							300
	-							30
Mn/Al	0.790**	-						300
	0.836**	-						30
Mo/Al	0.509**	0.564**	-					300
	0.703**	0.808**	-					30
Cu/Al	0.192**	0.291**	0.715**	-				300
	0.697**	0.761**	0.687**	-				30
Pb/Al	0.040	0.270**	0.572**	0.733**	-			300
	0.528**	0.434*	0.359	0.360	-			30
V/Al	0.190**	0.377**	0.557**	0.703**	0.712**	-		300
	0.728**	0.831**	0.633**	0.704**	0.443*	-		30
TOC	-0.074	0.136	0.496**	0.694**	0.767**	0.612**	-	300
	0.488	0.481	0.309	0.360	0.229	0.423	-	30

注: **表示相关性在 0.01 层面上显著(双尾); *表示相关性在 0.05 层面上显著(双尾)。

V 的分布特征受到陆源输入的强烈影响。同时, 沉积物中 V/Al 与 TOC 含量存在显著的正相关关系(表 4), 反映 V 可能主要通过有机质发生络合而进入沉积物或者受到相同过程的影响。

实际上, 海洋沉积柱中 RSEs 的分布特征主要受 Fe、Mn 氧化物或有机质吸附作用控制, 在其他缺氧海区(如我国长江口-东海和美国墨西哥湾季节性低氧海区)也有报道(Swarzenski et al., 2008; 解兴伟等, 2020)。在这些海区, 由于底层水体缺氧通常出现在特定季节, 而在其他季节溶解氧水平恢复到正常水平, 大部分 RSEs 随着有机质的分解被释放并向上层水体迁移, 从而造成缺氧季节 RSEs 富集的信号被其他信号所掩盖。

不同于微量元素, 河口沉积物中主量元素主要源自于上游沿岸的岩石风化作用和海水, 人类活动的贡献相对较小(彭晓彤等, 2003)。研究表明, 沉积柱中 Fe/Al 和 Mn/Al 值的高低可以反映水体氧化还原条件的变化(Swarzenski et al., 2008; Lenz et al., 2015), 特别是在联合其他 RSEs 指标的基础上。同样, 珠江口 Mn 和 Fe 在水体的分布特征及沉积物-水界面的交换通量受到水体氧化还原条件的强烈影响(Hong et al., 2018)。另外, Fe/Al 和 Mn/Al 值在 WS 沉积柱中的分布特征与陆源碎屑物质和化学风化指标明显不同, 可以排除陆源碎屑输入对 Fe、Mn 分布的影响, 其富集程度主要受控于氧化还原环境的改变(表层成岩作用除外)。根据 WS 沉积柱 Fe、Mn 元

素的变化趋势, 近 2000 a 以来珠江口近海水体的氧化还原程度具有较大波动, 但总体上呈氧化性减弱的趋势, 而还原性增强。值得注意的是, 在过去 2000 a 的主要暖期, 即罗马暖期(在我国也被称两汉暖期)中晚期、中世纪暖期以及现代暖期, 沉积物中 Fe/Al、Mn/Al 和 Mo/Al 值明显升高, 表明以上时期可能发生了水体氧化性增强的事件。

3.3 近 2000 a 珠江口氧化还原程度对气候变化与人类活动的响应

河口海岸带沉积环境变化及其对自然气候变化和人类活动的响应已成为当前国际海洋环境领域关注的热点。珠江口 WS 沉积柱 Fe/Al、Mn/Al 和 Mo/Al 值的沉积记录共同表明, 过去 2000 a 该河口整体呈现轻微的氧化性减弱或还原性增强的趋势, 但在主要暖期氧化性短暂增强, 我们认为这种氧化还原程度的波动主要受到自然气候变化和人类活动的共同制约。

在我国东亚季风区, 全新世暖期的气候特征通常表现为温润多雨, 虽然一方面人类活动对地表环境的影响日益增强, 但另一方面化学风化指数(Al/K 值)在这些暖期的增强趋势似乎也与该时期气候湿润相对应(Clift et al., 2014), 我们推测珠江口在过去 2000 a 几个关键气候时段水体的氧化性增强与气候改变下的季风和降水变化有关: 温暖时期华南地区降水增加, 珠江径流和携带的陆源物质输入增多, 然而由于陆源有机质的抗降解性较强, 生物可利用

性较差, 其对水体溶解氧耗损的贡献相对有限; 富营养盐的陆源物质输入虽然能在一定程度上促进水体初级生产力的增加(也能促进水体的分层), 但由于河口水体滞留时间缩短, 不利于降解耗氧的水生浮游植物的生长与增殖。以上推测也与前文对同一时期沉积物有机碳来源辨识的结果相对应, 即相对温暖时期陆源有机质的贡献明显增加, 而海源有机质有所下降(图 5)。同时, 由于温暖时段研究区东亚夏季风暂时性增强, 海-气界面氧的交换强度增加, 水体滞留时间短, 充氧相对比较容易, 最终导致水体的氧化性增强。

除主要暖期外, 华南地区在过去 2000 a 东亚夏季风逐渐减弱, 温度和降水量减少, 珠江输入的径流随之减少, 珠江口水体盐度与水体滞留时间增加(Zong et al., 2010; Chen et al., 2019); 同时, 由于珠江流域人类活动的影响日益增强, 营养盐输入(主要是氮营养盐)在近 1000 a 不断增加(图 3); 二者将共同促进河口近海初级生产力相对增加, 在夏季水层化作用存在的情况下, 生物碎屑的有效沉降将不断消耗底层水体的溶解氧, 最终调控近海水体的氧化还原程度。以上推论与 WS 沉积柱中海洋有机碳的相对比例和绝对含量在最近 1000 a 稳定增加的结果相对应(图 5)。另外, 现代海洋观测数据显示, 在极端干旱气候条件下, 珠江径流量的突然降低将引发一系列的海洋环境变化, 比如水体滞留时间增加, 海洋藻类大量增殖, 易降解的生物碎屑在沉降至底层水体和沉积物的过程中消耗大量溶解氧, 进而引起季节性底层水体缺氧(叶丰等, 2013)。尽管 RSEs 不能有效指示珠江口季节性的低氧环境, 但在最近十多年该区域夏季季节性低氧程度的加剧可能在一定程度上反映人类活动已成为引起珠江口底层水体缺氧的核心因素, 而在 13 cm(约 1954 年)至表层 Fe-Mn-Mo 元素的降低是否与此有关需要进一步的证实研究。

4 结 论

(1) 在剔除陆源碎屑贡献后, 沉积柱中氧化还原敏感元素 Mo 的富集主要受控于 Fe、Mn 氧化物吸附以及有机质络合作用, 而 V 的富集受到陆源输入的强烈影响, 二者不能单独指示水体氧化还原程度的变化。

(2) 基于沉积物 Fe-Mn-Mo 的共变性作为判断

古氧化还原程度的指标, 过去 2000 a 珠江口水体整体呈现轻微的氧化性减弱或还原性增强的趋势, 但在 3 个主要暖期氧化性短暂增强。

(3) 近 2000 a 日益增强的人类活动加快了陆源营养盐向外输出, 该区域海洋初级生产力不断增加, 进而影响水体氧化还原程度的变化。整体而言, 人类活动和气候变化共同控制着珠江口水体溶解氧的长期演变。

致谢: 感谢广东海洋大学陈法锦教授和另一位匿名审稿专家对本文提出了非常宝贵和细致的修改意见。谨以此文庆祝中国科学院青年创新促进会成立十周年!

参考文献(References):

- 广东省海岸带和海涂资源综合调查大队, 广东省海岸带和海涂资源综合调查领导小组办公室. 1987. 广东省海岸带和海涂资源综合调查报告. 北京: 海洋出版社: 158-184.
- 贾国东, 彭平安, 傅家谟. 2002. 珠江口近百年来富营养化加剧的沉积记录. 第四纪研究, 22(2): 158-165.
- 刘颖, 刘海臣, 李献华. 1996. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素. 地球化学, 25(6): 552-558.
- 彭晓彤, 周怀阳, 翁焕新, 潘建明, 陈光谦. 2003. 珠江口沉积物主元素的组成分布特征及其地化意义. 浙江大学学报(理学版), 30(6): 697-702.
- 孙莹, 宋金明, 于颖, 孙玲玲, 刘瑶. 2020. 熔融制样 XRF 法测定海洋沉积物中 10 种主量元素的条件优化. 海洋环境科学, 39(6): 902-908.
- 解兴伟, 袁华茂, 宋金明, 段丽琴, 梁宪萌, 王启栋, 任成喆, 王越奇. 2020. 东海季节性低氧海区柱状沉积物中氧化还原敏感元素对沉积环境变化的响应. 海洋学报, 42(2): 30-43.
- 杨威, 罗琳, 高永利, 俎婷婷, 周巍, 王东晓. 2011. 1999 年和 2009 年夏季珠江口环境要素的对比与分析. 热带海洋学报, 30(4): 16-23.
- 叶丰, 黄小平. 2011. 气候变化对近岸海域缺氧的影响机制研究进展. 海洋环境科学, 30(1): 148-152.
- 叶丰, 黄小平, 施震, 刘庆霞. 2013. 极端干旱水文年(2011 年)夏季珠江口溶解氧的分布特征及影响因素研究. 环境科学, 34(5): 1707-1714.
- 张明亮, 郭伟, 沈俊, 刘凯, 周炼, 冯庆来, 雷勇. 2017. 古海洋氧化还原地球化学指标研究新进展. 地质科技情报, 36(4): 95-106.
- Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206(3):

- 289–318.
- Appleby P G, Oldfield F. 1992. Application of Lead-210 to sedimentation studies // Ivanovich M, Harmon R S. Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences. Oxford: Clarendon Press: 731–778.
- Breitburg D, Levin L A, Oschlies A, Grégoire M, Chavez F P, Conley D J, Garçon V, Gilbert D, Gutiérrez D, Isensee K, Jacinto G S, Limburg K E, Montes I, Naqvi S W A, Pitcher G C, Rabalais N N, Roman M R, Rose K A, Seibel B A, Telszewski M, Yasuhara M, Zhang J. 2018. Declining oxygen in the global ocean and coastal waters. *Science*, 359(6371), eaam7240.
- Chen H X, Wang J H, Khan N S, Waxi L L, Wu J X, Zhai Y H, Zhang Y B, Horton B P. 2019. Early and late Holocene paleoenvironmental reconstruction of the Pearl River estuary, South China Sea using foraminiferal assemblages and stable carbon isotopes. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 222: 112–125.
- Clift P D, Wan S M, Blusztajn J. 2014. Reconstructing chemical weathering, physical erosion and monsoon intensity since 25 Ma in the northern South China Sea: A review of competing proxies. *Earth-Science Reviews*, 130: 86–102.
- Cloern J E. 2001. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Marine Ecology Progress Series*, 210: 223–253.
- Costa K M, Anderson R F, McManus J F, Winckler G, Middleton J L, Langmuir C H. 2018. Trace element (Mn, Zn, Ni, V) and authigenic uranium (aU) geochemistry reveal sedimentary redox history on the Juan de Fuca Ridge, North Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 236: 79–98.
- Diaz R, Rosenberg R. 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, 321(5891): 926–929.
- Gooday A J, Jorissen F, Levin L A, Middelburg J J, Naqvi S W A, Rabalais N N, Scranton M, Zhang J. 2009. Historical records of coastal eutrophication-induced hypoxia. *Biogeosciences*, 6(8): 1707–1745.
- Hans Wedepohl K. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217–1232.
- He B, Dai M, Huang W, Liu Q, Chen H, Xu L. 2010. Sources and accumulation of organic carbon in the Pearl River Estuary surface sediment as indicated by elemental, stable carbon isotopic, and carbohydrate compositions. *Biogeosciences*, 7(10): 3343–3362.
- Hong Q Q, Cai P H, Geibert W, Cao Z M, Stimac I, Liu L F, Li Q. 2018. Benthic fluxes of metals into the Pearl River Estuary based on $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ disequilibrium: From alkaline earth (Ba) to redox sensitive elements (U, Mn, Fe). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 237: 223–239.
- Hu D K, Clift P D, Böning P, Hannigan R, Hillier S, Blusztajn J, Wan S M, Fuller D Q. 2013. Holocene evolution in weathering and erosion patterns in the Pearl River delta. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(7): 2349–2368.
- Hu J F, Peng P A, Jia G D, Mai B X, Zhang G. 2006. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China. *Marine Chemistry*, 98(2–4): 274–285.
- Hu J F, Zhang G, Li K C, Peng P A, Chivas A R. 2008. Increased eutrophication offshore Hong Kong, China during the past 75 years: Evidence from high-resolution sedimentary records. *Marine Chemistry*, 110(1): 7–17.
- Hu J F, Zhou H D, Peng P A, Yang X Q, Spiro B, Jia G D, Wei G J, Ouyang T P. 2015. Reconstruction of a paleotemperature record from 0.3–3.7 ka for subtropical South China using lacustrine branched GDGTs from Huguangyan Maar. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 435: 167–176.
- Huang C, Zeng T, Ye F, Xie L H, Wang Z B, Wei G J, Lo L, Deng W F, Rao Z G. 2018. Natural and anthropogenic impacts on environmental changes over the past 7500 years based on the multi-proxy study of shelf sediments in the northern South China Sea. *Quaternary Science Reviews*, 197: 35–48.
- Jia G D, Bai Y, Yang X Q, Xie L H, Wei G J, Ouyang T P, Chu G Q, Liu Z H, Peng P A. 2015. Biogeochemical evidence of Holocene East Asian summer and winter monsoon variability from a tropical maar lake in southern China. *Quaternary Science Reviews*, 111: 51–61.
- Lenz C, Jilbert T, Conley D J, Slomp C P. 2015. Hypoxia-driven variations in iron and manganese shuttling in the Baltic Sea over the past 8 kyr. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(10): 3754–3766.
- Lewis B L, Glazer B T, Montbriand P J, Luther III G W, Nuzzio D B, Deering T, Ma S, Theberge S. 2007. Short-term and interannual variability of redox-sensitive chemical parameters in hypoxic/anoxic bottom waters of Chesapeake Bay. *Marine Chemistry*, 105: 296–308.
- Li G, Liu J X, Diao Z H, Jiang X, Li J J, Ke Z X, Shen P P, Ren L J, Huang L M, Tan Y H. 2018. Subsurface low dissolved oxygen occurred at fresh- and saline-water intersection of the Pearl River estuary during the summer period. *Marine Pollution Bulletin*, 126: 585–591.

- Li J Y, Dodson J, Yan H, Wang W M, Innes J B, Zong Y Q, Zhang X J, Xu Q H, Ni J, Lu F Y. 2018. Quantitative Holocene climatic reconstructions for the lower Yangtze region of China. *Climate Dynamics*, 50(3): 1101–1113.
- Liu Z F, Colin C, Li X J, Zhao Y L, Tuo S T, Chen Z, Siringan F P, Liu J T, Huang C Y, You C F, Huang K F. 2010. Clay mineral distribution in surface sediments of the northeastern South China Sea and surrounding fluvial drainage basins: Source and transport. *Marine Geology*, 277(1): 48–60.
- Meyers P A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27(5–6): 213–250.
- Middelburg J J, Levin L A. 2009. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. *Biogeosciences*, 6(7): 1273–1293.
- Pakhomova S V, Hall P O J, Kononets M Y, Rozanov A G, Tengberg A, Vershinin A V. 2007. Fluxes of iron and manganese across the sediment-water interface under various redox conditions. *Marine Chemistry*, 107: 319–331.
- Rabalais N, Diaz R J, Levin L A, Turner R, D G, Zhang J. 2010. Dynamics and distribution of natural and human-caused hypoxia. *Biogeosciences*, 7: 585–619.
- Scholz F, Siebert C, Dale A W, Frank M. 2017. Intense molybdenum accumulation in sediments underneath a nitrogenous water column and implications for the reconstruction of paleo-redox conditions based on molybdenum isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213: 400–417.
- Stuiver M, Reimer P J, Reimer R W. 2020. CALIB 8.1. <http://calib.org/calib>.
- Su J Z, Dai M H, He B Y, Wang L F, Gan J P, Guo X H, Zhao H D, Yu F L. 2017. Tracing the origin of the oxygen-consuming organic matter in the hypoxic zone in a large eutrophic estuary: The lower reach of the Pearl River Estuary, China. *Biogeosciences*, 14(18): 4085–4099.
- Swarzenski P W, Campbell P L, Osterman L E, Poore R Z, Poore. 2008. A 1000-year sediment record of recurring hypoxia off the Mississippi River: The potential role of terrestrially-derived organic matter inputs. *Marine Chemistry*, 109(1–2): 130–142.
- Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232 (1): 12–32.
- van Helmond N A G M, Jilbert T, Slomp C P. 2018. Hypoxia in the Holocene Baltic Sea: Comparing modern versus past intervals using sedimentary trace metals. *Chemical Geology*, 493: 478–490.
- Wu M S, Zong Y Q, Mok K M, Cheung K M, Xiong H X, Huang G Q. 2017. Holocene hydrological and sea surface temperature changes in the northern coast of the South China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 135: 268–280.
- Ye F, Huang X P, Zhang X, Zhang D W, Zeng Y Y, Tian L. 2012. Recent oxygen depletion in the Pearl River Estuary, South China: Geochemical and microfaunal evidence. *Journal of Oceanography*, 68(3): 387–400.
- Yin K D, Lin Z F, Ke Z Y. 2004. Temporal and spatial distribution of dissolved oxygen in the Pearl River Estuary and adjacent coastal waters. *Continental Shelf Research*, 24(16): 1935–1948.
- Zhao Y Y, Liu J, Uthaiyan K, Song X, Xu Y, He B Y, Liu H B, Gan J P, Dai M H. 2020. Dynamics of inorganic carbon and pH in a large subtropical continental shelf system: Interaction between eutrophication, hypoxia, and ocean acidification. *Limnology and Oceanography*, 65(6): 1359–1379.
- Zong Y, Yu F, Huang G, Lloyd J M, Yim W W-S. 2010. Sedimentary evidence of Late Holocene human activity in the Pearl River delta, China. *Earth Surface Processes and Landforms*, 35(9): 1095–1102.