

南海沉积物沉积有机态 Fe 与 Fe 限制的分析

卢东伟^{1,3}, 陈绍勇², 龙爱民¹, 党爱翠^{1,3}, 程远月¹

(1. 中国科学院南海海洋研究所 LED 实验室, 广东 广州 510301;

2. 中国科学院广州地球化学研究所 中国科学院边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510640;

3. 中国科学院研究生院, 北京, 100039)

摘要: Fe 限制的研究对于探讨全球 CO₂ 变化及解决“温室效应”具有重要的意义。南海兼具开阔大洋和边缘海的特征, 其古生产力的演变对区域及全球气候变化的研究具有重要作用。本文采用连续提取法对两个南海柱样沉积物中的 Fe, Ba, Al 等主要金属元素进行了形态分析, 并将两个站位沉积物中沉积有机态 Fe 与 Al/Ti 比值、TOC、生源 Ba 等古生产力指标做进一步的相关分析。结果表明, 残渣态为沉积物中金属元素的主要存在形态, 而沉积有机态 Fe 与古生产力存在正相关关系。这表明了沉积有机态 Fe 与古生产力之间存在的关系, 可能反映了所研究海域的海洋初级生产受到了 Fe 限制。

关键词: 古生产力; 连续提取法; 沉积有机态 Fe; Fe 限制

中图分类号: P736.22¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-6932(2011)03-0302-08

Analysis of the organic matter phase iron in sediments and iron-limitation in the South China Sea

LU Dong-wei^{1,3}, CHEN Shao-yong², LONG Ai-min¹, DANG Ai-cui^{1,3}, CHENG Yuan-yue¹

(1. Key laboratory of Tropical Marine Environmental Dynamics of Chinese Academy of Sciences, South China Sea Institute of Oceanology, Guangzhou 510301, China; 2. Key Laboratory of Marginal Sea Geology of South China Sea Institute of Oceanology, Geochemistry Institute of Guangzhou, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Graduate school, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Paleo-production is of great importance for global CO₂-variance and greenhouse effect investigation. The South China Sea has the combined characteristics of open sea and marginal sea, and the evolution of its paleo-production is important for regional and global climate change. In this paper, the species of major metal elements including Fe, Ba and Al in two sediment cores from South China Sea were measured after sequential extraction, and the relationships between the organic matter phase of Fe and Al/Ti, TOC, biogenic Ba were analyzed. The results indicated that the first speciation of metal elements in sediments was residua, and there was a positive relationship between the organic matter phase of Fe and paleo-productivity. The different relationships between the organic matter phase of Fe and paleo-productivity in two studied sediment cores indicated that paleo-productivity might be iron-limited in the studied zones in the South China Sea.

Keywords: paleo-production; sequential extraction procedure; organic matter phase of iron in sediment; iron-limitation

海洋沉积物具有沉积连续、分辨率高、信息量丰富、分布地区广、沉积跨度大等特点, 成为研究古环境的理想替代物^[1]。长期以来, 科学家们在研究海洋古生产力时多选用有机碳、蛋白石、超微化石等指标, 这些指标在一定程度上能够很好地反映古生产力的变化, 但是也都存在一定的问题, 因此

寻找新的海洋古生产力替代指标尤为重要。由于海洋中某些微量元素的地球化学行为与氧化还原条件变化、生物生长、或有机质的改造等有关, 因此此类元素的埋藏记录可以用来反演古海洋生产力, 如 Ba 等^[2-5]。而在以生源颗粒为主的柱状沉积物样品中 Al/Ti 比值的总累计速率与表层水体的初级生

收稿日期: 2010-10-09; 收修改稿日期: 2011-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(40676049); 大洋协会项目(DYXM115-02-1-08); 国家科技基础专项(2008FY110100)。

作者简介: 卢东伟(1984—), 男, 山东省日照市人, 硕士研究生, 海洋化学专业, 电子邮箱: ldw_xt@163.com。

通讯作者: 陈绍勇, 研究员。电子邮箱: sychen@gig.ac.cn。

产力密切相关, 可以用 Al/Ti 比值来反演不同地质年代的初级生产力情况^[6]。

越来越多的研究表明: Fe 作为海洋生态系统中的痕量营养元素对浮游植物的生长和生理活动起着重要的作用, 甚至在特定海区已经成为了初级生产力的限制因子^[7]。譬如, 南极海区的高营养盐低叶绿素 (HNLC) 现象, 就被认为是 Fe 的缺乏限制了浮游植物的生长, 而 Fe 的这种限制作用将进一步阻止海水真光层内浮游植物对来自上升流的 N 和 P 的利用, 当上升流海水返回到中层海水水体或南极深海时, 没有被利用的 N 和 P 将重新回到海洋内部, 而上升流中的 CO₂ 则被释放到大气中, 这一过程即为全球生物碳泵的泄漏^[8]。海洋生物地球化学循环模型表明, 关闭这一碳泵的泄漏将明显降低全球大气中 CO₂ 的浓度, 而可溶性 Fe 的输入则可以起到这一作用。因此, Fe 元素具备重要的海洋生态学意义, 甚至对全球的气候环境都会产生重要的影响。Fe 元素对海洋生态系统和全球气候环境的作用方式与强度必将记录在海洋沉积物中, 采用有效的生物、化学与数理方法定量分离、提取沉积物中的有机态 Fe 信息, 可以为建立历史时期气候环境高分辨序列提供重要的参考依据。

Wu 等^[8]利用超滤技术, 对先前定义的“溶解态”Fe 进行了进一步的区分, 认为 Fe 的实际可利用性要比先前认为的低, 并且由于缺少 Fe 配合物, 尘埃中 Fe 的溶解度很低, 导致海水中可利用的 Fe 浓度很低, 并认为可能是 Fe 限制了南海的固氮作用。本文旨在通过提取南沙群岛西部海域两个柱状沉积物样品中的有机态 Fe 信息, 将它和沉积物中的 Al/Ti 比值、有机碳和生源 Ba 等传统古生产力指标作相关分析, 获得沉积物有机态 Fe 与海洋古生产力之间的关系, 揭示 Fe 对海洋初级生产力的作用, 分析南海的海洋初级生产的 Fe 限制问题。

1 材料和方法

2002 年 5 月“实验 3 号”考察船对南沙群岛海域进行考察期间, 采用重力箱式采样器分别采集了 2 个站位的沉积物 (图 1), NS02-21 站位于 9°17'32"N, 109°25'22"E, 水深 1316 m; NS02-1 站位于 12°2'29"N, 110°57'18"E, 水深 2 898 m。用内径 10 cm 的塑料管取岩芯中央上部约 30 cm 的沉积物进行分析, 保证柱样表层不被扰动, 将样品带回实验室, 将样品从顶部向下, 以每一厘米为间隔进行分层取样, 在 50 °C 烘干, 研磨过筛 (160 目全塑

料标准筛) 后保存于干燥器内备用。

本研究采用改进的 BCR 连续浸提法^[9]对沉积物中金属元素 Fe、Al、Ba、Ti 等形态进行分离提取, 并利用超声波技术提高提取速率^[10], 其基本步骤和所用试剂如表 1 所示。使用 ICP-AES 进行样品的金属含量测定, 测试工作在中国科学院广州地球化学研究所同位素年代学和地球化学重点实验室完成。CaCO₃ 含量采用沉积物烧失量法测定^[11,12], TC 含量采用 PE2400 II (Perkin Elmer) 元素分析仪测定。TOC 通过公式 $TOC = (TC - CaCO_3 \text{ 含量} / 8.33)$ 计算获得。

2 结果与讨论

2.1 各形态 Fe 的剖面分布

南海 NS02-21 站与 NS02-1 站柱样总铁 Fe_T (按 Fe₂O₃ 计算) 的平均含量分别为 48.6 mg/g 和 48.3 mg/g, 与南海中部沉积物 Fe_T 含量 47.3 mg/g 非常接近, 但均高于南海北部 (26.1 mg/g) 和南海南部 (33.7 mg/g) ^[13]。两个站位各形态 Fe 剖面分布如图 2 所示。NS02-21 站可交换态 (F1)、Fe / Mn 氧化物结合态 (F2)、有机物结合态 (F3)、残渣态 (F4) Fe 的平均含量分别为 0.6 μg/g、0.8 mg/g、13.3 μg/g、47.7 mg/g, 其中残渣态 Fe 的含量占总量的 98.2%。NS02-1 站残渣态 Fe 含量达到 90.1%, 可见残渣态是 Fe 在沉积物中最主要的赋存形式。从图 2 可以看出, 各个站位残渣态 Fe (Fe_{F4}) 与总铁 (Fe_T) 随深度的变化趋势一致。

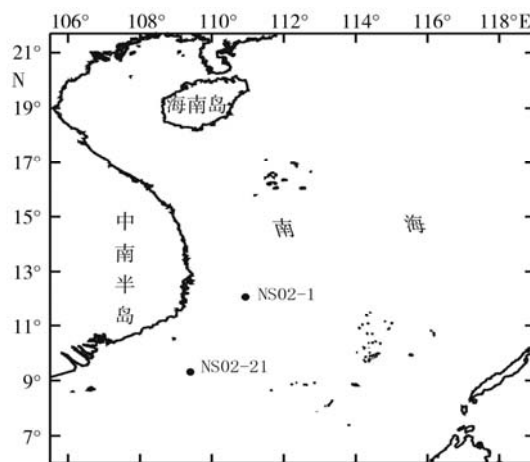


图 1 南沙群岛海域采样站位图

Fig. 1 Location of sampling stations in Nansha Islands sea area

表 1 沉积物中金属不同结合态的连续浸提法 (改进的 BCR 法)

Tab. 1 Sequential extraction procedure of metals in the sediment with the modified BCR method

步骤	浸取剂	浸取条件	所得组分
I	20 ml 0.11 mol · L ⁻¹ HOAc	22 ± 5 °C 振荡 16 h	可交换态及碳酸盐结合态 (F1)
II	20 ml 0.5 mol · L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl	22 ± 5 °C 振荡 16 h	Fe / Mn 氧化物结合态 (F2)
III	10 ml 8.8 mol · L ⁻¹ H ₂ O ₂ ; 25 ml 1.0 mol · L ⁻¹ NH ₄ OAc	加入 5 ml H ₂ O ₂ 室温下消解 1 h, 期间震荡 3 次; 于 85 ± 2 °C 消解 1 h, 使浸取剂减至近干; 再加入 5 ml H ₂ O ₂ , 于 85 ± 2 °C 消解 1 h, 使浸取剂减至近干; 加入 25 ml NH ₄ OAc, 于 22 ± 5 °C 振荡 16 h	有机物结合态 (F3)
IV	7 ml 王水 10 ml HF	常温下王水消解 15 min; 加热至 55 °C 消解 20 min; 加入 10 ml HF, 加热至 74 °C 消解 68 min (均在超声波下)	残渣态 (F4)

注: 以上试剂用量为 0.5 g 干沉积物所用试剂量。

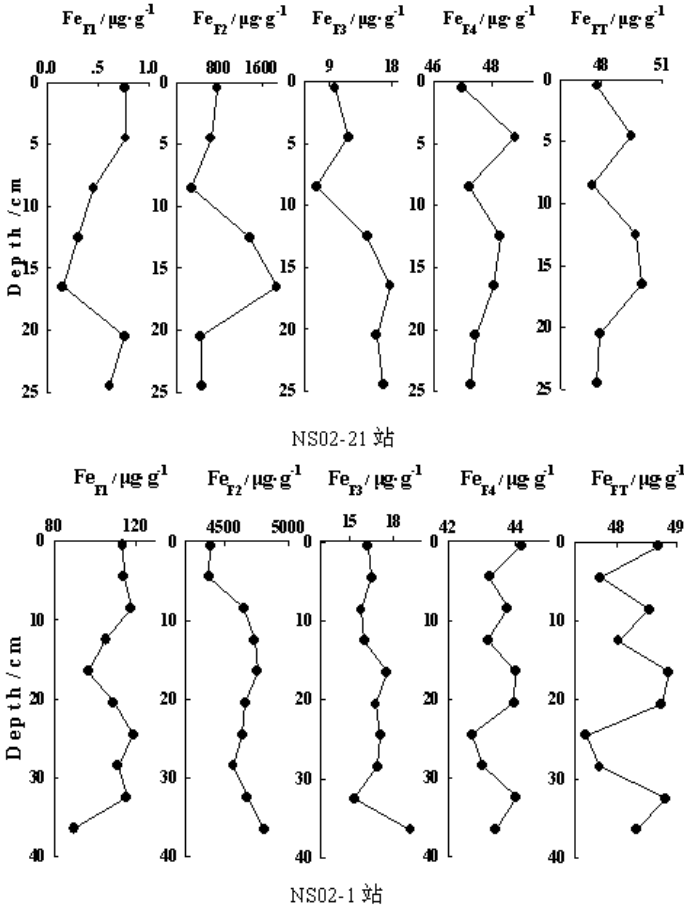


图 2 两个站位各形态 Fe 的剖面分布

各形态依次为可交换态 (F1)、Fe / Mn 氧化物结合态 (F2)、有机物结合态 (F3)、残渣态 (F4) 和总铁 (Fe_T)

Fig.2 Vertical distribution of different phases of iron in the sediments of two stations

由于在成岩过程中 Fe 的氢氧化物胶体容易被沉积物吸附, 不存在明显的释放现象^[14], 基本保持了它原始的沉积含量, 所以 Fe 的变化可以基本代表沉积过程中原始供给量的变化^[15]。在南海两个站位中, Fe_T 均在较小范围内波动, 波动范围分别为

2.9 %, 1.7 %, 说明在这段沉积期内 Fe 的原始供给量没有太大的变化。这可能是因为这两个站位沉积速率较快^[16], 柱样所代表的沉积期较短, 在该时期内 Fe 的供给量比较稳定。两个站位中沉积有机态铁 Fe_{F3} 占总量的比例都很小, 均不到 0.1 %, 但变

化趋势各不相同。NS02-21 站从表层到底层 Fe_{F3} 总体呈现增加的趋势,但在 9 cm 处含量降低,其变化趋势与 Fe_{T} 很相似。NS02-1 站 Fe_{F3} 随深度的变化没有明显的规律性,维持在平均值左右波动,同本站位的 Fe_{T} 变化也非常相似。这可能是因为南海两个站位的有机结合态铁 Fe_{F3} 受海区 Fe 的供给量的影响,较高的供给量使得海水中可利用的 Fe 含量增多。

2.2 沉积有机态 Fe (Fe_{F3}) 与若干古生产力指标的关系

西太平洋暖池与青藏高原是全球气候变化的重要驱动力,南海位于两者之间,兼具开阔大洋和边缘海的特征,其古生产力的演变对区域及全球气候变化有重要意义^[17]。20 世纪 90 年代以来,国内外学者分别采用有机碳通量、蛋白石及其堆积速率、浮游及底栖有孔虫等生物相关指标来研究南海古生产力的演变^[18],常微量元素指标应用相对较少。不管哪一种指标,其在反演海洋古生产力时都会在一定程度上受到海洋沉积环境的影响。因此在选择古生产力指标进行沉积有机态铁 Fe_{F3} 分析时,要考虑沉积环境的影响。

2.2.1 沉积有机态 Fe (Fe_{F3}) 与 Al/Ti 比值的相关分析 Murray 等^[19]在研究赤道太平洋碳酸盐沉积物时发现了较高的 Al/Ti 比值,提出了过剩铝 Al_{xs} 的存在。此后多名海洋学家通过对不同海区 Al、Ti 的研究证实了过剩铝 Al_{xs} 的存在^[20-22],指出其与海洋生产力有关^[23]。与同位素地球化学示踪剂相比,比值反演古生产力具有比较明显的优点^[19,21,23]。韦刚健等^[24]通过对南海两个柱状沉积物中醋酸溶解态铝和全铝含量的研究,说明了南海存在 Al_{xs} 。在总结前人工作的基础上,任景玲等^[6]认为在东海中部及外部陆架区、南海以及南沙、西沙等海区,Al/Ti 比值在一定程度上可以反演这些海区的古生产力。图 3 是沉积有机态 Al/Ti 比值与 Fe_{F3} 的相关图。可以看出,NS02-21 站、NS02-1 站的 Al/Ti 比值随 Fe_{F3} 的增加而迅速增加,并表现出较好的正相关性,相关系数分别为 0.946 和 0.647。Al/Ti 比值可以反映不同地质年代的初级生产力状况^[6],南海两个站位沉积物中 Fe_{F3} 与 Al/Ti 比值的正相关性表明了沉积有机态 Fe 与古生产力之间存在的关系,可能反映了所研究海域的海洋初级生产受到了 Fe 限制。

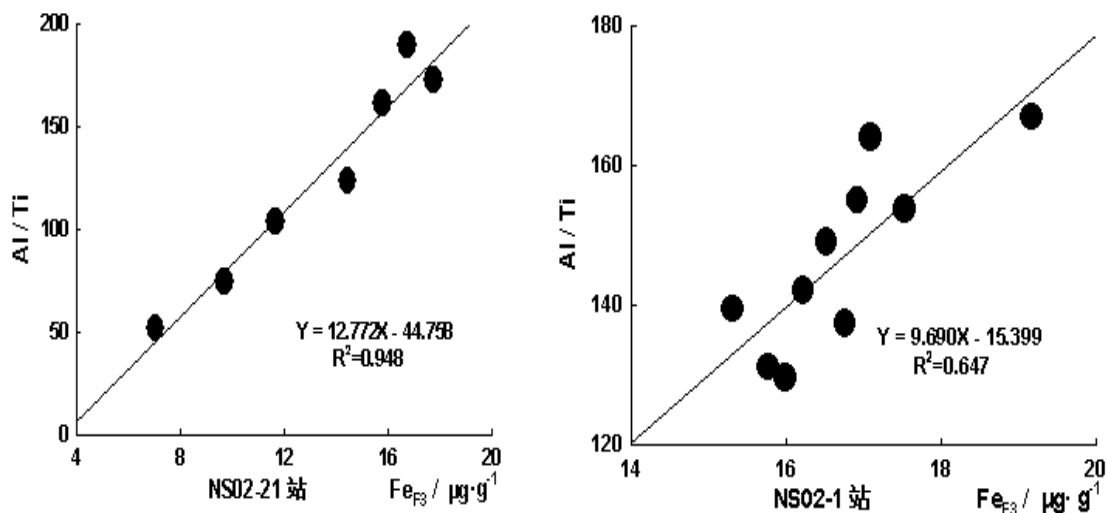


图 3 沉积有机态 Fe 与 Al/Ti 比值的关系

Fig. 3 Correlation between the organic matter phase iron and Al/Ti content in sediments

2.2.2 沉积有机态 Fe (Fe_{F3}) 与 TOC 的相关分析 有机碳通量可以反映过去表层生产力的变化,现代有机碳全球分布规律与古生产力分布规律的吻合

是有机碳作为古生产力变化指标的主要依据^[18],有机碳积累率是最常用的古生产力指标。由于氧化降解、陆源稀释作用以及明显的侧向漂移,沉积物有

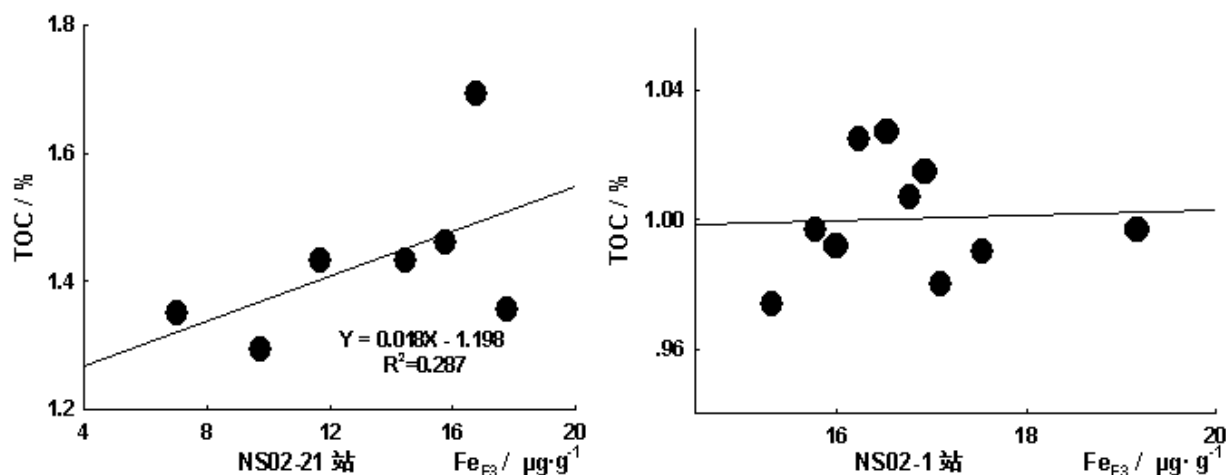


图 4 沉积有机态 Fe 与 TOC 的关系

Fig. 4 Correlation between the organic matter phase iron and TOC content in sediments

机碳含量所反映的初级生产力状况也是相对的和有条件的。但总的来说,沉积有机碳是比较好的古生产力指标^[1]。沉积物中的总有机碳(TOC)包括陆生有机质和水生有机质,贾国东等^[25]在研究南海沉积物中有机碳的来源时发现陆源有机碳并不是 TOC 的主要部分。陆源物质对南沙海区沉积有机质的贡献在数量上是有限的^[26]。因此在一定程度上可以用 TOC 来表示沉积物中的有机碳含量。

从图 4 可以看出,NS02-21 站位沉积有机态 Fe (Fe_{F3}) 与 TOC 成正相关关系,而 NS02-1 站位表现出弱正相关关系。在近岸、上升流等高生产力地区,沉积物中的 TOC 浓度能够比较灵敏的反映海洋有机碳生产变化,可用来估计古海洋生产力^[27]。利用沉积物中的有机碳含量进行古生产力研究时,需要考虑特定的有机碳保存条件等因素的影响。NS02-21 站位靠近南海 3 大上升流海区之一的巽他陆架区,冬季东北季风引发了该海域的上升流^[28],使得本区初级生产力较高,保存在底层沉积物中的有机碳相对较高(本站 TOC 平均含量为 1.4%,NS02-1 站位 TOC 平均含量为 1.0%),并且本区靠近湄公河入河口,较高的沉积物堆积速率可能导致底部出现弱氧化至还原环境。在还原条件下,有机碳得以在沉积物中较好的保存,更适合反映生产力的状况。赵美训等^[28]研究表明本海区 TOC 主要是海源的,可以比较准确的指示生产力。NS02-21 站位 Fe_{F3} 与 TOC 的正相关性可能说明了较高的古生产力对应着沉积物中较高的 Fe_{F3} 含量。NS02-1 站位 TOC 与 Fe_{F3} 的含量均在较小范围内变化,没有明显相关性,这可能是因为在较短时期内该站位古

生产力变化较小引起的。虽然 NS02-1 和 NS02-21 2 个站位沉积物的 Fe_{F3} 与 TOC 的相关性和 Fe_{F3} 与 Al/Ti 比值的相关性相比来说是较差的,但也表明了在一定条件下沉积有机态 Fe 与古生产力之间存在的关系,也可能反映了所研究海域的海洋初级生产受到了 Fe 限制。

2.2.3 沉积有机态 Fe (Fe_{F3}) 与生源 Ba 的相关分析 已有研究表明^[3, 21, 29],以自生重晶石为赋存形式的生源钡与表层海洋新生产力之间存在显著的正相关性。由于重晶石溶解率较低,在氧化至弱氧化环境下不受早期成岩作用的影响,在地质记录中有较高的保存率等特点,生源钡成为新兴的发展较快的古生产力指标,并已有多名学者应用沉积物中的钡对南海的古海水环境及古生产力进行了研究^[30-32]。

根据前文^[30]的分析,沉积物中存在大量的陆源物质,导致难以直接定量测定沉积物中生源钡的含量,因此,常用的方法是根据所测定的沉积物中钡的总量与估算的陆源碎屑钡之间的差值来计算生源钡的含量^[33]:

$$Ba_{xs} = Ba_t - Ti_t \times (Ba/Ti)_{PAAS}$$

式中, Ba_{xs} 为生源钡; Ba_t 为沉积物样品中的总钡; Ti_t 为沉积物样品中的总钛; $(Ba/Ti)_{PAAS}$ 为晚太古代澳大利亚平均页岩中钡与钛的比值。从图 5 可以看出 NS02-21 站位沉积有机态 Fe 与生源 Ba 成负相关关系,跟 Fe_{F3} 与 TOC 和 Fe_{F3} 与 Al/Ti 比值的正相关关系相反,这可能是生源钡 Ba 并不适合用于估算古生产力所致。陈绍勇等^[30]已有研究表明,在陆源物质来源相对较大的沉积物站位中,生源物质

信息的表达会受到干扰,同时由于洋底的沉积环境复杂,因此生源 Ba 作为古生产力指标进行古生产力的估算不一定适合本站位。倪建宇等^[34]在研究南海北部表层沉积物中生源 Ba 与有机碳的关系时,发现生源钡与有机碳同样呈现负相关关系,并认为

是还原作用导致 Ba 的缺失。NS02-1 站位生源 Ba 与 Fe_{F3} 相关性不明显,与 TOC 相似,两者均在较小的范围内变动。这可能是由于在较短沉积期内该站位的古生产力维持在一个较稳定的水平,或者是生源 Ba 也不太适合古生产力的估算所致。

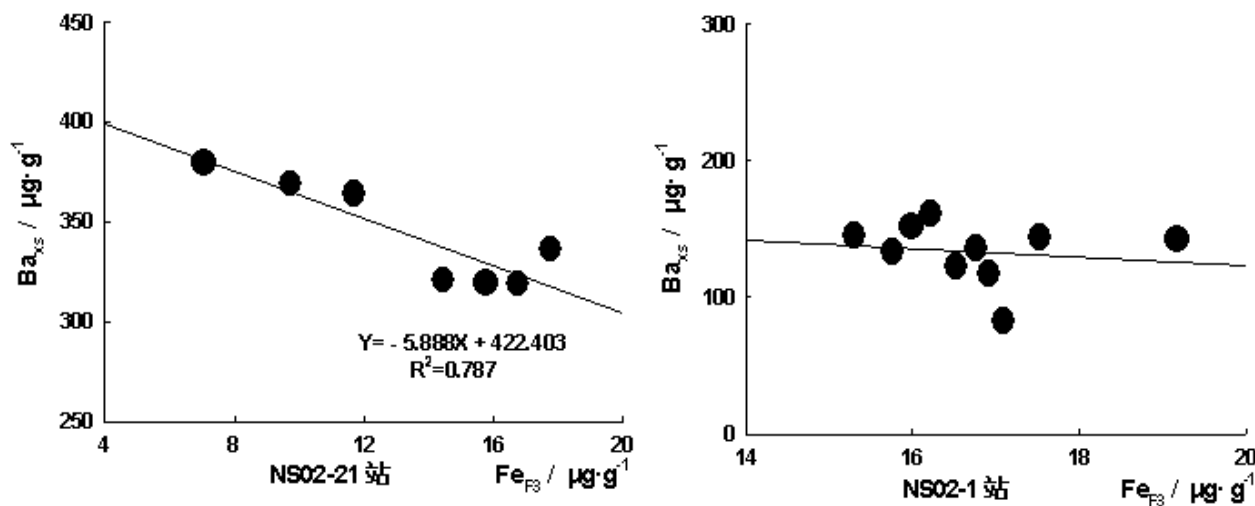


图 5 沉积有机态 Fe 与生源 Ba 的关系

Fig. 5 Correlation between the organic matter phase iron and biogenic barium in sediments

3 沉积有机态 Fe (Fe_{F3}) 与 Fe 限制分析

Fe 与 N、P、Si 3 大生源要素一样,在浮游植物的生长过程中起着重要的作用,如氧的新陈代谢、电子传递、氮的吸收利用、光合作用、呼吸作用都需要 Fe 的参与,Fe 在藻类叶绿素的生物合成、对 C 和 N 的转移与同化作用以及藻细胞内生化合组成比率的变化中同样不可或缺,缺 Fe 势必会对浮游植物的生长产生重要影响^[34]。认为 Fe 是海洋浮游植物生长的潜在性限制因子的观点在 20 世纪 30 年代就有人提出,直到 Martin^[35]在 90 年代提出 Fe 限制假说之后,Fe 限制问题一时成为海洋学界研究的热点。为了验证 Fe 假说,海洋学家在世界各大洋的高营养盐低叶绿素 (HNLC) 海区纷纷进行了现场加 Fe 培养实验和大量富铁实验,并取得了一定的研究成果。

南海是西太平洋的热带边缘海,表层海水水温高,营养盐缺乏 (特别是 NO_3^- 极度缺乏),是一个典型的热带寡营养盐海区,对南海的营养盐限制研究一般认为, N 是南海主要的营养盐限制因子, P 次之。很少有学者认为南海存在 Fe 限制。这是因为,南海是一个受季风影响显著的海区,冬季强烈的东

北风带来亚洲内陆的风尘;夏季风带来的高降雨量提高了河流的搬运能力,带来邻近陆地的剥蚀产物^[36, 37]。Fe 的来源比较充足,而且寡营养盐本身也不利于 Fe 限制的出现。但是随着末次盛冰期的结束,南海的冬季风明显减弱^[38],这必然使得随冬季风输入到南海的 Fe 量降低。Saino 和 Hattori^[39]研究证实,南海具有较强的固氮作用,并推测认为固氮作用受到 Fe 的限制。Wu 等^[40]在研究南海的固氮作用时也认为可能是 Fe 限制了固氮作用。

南海虽然被认为是一个寡营养盐的海域,但是在南海传统的 3 个上升流海区古生产力较高^[28], NS01 站和 NS02 站刚好分别位于越南岸外和其他陆架上升流区域。季风引起的上升流将底层高营养盐的海水带到上层,促进了浮游植物的生长。随季节的不同,这些海区的初级生产力出现明显高值^[41],但未见有赤潮的报道。这可能是可利用的 Fe 含量很低,限制了藻类的进一步发展;也可能是 N、P 等营养盐的浓度未达到赤潮的水平。研究发现^[42],在南海诸多海域 (如越南岸外) 具有较高的固氮生物量 (主要是束毛藻),而 Fe 元素是限制束毛藻固氮作用和生长速率的关键因素,因为束毛藻具有较强的 Fe 元素摄取能力且体内 Fe 含量比其它浮游植物要多^[43],甚至有研究认为 N_2 的固定可以使细胞对 Fe

的需求量增长 100 倍之多^[44]。由于上升流带来的高营养盐及海水中可利用的Fe含量有限^[40], 浮游植物的生产力必然会受到Fe的限制。理想情况下, 随有机质沉降的Fe量势必会与古生产力的大小直接对应。

4 结 论

(1) 利用分步连续提取法对南海所采集的两个柱状沉积物进行分析, 发现 Fe、Al 等金属元素主要赋存于残渣态中。总铁 (Fe_T) 均在较小范围内波动, 说明在该沉积期内 Fe 的原始供给量比较稳定。

(2) 南海 NS02-21 和 NS02-1 沉积有机态 Fe 与 Al/Ti 比值、TOC 古生产力指标存在的正相关性, 可能反映了所研究海域的海洋初级生产受到了 Fe 限制。而沉积有机态 Fe 与生源 Ba 表现出负相关性, NS02-21 站位的生源 Ba 可能并不合适于古生产力的估算, 而 NS02-1 站位可能是由于在较短沉积期内该站位的古生产力维持在一个较稳定的水平, 或者是生源 Ba 也不太适合古生产力的估算所致。

致谢: 感谢中科院广州地球化学研究所同位素年代学和地球化学重点实验室刘颖老师在元素分析方面给予的支持。

参考文献:

- [1] 陈建芳, 李宏亮, 金海燕, 等. 南海若干古生产力替代指标探讨 [J]. 海洋学研究, 2010, 28(1): 1-10.
- [2] FOLLM K B. 160 m.y. record of Marine Sedimentary Phosphorus Burial - Coupling of Climate and Continental Weathering under Greenhouse and Icehouse Conditions [J]. *Geology*, 1995, 23(9): 859-862.
- [3] FRANCOIS R, HONJO S, MANGANINI S J, et al. Biogenic Barium Fluxes to the Deep-Sea - Implications for Paleoproductivity Reconstruction [J]. *Global Biogeochem Cy*, 1995, 9(2): 289-303.
- [4] PFEIFER K, KASTEN S, HENSEN C, et al. Reconstruction of primary productivity from the barium contents in surface sediments of the South Atlantic Ocean [J]. *Marine Geology*, 2001, 177(1-2): 13-24.
- [5] SCHENAU S J, PRINS M A, DE LANGE G J, et al. Barium accumulation in the Arabian Sea: Controls on barite preservation in marine sediments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(10): 1545-1556.
- [6] 任景玲, 张经, 刘素美. 以 Al/Ti 比值为地球化学示踪剂反演海洋古生产力的研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2005, 20(12): 1314-1320.
- [7] MARTIN J H, FITZWATER S E. Iron-Deficiency Limits Phytoplankton Growth in the Northeast Pacific Subarctic [J]. *Nature*, 1988, 331(6154): 341-343.
- [8] WU J F, BOYLE E, SUNDA W, et al. Soluble and colloidal iron in the oligotrophic North Atlantic and North Pacific [J]. *Science*, 2001, 293(5531): 847-849.
- [9] RAURET G, LOPEZ-SANCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. *J Environ Monitor*, 1999, 1(1): 57-61.
- [10] ARAMBARRI I, GARCIA R, MILLAN E. Optimisation of tin determination in aqua regia-HF extracts from sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry using experimental design [J]. *Analyst*, 2000, 125(11): 2084-2088.
- [11] RABENHORST M C. Determination of Organic and Carbonate Carbon in Calcareous Soils Using Dry Combustion [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1988, 52(4): 965-969.
- [12] CHIRINOS L, ROSE N L, URRUTIA R, et al. Environmental evidence of fossil fuel pollution in Laguna Chica de San Pedro lake sediments (Central Chile) [J]. *Environ Pollut*, 2006, 141(2): 247-256.
- [13] 古森昌, 陈忠, 颜文, 等. 南海海槽区表层沉积物的地球化学特征 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2001, 21(2): 43-47.
- [14] WOLFRAM O, KRUPP R E. Hydrothermal solubility of rhodochrosite, Mn(II) speciation, and equilibrium constants [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(21): 3983-3994.
- [15] 张兴茂, 翁焕新. 南海东北部陆坡铁锰沉积记录对环境变化的指示意义 [J]. *海洋学报(中文版)*, 2005, 27(1): 93-100.
- [16] 乔培军, 邵磊. 南海南部末次冰期以来的沉积物特点及其古环境意义 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, 23(2): 73-78.
- [17] 扈传昱, 潘建明, 陈建芳, 等. 南海北部生源要素的垂直输运和保存及其与东太平洋的对比研究 [J]. *海洋学报(中文版)*, 2005, 27(6): 40-47.
- [18] 田正隆, 龙爱民, 陈绍勇. 南海古生产力研究进展 [J]. *海洋科学*, 2004, 28(8): 65-71.
- [19] MURRAY R W, LEINEN M. Scavenged excess aluminum and its relationship to bulk titanium in biogenic sediment from the central equatorial Pacific Ocean [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(20): 3869-3878.
- [20] PATTAN J N, SHANE P. Excess aluminum in deep sea sediments of the Central Indian Basin [J]. *Marine Geology*, 1999, 161(2-4): 247-255.
- [21] DYMOND J, COLLIER R, MCMANUS J, et al. Can the aluminum and titanium contents of ocean sediments be used to determine the paleoproductivity of the oceans? [J]. *Paleoceanography*, 1997, 12(4): 586-593.
- [22] ORIANI K J, BRULAND K W. The biogeochemistry of aluminum in the Pacific Ocean [J]. *Earth Planet Sc Lett*, 1986, 78(4): 397-410.
- [23] BANAKAR V K, PARTHIBAN G, PATTAN J N, et al. Chemistry of surface sediment along a north-south transect across the equator in the Central Indian Basin: an assessment of biogenic and detrital

- influences on elemental burial on the seafloor [J]. *Chem Geol*, 1998, 147(3-4): 217-232.
- [24] 韦刚健, 刘颖, 李献华, 等. 南海沉积物中过剩铝问题的探讨 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(1): 23-25.
- [25] 贾国东, 彭平安, 房殿勇, 等. 南海南部约 30ka 来沉积有机质的生物输入特征 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2001, 21(1): 7-11.
- [26] 胡建芳. 3 万年来南沙海区古气候、古环境演变: 分子有机地球化学研究 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2001.
- [27] 黄永建, 王成善, 汪云亮. 古海洋生产力指标研究进展 [J]. *地学前缘*, 2005, 12(2): 163-170.
- [28] 赵美训, 赵晓晨, 陈建芳, 等. 南海表层沉积物生物标志物的分布特征及古生产力重建意义 [J]. *热带海洋学报*, 2009, 28(3): 45-53.
- [29] DEHAIRS F, FAGEL N, ANTIA A N, et al. Export production in the Bay of Biscay as estimated from barium - barite in settling material: a comparison with new production [J]. *Deep-Sea Res Pt I*, 2000, 47(4): 583-601.
- [30] 陈绍勇, 田正隆, 龙爱民, 等. 南沙群岛海域以钡为指标的古生产力研究 [J]. *海洋学报(中文版)*, 2005, 27(4): 53-58.
- [31] 韦刚健, 李献华, 孙敏, 等. 南海北部珊瑚 Ba/Ca 比值的季节变化及其环境意义 [J]. *地球化学*, 2000, 29(1): 67-72.
- [32] 倪建宇, 潘建明, 扈传昱, 等. 南海表层沉积物中生物钡的分布特征及其与初级生产力的关系 [J]. *地球化学*, 2006, 35(6): 615-622.
- [33] NURNBERG C C, BOHRMANN G, SCHLUTER M, et al. Barium accumulation in the Atlantic sector of the Southern Ocean: Results from 190,000-year records [J]. *Paleoceanography*, 1997, 12(4): 594-603.
- [34] CARDENAS J, LOSADA M, PANEQUE A, et al. Effect of Iron Supply on Activities of Nitrate-Reducing System from *Chlorella* [J]. *Arch Mikrobiol*, 1972, 81(3): 260-263.
- [35] MARTIN J M, GORDON R M, FITZWATER S E. The case for iron [M]. Waco, TX, ETATS-UNIS: American Society of Limnology and Oceanography, 1991.
- [36] WANG P X, WANG L J, BIAN Y H, et al. Late Quaternary Paleooceanography of the South-China-Sea - Surface Circulation and Carbonate Cycles [J]. *Marine Geology*, 1995, 127(1-4): 145-165.
- [37] WANG L, SARNTHEIN M, ERLKENKEUSER H, et al. East Asian monsoon climate during the Late Pleistocene: high-resolution sediment records from the south China Sea [J]. *Marine Geology*, 1999, 156(1-4): 245-284.
- [38] 翦知, 王律江, KIENAST M. 南海晚第四纪表层古生产力与东亚季风变迁 [J]. *第四纪研究*, 1999, 1: 32-40.
- [39] SAINO T, HATTORI A. Geographical Variation of the Water Column Distribution of Suspended Particulate Organic Nitrogen and Its N-15 Natural Abundance in the Pacific and Its Marginal Seas [J]. *Deep-Sea Res*, 1987, 34(5-6): 807-827.
- [40] WU J F, CHUNG S W, WEN L S, et al. Dissolved inorganic phosphorus, dissolved iron, and Trichodesmium in the oligotrophic South China Sea [M]. Washington, DC, ETATS-UNIS: American Geophysical Union, 2003.
- [41] NING X, CHAI F, XUE H, et al. Physical-biological oceanographic coupling influencing phytoplankton and primary production in the South China Sea [J]. *J Geophys Res-Oceans*, 2004, 109(C10005).
- [42] 丁昌玲. 黄海、东海和南海海域蓝藻生物量及其时空分布 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [43] ORCUTT K M, LIPSCHULTZ F, GUNDERSEN K, et al. A seasonal study of the significance of N₂ fixation by *Trichodesmium* spp. at the Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS) site [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2001, 48(8-9): 1 583-1 608.
- [44] RAVEN J A. Predictions of Mn and Fe Use Efficiencies of Phototrophic Growth as a Function of Light Availability for Growth and of C Assimilation Pathway [J]. *New Phytol*, 1990, 116(1): 1-18.