

# 海洋沉积磷的减少与冰期大气 CO<sub>2</sub> 降低的联系\*

翁焕新\*\* 张兴茂 王 颖 陈立红 秦亚超

(浙江大学环境与生物地球化学研究所, 杭州 310027)

吴能友 钟和贤

(国土资源部广州海洋地质调查局, 广州 510760)

**摘要** 从南海北部陆坡沉积物中提取的有关磷的环境与生物地球化学信息显示, 陆源磷对海洋的供应量是基本恒定的, 不同深度磷含量的变化是受气候和环境变化影响的结果. 根据沉积物中磷与碳酸钙、Cd 含量随深度变化的趋势相反, 以及通过化学平衡计算得到的海水中 CO<sub>2</sub> 与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的消长关系, 表明了海洋沉积磷的积累与大气 CO<sub>2</sub> 的变化相关联, 沉积磷的积累量减少和碳酸钙含量增加, 可能是导致冰期大气 CO<sub>2</sub> 浓度降低的一个关键性因素.

**关键词** 沉积磷 碳酸钙 大气 CO<sub>2</sub> 南海北部陆坡 生物地球化学

自从南极的冰芯记录中发现末次冰期大气 CO<sub>2</sub> 的浓度比全新世低 80~100 μg/g 以来<sup>[1]</sup>, 许多研究者从海洋的物理、化学和生物过程中去寻找控制大气 CO<sub>2</sub> 浓度变化的因素, 并取得了一系列重要的研究成果<sup>[2-6]</sup>, 其中关于磷作为一个营养元素对海洋生产力起着重要的限制作用, 从而最终影响到大气 CO<sub>2</sub> 和气候引起了学术界的高度关注<sup>[7,8]</sup>. 然而, 由于目前关于磷的生物地球化学循环对大气 CO<sub>2</sub> 浓度的影响, 主要是通过研究现代过程来推测过去的, 而对地质时期磷与古气候变化相关的纪录, 被揭示得还很少, 因

此, 迄今为止, 有关磷的生物地球化学过程对造成冰期大气 CO<sub>2</sub> 含量水平明显降低所带来的影响, 仍然由于缺少地质证据而没有一个令人满意的结论.

本文通过研究南海北部陆坡沉积柱中磷含量随深度的变化, 及其与碳酸钙、镉(Cd)含量之间的相互关系, 并通过不同结合态磷与海水中 CO<sub>2</sub> 平衡关系的理论计算, 首次从海洋沉积记录中直接提取有关磷的环境地球化学信息, 并从生物地球化学的角度, 讨论了沉积磷的积累与大气 CO<sub>2</sub> 变化的耦合作用关系, 从而为揭示导致末次冰期大气 CO<sub>2</sub> 浓度降低的关键性

2004-05-18 收稿, 2005-03-25 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 49973032, 40172106)

\*\* E-mail: [gswenghx@zju.edu.cn](mailto:gswenghx@zju.edu.cn)

因素提供新的证据。

## 1 样品与分析

本文研究的连续无间断沉积柱样(SZ2), 用美国引进的 BENTHEOS 2450 型大型重力活塞取样器来自中国南海北部陆坡, 水深 2903 m 处, 即北纬  $20^{\circ}29'43.8''$ , 东经  $119^{\circ}07'04.3''$ . 沉积柱全长 7.54 m, 沉积物岩芯色调一致, 为灰色粉砂质黏土。

根据研究区的沉积速率, 本次研究以 3 cm 为间隔分割沉积柱样, 共采得分辨率为百年尺度的分析样品 251 个. 沉积物分析样品在  $40^{\circ}\text{C}$  的恒温箱中烘干, 研细. 称取样品 1.0 g 放于烧杯中, 加入 10 mL 70% 的  $\text{HClO}_4$ , 在  $120^{\circ}\text{C}$  下消化, 直至溶液退色, 浓烈的  $\text{HClO}_4$  气烟出现,  $\text{SiO}_2$  变成白色为止. 冷却后, 用去离子水定容至 250 mL, 然后用分光光度计测定总磷, 最低检出限为 0.01 mg/L. 为了深入了解沉积磷的存在形式, 我们采用连续提取的方法<sup>[9]</sup>, 对沉积物中无机磷的不同结合形态(包括: Ca-P, Al-P, Fe-P)进行了分离. 用重复样品和标准样品 CRMMESS-1 检验分析误差小于 5%.

沉积物中碳酸钙和镁的含量分析, 称取样品 0.25 g, 用 10% 的醋酸溶液 15 mL 溶解碳酸钙,  $100^{\circ}\text{C}$  水浴加热 30 min, 定容至 250 mL, 离心过滤, 然后用原子吸收分光光度法测定钙、镁离子的含量. 沉积物中 Cd 的分析, 称取样品 0.5 g, 在  $120^{\circ}\text{C}$  的红外电热板上用高氯酸硝解, 定容至 250 mL, 经离心和过滤后, 用石墨炉原子吸收分光光度法测定. 为了了解沉积物中有机质丰度的变化, 在沉积柱样的不同深度选取了 17 个样品, 测定了有机碳的含量.

在沉积柱样 150 和 435 cm 处, 由中科院广州地球化学研究所用常规方法测得两个  $\text{C}^{14}$  年龄, 经校正后分别为  $8.34\text{ka}\pm 150$  和  $19.02\text{ka}\pm 300$  a.

## 2 结果与讨论

图 1 显示了南海北部陆坡沉积物中总磷含量在垂直方向上变化的五次多项式拟合曲线, 它反映了沉积磷含量随深度总的变化趋势.

从图 1 中可以看到, 沉积磷的含量变化曲线在 1 m 深度出现拐点, 使南海北部陆坡沉积物中总磷的含量呈现出两种变化趋势. 在 1 m 深度以下, 尽管沉

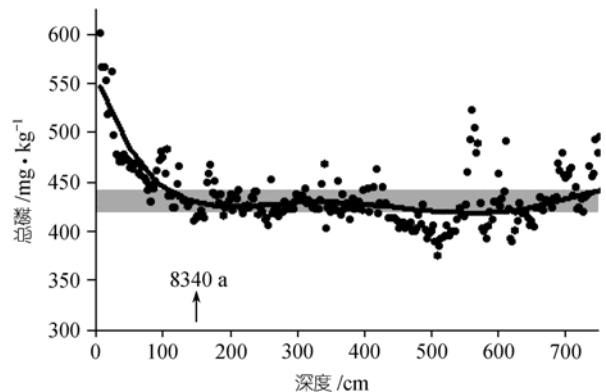


图 1 南海北部陆坡沉积磷含量随深度的变化曲线 (五次拟合)

积磷的含量在不同深度存在较大的变化(最大极差达到 224.33 mg/kg), 但是, 五次多项式拟合曲线随深度变化平缓. 图中的阴影部分表明了有 80% 的样品中, 沉积磷的主要含量变化范围仅在 420~450 mg/kg 之间波动. 已有的研究认为: 在人类发展之前, 大陆风化物是海洋磷最主要的来源<sup>[10]</sup>, 南海沉积磷大约有 70% 来自亚洲南部和附近岛屿提供的陆源物质<sup>[11]</sup>, 南海沉积磷主要含量在如此小的幅度范围内变化, 说明了在没有人造因素影响的自然环境下, 由周围陆源供给海洋的磷, 在数量上总的保持在一个基本恒定的水平. 因此不难理解, 在不同深度的沉积物中, 总磷含量出现偏离主要含量变化曲线的现象, 是由于受气候和环境变化导致磷的生物地球化学过程发生改变而引起的. 图 1 中显示, 在沉积柱 550~600 和 700 cm 的深度附近, 总磷含量明显升高, 而在 500 cm 深度附近, 总磷含量降低, 这与那些深度范围所对应的当时, 因气候变化而造成沉积磷积累环境条件的改变有关.

在 1 m 深度以上, 沉积物中总磷的含量变化曲线呈现出明显增高的趋势. 从自然的因素考虑, 这一方面说明了由于气候的自然转暖, 各种环境条件有利于沉积磷的积累; 另一方面, 沉积磷的含量增高, 可能与沉积物中氧化铁对磷的吸附有关<sup>[12]</sup>, 研究表明, 在 25~28 cm 的深度, 可能是三价铁转变为二价铁的分界面, 在这个深度范围, 沉积物中铁和磷的含量同时骤然下降<sup>[13]</sup>, 这反映了在铁从氧化态转变为还原

态的同时，释放了吸附磷。从人为的因素考虑，不能忽视因人类活动，增加了磷向海洋的排放，表层沉积物中磷积累量的明显增加反映出了这点。沉积物中可溶性铁-磷(Fe-P)的含量随深度的变化，记录了环境地球化学变化的过程(图 2)，从图 2 可以看到，沉积物中 Fe-P 的含量随深度大致呈现出三段不同的变化趋势：在 20 cm 深度以上，Fe-P 含量明显增加，反映人为活动影响不断加强；在 20~40 cm 深度，Fe-P 含量随深度缓慢下降，反映了在氧化界面附近铁对磷的吸附与解吸作用；40 cm 深度以下，Fe-P 含量随深度基本保持不变，反映了还原环境下 Fe-P 的含量水平。因此，南海陆坡近代沉积物中磷含量的增加，是自然过程加上人为因素综合作用的结果。

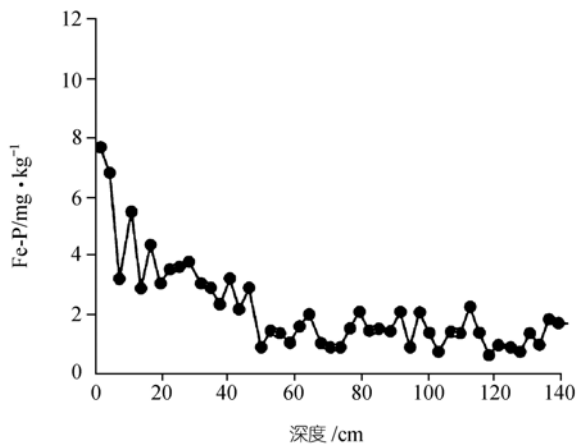


图 2 沉积物中可溶性铁-磷(Fe-P)随深度的变化

前人已对南海沉积柱中氧同位素变化进行了较为深入的研究<sup>[14-16]</sup>，他们通过与氧同位素地层学标准的对比，已确定了 20 万年以来南海氧同位素分期。与此同时，通过对采自南海大量沉积柱样中碳酸钙的分析结果表明<sup>[17,18]</sup>：南海存在两种碳酸盐旋回，在溶跃面以上，碳酸钙含量主要受陆源碎屑沉积物的稀释作用控制，为“大西洋型”；溶跃面以下，碳酸钙含量主要受深海溶解作用控制，为“太平洋型”，即在冰期时含量高，在间冰期时含量低。南海现代碳酸钙溶跃面大约以 2900 m 为界<sup>[16]</sup>，本文研究的沉积柱样采自这个深度附近，根据相邻海区 17940(20°07'N, 117°23'E)沉积柱中氧同位素  $\delta^{18}\text{O}$ <sup>[14,15]</sup>和  $\text{CaCO}_3$ <sup>[19]</sup>，以及 RC26-16(19°53'N, 118°02'E)柱样  $\text{CaCO}_3$ <sup>[20]</sup>的分析结果，并结合 <sup>14</sup>C 年龄，在确定了 SZ2 沉积物柱样氧同位素 1/2 期和 2/3 期分界后，可以看出 SZ2 柱样中碳酸钙的含量变化曲线主要呈现出“太平洋型”的变化特征(图 3)，与南海同类型  $\text{CaCO}_3$  曲线的变化相一致<sup>[18]</sup>，即沉积物中碳酸钙含量在冰期增加，而间冰期减少。从图 3 中可以看到，SZ2 柱样中醋酸溶性镁的含量变化曲线与氧同位素变化曲线呈相反的特征，在氧同位素 2 期，即冰盛期，沉积物中镁的含量明显增高，试验证实，这部分镁主要来源于绿泥石的溶解。已有的研究表明，在冰期时，沉积物中绿泥石的含量是增加的<sup>[21-23]</sup>，这也为本次研究所确定的冰期沉积提供了可靠的佐证。

南海北部陆坡沉积物中碳酸钙与总磷的含量随深度的变化趋势是相反的(图 4)，这表明了冰期时当

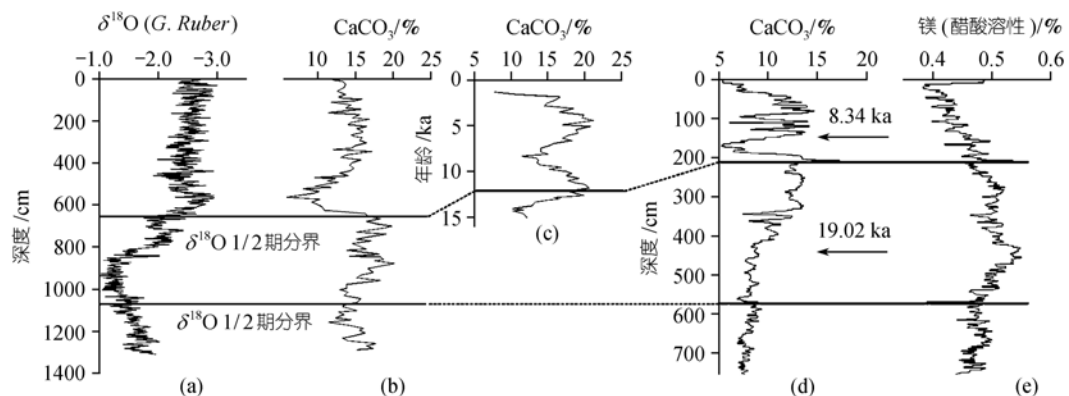


图 3 SZ2 柱碳酸盐曲线与 17940 氧同位素和 RC26-16 碳酸盐曲线的比较

(a), (b) 分别为 17940 柱氧同位素<sup>[14]</sup>和碳酸盐曲线<sup>[24]</sup>；(c) 为 RC26-16 碳酸盐曲线<sup>[20]</sup>；(d), (e) 分别为 SZ2 柱  $\text{CaCO}_3$  和醋酸溶性镁曲线

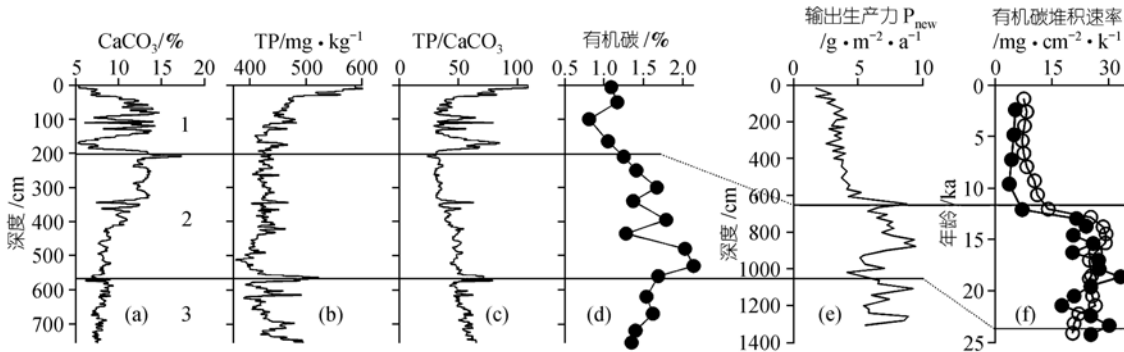


图 4 南海北部陆坡沉积物中总磷与碳酸钙含量随深度的变化

(a)~(d) 均来自SZ2 柱样; (e) 来自 19938 柱样<sup>[15]</sup>; (f) 来自GGC-4, GGC-11 柱样<sup>[25]</sup>; 1~3 分别表示氧同位素 1~3 期

碳酸钙在沉积物中富集时, 磷的积累量是减少的, 而在间冰期当碳酸钙在沉积物中的积累量减少时, 沉积磷却得到了富集. 沉积物中磷与碳酸钙含量的比值可以反映它们的相对富集程度, 图 4(c)中总磷与碳酸钙含量的比值(TP/CaCO<sub>3</sub>)随深度变化曲线与碳酸钙含量变化曲线是完全相对应的, 即当 $\delta^{18}\text{O}$  指示温度偏低时, TP/CaCO<sub>3</sub> 较低, 表明沉积物中CaCO<sub>3</sub> 相对富集; 当 $\delta^{18}\text{O}$  指示温度偏高时, TP/CaCO<sub>3</sub> 较高, 表明沉积磷相对富集.

沉积物中有机碳的含量能够直接反映出, 从海洋表层输出而降落到海底的有机质丰度, 从图 4(d)中可以看到, 在氧同位素 2 期的盛冰期, 沉积物中有机碳含量明显升高, 与Wang等人<sup>[15]</sup>和Thunell等人<sup>[25]</sup>估算的输出生产力 $P_{\text{new}}$ 和南海有机碳堆积速率在冰期增加是一致的(图 4(e), (f))<sup>[15,25]</sup>. 浮游与底栖有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$  差值( $\Delta\delta^{13}\text{C}$ )可以反映表层生产力及有机碳从海洋表层向海底的输送<sup>[26]</sup>, 采自南海SO49-8KL和SO50-37KL柱样中 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 在冰期时较高, 而在间冰期时较低的趋势很明显, 反映了冰期表层古生产力增加<sup>[27]</sup>. 这都进一步说明了, 在冰期沉积物中碳酸钙富集和磷积累量减少, 而当时海洋初级生产力是增加的.

沉积物中磷的结合形态可以反映出磷的来源和磷的存在形式. 南海北部陆坡沉积物中经连续提取的不同结合态磷(Ca-P, Fe-P, Al-P), 约占无机磷的

80%以上, 其中Ca-P在80%~95%之间, 其他沉积柱样中不同结合态沉积磷也具有相同的分析结果(图 5), 这说明了来自陆源的磷, 主要以钙磷酸盐的形式存在于沉积物中. 在风化溶液中, 有相当数量的磷矿物(Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH)粉末以悬浮物, 或钙磷酸盐(Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)以胶体的形式被带入海洋中<sup>[28]</sup>. 由于钙磷酸盐的浓度积很小( $\text{pKsp}_{(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} = 28.7$ ;  $\text{pKsp}_{(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})} = 55.6$ ), 因此, 来自陆源的磷只有很小一部分(大约 5%)可以被海洋生物利用, 其余直接进入海洋沉积物<sup>[29]</sup>.

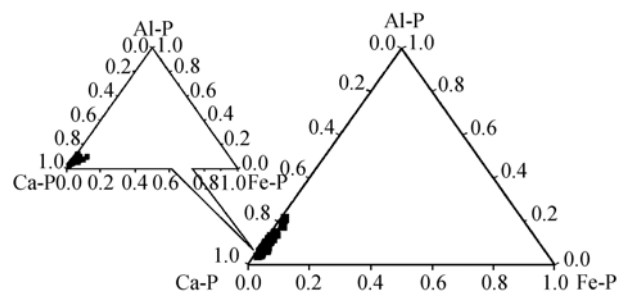
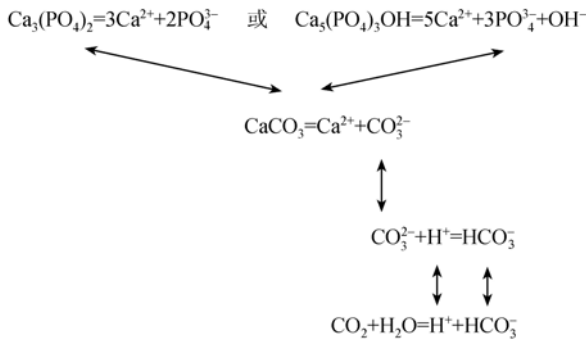


图 5 沉积物中不同结合态磷(Ca-P, Fe-P, Al-P)三角图  
小三角图中的样品采自南海北部陆坡, 北纬 20°13'30.7", 东经 118°40'59.1", 水深 2151 m

研究表明, 在富含CO<sub>2</sub> 的水中, 钙磷酸盐的溶解度可以增加<sup>[28]</sup>. 海水中CO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 和钙磷酸盐之间存在以下反应系列<sup>[28,30]</sup>:



根据上列各反应的浓度积 ( $K_{sp}$ )，推算得到的  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  与  $\text{CO}_2$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  与  $\text{CO}_2$  的化学平衡关系式分别为：

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 10^{-3.89} [\text{CO}_2]^{1.5} \quad (1)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 10^{-4.92} [\text{CO}_2]^{1.67} \quad (2)$$

按以上化学平衡关系式，图 6 给出了海水中  $\text{CO}_2$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  之间的关系曲线，它们说明了当海水中  $\text{CO}_2$  的含量升高，无论是磷矿物碎屑 ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ )，还是钙磷酸盐胶体 ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )，均会有部分磷被释放出来进入海水，从而增加了海水中  $\text{PO}_4^{3-}$  的含量。

二氧化碳在海水中的溶解度与温度成反比<sup>[28]</sup>。因此，在冰期由于水温较低，使海水中含有较多的  $\text{CO}_2$ ，这有利于来自陆源的磷从固相中析出，使海水中  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度增加。Broecker 的计算也表明，末次冰期大洋中  $\text{PO}_4^{3-}$  的含量比全新世时期要高出 40%<sup>[31]</sup>。磷是海洋生物最终的限制性营养物质<sup>[8]</sup>，海水中溶解态磷可以被有机体反复吸收利用，当海水中  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度一旦提高，就会大大刺激海洋初级生产力。这样，一方面海洋植物的光合作用，需要大量地吸收  $\text{CO}_2$ ；另一方面，海水中的  $\text{CO}_3^{2-}$  又被浮游生物转变为碳酸钙壳体，并以生物遗骸的形式被固定在沉积物中，从而使更多的大气  $\text{CO}_2$  溶入海洋，这就导致了大气  $\text{CO}_2$  浓度的降低。在这个生物地球化学过程中，由于钙磷酸盐的溶解度增加，使一部分磷溶入海水而被生物所吸收利用，直接导致了磷的沉积量的减少。尽管被生物消耗，加入到有机体中的磷会随着生物碎屑自表层水向下沉淀，但是在深层水中，因有机质被分解，磷又重新进入海水中；即使已经沉积的钙磷酸盐，也会因为深层  $\text{CO}_2$  含量的增加，使部分磷从沉积物中析出。冰期时冷而密度大的表层水，或咸而密度大的表

层水，促使表层水和深层水的对流循环，上升流可以将磷从深层水中被再次带入表层水，为生物重新利用，而在深层水中得到富集的是不分解的生物遗骸部分 ( $\text{CaCO}_3$ )，则加入了海底沉积物。我们所揭示的南海陆坡沉积柱中总磷的减少与碳酸钙的增加，正是记录了这个生物地球化学过程所产生的最终结果 (图 4)。

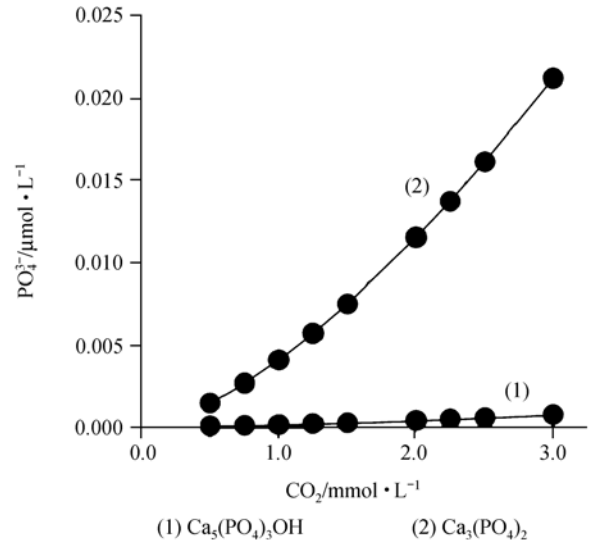


图 6 海水中  $\text{CO}_2$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  之间的正消长关系

南海陆坡SZ2 沉积柱中镉含量随深度的变化，也给出了上述的环境与生物地球化学信息。前人的研究已经表明<sup>[32,33]</sup>，海水中镉和磷的含量存在显著的正相关关系，它们在海中的垂直分布也非常相似<sup>[34]</sup>，而本次研究则显示，海洋沉积物中镉和磷的含量呈现出相反的变化趋势 (图 7)，在SZ2 沉积柱样的 251 个样品中，镉和磷含量之间的相关系数  $R = -0.614$  ( $P = 0.001$ )，说明两者间存在着极显著的负相关关系。在海水中，大约 90% 的镉以溶解态的形式存在<sup>[35]</sup>，它的含量具有明显的季节性变化，冬季和春季较高，夏季和秋季比较低，Schneider 等认为<sup>[36]</sup>，镉含量的这种季节性变化不是由盐度的变化而造成的，而是受海洋生物循环的控制，生物颗粒是从海水表面去除溶解态镉的主要载体。因此，冰期时沉积物中镉积累量的增加而磷积累量的减少，既反映了当时海洋生物量是丰富的，沉积物中有机碳与镉含量之间存在的显

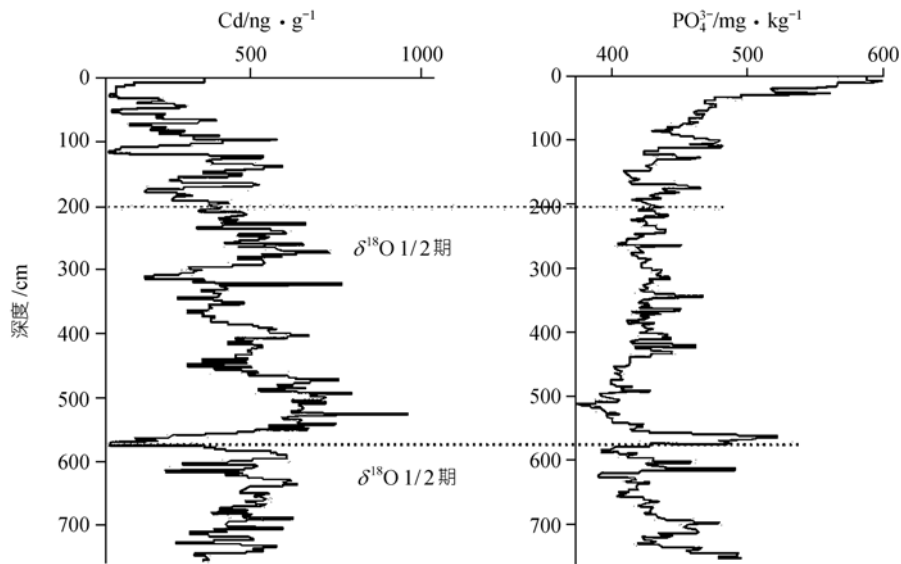


图 7 SZ2 中镉和磷含量随深度的变化

著相关性直接证明了这点(相关系数  $R = 0.709$ ,  $p = 0.01$ ); 也表明了当时海洋中含有较为充足的生物可利用态磷, 从而导致磷的沉积量减少.

南海生源沉积以碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )为主, 蛋白石为次, 沉积物中碳酸钙主要来自浮游生物壳体, 浮游有孔虫的丰度与 $\text{CaCO}_3\%$ 基本平行<sup>[17]</sup>; Winn等人将南海北部SO50-37KL柱样的输出生产力 $P_{\text{new}}$ 与极地冰芯中大气 $\text{CO}_2$ 浓度的纪录进行了对比<sup>[27]</sup>, 结果表明两者之间具有相当好的一致性, 冰期 $P_{\text{new}}$ 增加, 而大气 $\text{CO}_2$ 浓度降低, 这进一步说明了冰期时, 海水中 $\text{PO}_4^{3-}$ 浓度增加, 促进了浮游生物大量繁殖, 从而使海洋生产力提高, 最终导致对大气 $\text{CO}_2$ 浓度产生一定的控制作用.

在间冰期, 陆源磷按正常沉积作用被积累在沉积物中, 因此, 生源碳酸钙不仅因为受磷营养物质供应量的限制, 在产额量上较冰期时有所降低, 而且又因为海平面上升, 原来给定海底位置下降到溶跃面以下的深度, 使碳酸钙受深海溶解作用控制, 这时, 沉积物中磷含量增加而碳酸钙含量降低, 这个过程的结果导致了, 海洋不仅不会象在冰期时因海洋 $\text{CO}_3^{2-}$ 增多, 使大气 $\text{CO}_2$ 减少, 而是由于海水中 $\text{CO}_3^{2-}$ 减少, 使大气 $\text{CO}_2$ 增多.

Levin<sup>[37]</sup>对赤道太平洋 250 万年来的沉积纪录中,

总磷含量在垂直方向上的变化与氧同位素( $\delta^{18}\text{O}$ )的变化进行比较, 同样显示了沉积磷在冰期的积累速率较低, 而在间冰期有较高积累速率的结果. 这说明了我们的研究所揭示的现象, 在更大的空间尺度和更长的时间跨度里普遍存在.

### 3 结论

南海周围陆源磷对海洋的供应量是基本恒定的, 磷含量在不同深度沉积物中的变化, 是受气候和环境变化影响的结果.

南海北部陆坡沉积柱中总磷与碳酸钙的含量随深度变化的趋势是相反的, 它记录了冰期/间冰期沉积磷的积累与大气 $\text{CO}_2$ 变化的耦合关系. 冰期时, 由于海洋表层温度降低, 可以增加海水中 $\text{CO}_2$ 的含量, 这使得进入海洋的陆源风化物中钙磷酸盐( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  或  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )的溶解度增加, 导致海水中 $\text{PO}_4^{3-}$ 的含量增高, 从而大大刺激了海洋生产力. 这时, 一方面, 海洋植物的光合作用需要大量的 $\text{CO}_2$ ; 另一方面, 浮游生物需要大量的 $\text{CO}_3^{2-}$ 构建壳体, 并以 $\text{CaCO}_3$ 的形式积累在沉积物中, 在这个生物地球化学作用过程的双重作用下, 促使更多的 $\text{CO}_2$ 溶入海洋, 最终导致大气中 $\text{CO}_2$ 的含量减少. 间冰期时, 磷在沉积物中正常积累, 海水中 $\text{PO}_4^{3-}$ 含量与冰期时相

比要低, 使海洋生物量降低和沉积物中碳酸钙的积累量减少, 这导致海洋对 CO<sub>2</sub> 的吸收比冰期时明显减少, 从而使大气 CO<sub>2</sub> 的含量得到回升。

因此, 海洋沉积磷的积累与大气圈 CO<sub>2</sub> 的变化相关联。根据我们在南海北部陆坡沉积物中所揭示的磷含量减少与碳酸钙含量增加的纪录, 以及海水中 CO<sub>2</sub> 与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 之间的相互作用关系, 沉积磷积累量的减少和碳酸钙积累量的增加, 可能是引起冰期大气圈 CO<sub>2</sub> 降低的一个关键性原因。

### 参 考 文 献

- Barnola J M, Raynaud E, Korolkevich Y S, et al. Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, 1987, 329: 408~414[DOI]
- Coale K H, Johnson K S, Fitzwater S E, et al. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 1996, 379: 621~623[DOI]
- Martin J H. Glacial interglacial CO<sub>2</sub> change; the iron hypothesis. *Paleoceanography*, 1990, 5: 1~13
- Watson A J, Bakker D C E, Ridgwell A J, et al. Effect of iron supply on southern ocean CO<sub>2</sub> uptake and implications for glacial atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, 2000, 407: 730~733[DOI]
- Lefever N, Watson A J. Modelling the geochemical cycle of iron in the oceans and its impact on atmospheric carbon dioxide concentrations. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 1999, 13: 727~736[DOI]
- Morales M A, Rahmstorf S. Did Antarctic sea-ice expansion cause glacial CO<sub>2</sub> decline? *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(1): 13240~13246
- Holland H D. The phosphorus-oxygen connection. 1994 Ocean Sciences Meeting
- Tyrrell T. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature*, 1999, 400: 525~531[DOI]
- Huanxin W, Presley B J, Armstrong D. Distribution of sedimentary phosphorus in Gulf of Mexico estuaries. *Marine Environmental Research*, 1994, 37(4): 375~392[DOI]
- Froelich D N. The marine phosphorus cycle. *American Journal of Science*, 1982, 282: 474~511
- Milliman J D, Meade R H. World-wide delivery of river sediment to the ocean. *Jour Geology*, 1983, 91(1): 1~21
- Feel R A, Trefry J H, Lebon G T, et al. The relationship between P/Fe and V/Fe ratios in hydrothermal precipitates and dissolved phosphate in seawater. *Geophysical Research Letters*, 1998, 25(13): 2253~2256[DOI]
- 翁焕新, 张兴茂, 吴能友, 等. 海洋沉积物中铁-磷积累的环境地球化学过程. *科学通报*, 2004, 49(9): 898~904
- Pflaumann U, Jian Z. Modern distribution patterns of planktonic foraminifera in the South China Sea and western Pacific: a new transfer technique to estimate regional sea-surface temperatures. *Marine Geology*, 1999, 156: 41~83[DOI]
- Wang L, Sarnthein M, Erlenkeuser H, et al. East Asian monsoon climate during the Late Pleistocene: high-resolution sediment records from the South China Sea. *Marine geology*, 1999, 156: 245~284[DOI]
- 王律江, 等. 南海北部晚第四纪同位素地层学及沉积历史. 南海晚第四纪古海洋学研究. 青岛: 青岛海洋大学出版社, 1992. 11~22
- 卞云华, 等. 南海北部晚第四纪浮游有孔虫的溶解作用旋回. 南海晚第四纪古海洋学研究. 青岛: 青岛海洋大学出版社, 1992. 261~273
- 钱建兴. 晚第四纪以来南海古海洋学研究. 北京: 科学出版社, 1999. 68~70
- Sarnthein M, Pflaumann U, Wang P X, et al. Preliminary report on Sonne-95 Cruise "Monitor Monsoon" to the South China Sea. Reports, Geol-Palaeont. Inst Univ Kiel, 1994, 68: 125
- 魏国彦, 等. 南海东北部末期——全新世古海洋学. 海洋地质和第四纪地质, 1999, 23: 341~353
- Thamban M, Rao V P, Schneider. Reconstruction of late Quaternary monsoon oscillations based on clay mineral proxies using sediment cores from the western margin of India. *Marine Geology*, 2002, 186: 527~539[DOI]
- Patricia VANDERAVEROET. Miocene to Pleistocene clay mineral sedimentation on the New Jersey shelf. *Oceanologica Acta*, 2000, 23, 1: 25~36
- Colin C, Turpin L, Bertaux J, et al. Erosional history of the Himalayan and Burman ranges during the last two glacial-interglacial cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 171: 647~660[DOI]
- Jian Zhi-min, Wang Lv-jiang, Fienast Markus, et al. Benthic foraminiferal paleoceanography of the South China Sea over the last 40 000 years. *Marine Geology*, 1999, 156: 159~186[DOI]
- Thunell R C, Miao Q, Calvert S E, et al. Glacial-Holocene biogenic sedimentation patterns in the South China Sea: Productivity variations and surface water pCO<sub>2</sub>. *Paleoceanography*, 1992, 7: 143~162
- Sarnthein M, Winn K. Reconstruction of low and middle latitude export productivity, 30,000 years B. P. to present: implication for control of global carbon reservoirs. In: Schlesinger M E, eds. *Climate-Ocean Interaction*, Kluwer Academic, 1990, 319~342
- Winn K, Zheng L, Erlenkeuser H. Oxygen/carbon isotopes and paleo-productivity in the South China Sea during the past 110,000 year. In: Jin X, Kudrass, H R, Pautot G, eds. *Marine Geology and Geophysics of the South China Sea*. Beijing: China Ocean Press, 1992. 154~166
- 赵其渊. 海洋地球化学. 北京: 地质出版社, 1989. 14~15, 188~192
- McElroy M B. Marine biological controls on atmospheric CO<sub>2</sub> and climate. *Nature*, 1983, 302: 329~329 [DOI]
- Schulz H D, Zabel M. *Marine geochemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 289~292
- Broecker W S. Glacial to interglacial changes in ocean chemistry. *Prog Oceanog*, 1982, 11: 151~197[DOI]
- Hinojosa F D, Zamora J V M, Zavala J A S, et al. Cadmium enrichment in the Gulf of California. *Marine Chemistry*, 2001, 75: 109~122[DOI]
- McIntyre K, Ravelo A C, Delaney M L, et al. Ground truthing the Cd/Ca-carbon isotope relationship in foraminifera of the Greenland-Iceland-Norwegian Seas. *Marine Geology*, 1997, 140: 61~73[DOI]
- Frew R D, Hunter K A. Cadmium-phosphorus cycling at the subtropical convergence south of New Zealand. *Marine Chemistry*, 1995, 51: 223~237[DOI]
- Hall R, Hydes D J, Statham P J, et al. Dissolved and particulate trace metals in a Scottish Sea Loch: an example of pristine environment? *Marine Pollution Bulletin*, 1996, 32(12): 846~854[DOI]
- Schneider B, Pohl C. Time series for dissolved cadmium at a coastal station in the Western Baltic Sea. *Journal of Marine System*, 1996, 9: 159~170 [DOI]
- Levin A L. Glacial/interglacial variation in phosphorus accumulation rates in equatorial Pacific sediments. 1994 Ocean Sciences Meeting