

叶子靖, 周怀阳, 高航. 海洋沉积物中自生碳氟磷灰石成因研究进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(1): 109-121.

YE Zijing, ZHOU Huaiyang, GAO Hang. A review on genesis of authigenic carbonate fluorapatite in marine sediments[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(1): 109-121.

海洋沉积物中自生碳氟磷灰石成因研究进展

叶子靖, 周怀阳, 高航

同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

摘要: 自生碳氟磷灰石 (CFA) 是海洋沉积物中重要的磷汇, 也是海底沉积型磷矿的主要含磷矿物。解析 CFA 的成因对了解地质历史时期海洋生产力变化、磷循环模式及其全球气候环境效应等具有重要的科学意义。本文在比较全面地收集、整理已有海洋沉积物中自生碳氟磷灰石成因研究相关文献和资料的基础上, 通过综合性的比较分析, 全面地总结了有关海洋沉积物中 CFA 形成的物质来源、形成环境及沉淀机制的认识, 分析了包括有机质的微生物降解、铁羟基氧化物对磷酸盐的吸附与释放、鱼类硬质碎屑的溶解、大型硫化细菌对多聚磷酸盐的储存与释放等有关磷富集的过程, 揭示了氧化还原条件的波动等对磷富集的影响。同时, 本文强调磷酸钙 (CaP) 前体的存在及与 CFA 形成之间可能的关系, 阐释 CaP 前体在碳酸盐表面的界面耦合溶解-沉淀机制可作为 CFA 交代成因的微观证据, 并明确了交代成因 CFA 的多种鉴别标志。最后, 希望依靠海洋科技的进步以及多学科的交叉研究, 提出未来进一步深入研究海洋沉积物中自生 CFA 成因与分布的重要方向。

关键词: 碳氟磷灰石; 海洋自生矿物; 成磷作用; 磷循环

中图分类号: P736.3

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2023070901

A review on genesis of authigenic carbonate fluorapatite in marine sediments

YE Zijing, ZHOU Huaiyang, GAO Hang

State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: Authigenic carbon fluorapatite (CFA) is a crucial phosphorus sink in marine sediments and is the primary phosphorus-bearing mineral in submarine phosphorites. Understanding the genesis of CFA is of great scientific significance for understanding the changes in marine productivity, phosphorus cycling, and global climate and environmental effects throughout geological history. We overviewed the material sources, formation environment, and precipitation mechanisms of CFA in marine sediments. The enrichment of phosphorus in porewater involves the microbial decomposition of organic matter, the adsorption and release of phosphate by ferric oxyhydroxides, and the storage and utilization of polyphosphates by large sulfide bacteria. Fluctuations in redox conditions exert a significant influence on these processes. The formation of calcium phosphate (CaP) precursor phase is an important pathway for CFA precipitation. Moreover, the interface coupled dissolution and precipitation (ICDP) mechanism of CaP on calcium carbonate surfaces reveals the alteration genesis of CFA from a microscopic perspective. Based on these findings, future research directions for investigating the genesis of authigenic CFA in marine sediments are also proposed.

Key words: carbonate fluoroapatite; marine authigenic minerals; phosphogenesis; phosphorus cycle

磷是生命必需的营养元素^[1], 在生物的遗传物质 (DNA 和 RNA)、能量载体 (ATP)、细胞膜 (磷脂) 和硬组织 (牙齿和骨骼) 等的形成中发挥着重要作用^[2]。在地壳中磷的丰度排第 11 位, 在全球大多数海洋中磷的浓度通常是微摩尔甚至纳摩尔级别, 因此, 在较长的地质时间尺度上, 磷是控制海洋初级生产力最主要的营养限制性元素之一^[3-5]。通过控

制海洋初级生产力, 磷循环可以影响大气中的二氧化碳和氧气水平^[6-7], 进而对全球气候与环境的变化产生重要影响^[8-9]。海洋沉积物中含磷矿物的埋藏是全球磷循环中一个重要的磷汇^[10], 也是全球磷循环中的关键一环^[11-12]。

磷灰石的埋藏是磷迁出海洋的重要途径之一^[13-15]。磷灰石的化学式为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$, 根据阴离

资助项目: 国家自然科学基金项目“南海深部计划重点项目”(91428207)

作者简介: 叶子靖 (1998—), 女, 硕士研究生, 海洋科学专业, E-mail: yezj@tongji.edu.cn

通讯作者: 周怀阳 (1961—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事海洋地质研究, E-mail: zhouhy@tongji.edu.cn

收稿日期: 2023-07-09; 改回日期: 2023-08-24. 文凤英编辑

子种类(F⁻、OH⁻、Cl⁻)的不同,可依次分为氟磷灰石(FAP)、羟基磷灰石(HAP)和氯磷灰石(CIAP)。其中,FAP具有最小的生成自由能,因此在自然界中最稳定、最常见^[16-17]。碳氟磷灰石(CFA)是FAP的取代形式,也是海洋沉积物中磷灰石的主要存在形式^[18]。与纯的FAP相比,CFA最大的区别在于其晶格中存在结构CO₃²⁻^[8]。结构CO₃²⁻可以类质同象置换PO₄³⁻,也可以与F一起以[CO₃·F]³⁻形式共同置换PO₄³⁻^[19]。海洋沉积物中自生CFA的化学成分十分复杂,Ca²⁺可被Sr²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Mg²⁺、Na⁺、REE³⁺等离子替换,PO₄³⁻和F也可能被不同的阴离子取代。因此海洋沉积物中自生CFA的结构通式可写为Ca_{10-a-b}Na_aMg_b(PO₄)_{6-x}(CO₃)_{x-y-z}(CO₃·F)_y(SO₄)_zF₂^[10,18,20]。CFA在海洋沉积物中可以稳定存在,其复杂的化学结构是由形成时复杂的环境条件或介质流体的化学特性所决定的^[1,8,17-18]。CFA晶格结构中复杂的微量元素及同位素等地球化学特征,能够反映磷酸盐积累的海洋环境信息^[21]。

得益于沉积物中磷的顺序提取方法(SEDEX)的建立^[22],Ruttenberg和Bemer^[23]提出全球海洋沉积物中普遍存在分散的自生CFA颗粒,称为“背景CFA”。这一发现改变了过去对自生CFA只形成于特殊环境(如上升流区域)的观点,将自生CFA形成环境的研究范围扩展到大陆边缘的非上升流区域以及开阔大洋沉积物中^[8,23],随之,对自生CFA埋藏量的估算比原先增加了20多倍,磷以CFA形式的埋藏在磷循环中的作用也更为重要^[24]。

同时,CFA也是海底沉积型磷块岩矿床的主要含磷矿物^[1,18]。海底磷块岩是CFA富集的结果,具有较高的磷含量,具备重要的经济价值^[1,25]。以往的研究主要集中于探讨大型磷矿的成矿环境和形成条件^[5],随着同步辐射、原子力显微镜、同位素示踪等技术的应用^[5,9],CFA形成机制的揭示为海底磷块岩的成因提供了更微观的证据^[5]。

本文主要以海洋沉积物中的自生CFA为研究对象,阐述海洋中磷的沉积与埋藏过程,回顾前人对自生CFA成因的研究,重点综述CFA的物质来源、沉淀机制及氧化还原条件的影响,并在此基础上提出进一步研究的展望,以期对海洋沉积物中自生CFA的成因有更全面的认识。

1 海洋中磷的沉积与埋藏

海洋磷循环是全球磷循环的重要组成部分^[8]。海洋中的磷主要来源于陆地^[14],暴露在地表的岩

石、土壤中的磷,不断被地表径流搬运,最终输送到海洋^[8,10]。进入海洋中的磷部分参与了海洋中磷的生物化学循环,有少部分磷直接以碎屑磷的形式沉降到海底沉积物中^[10,14,26]。在海洋中,磷的循环及沉积埋藏主要依靠生物作用的驱动^[8,26]。海水表层透光层中浮游植物吸收溶解磷将其转化为有机磷,并随食物链传递,之后随着生物的排泄和死亡以颗粒有机磷的形式释放出来^[8,26]。颗粒有机磷在海水水柱中沉降的同时矿化再生,形成的溶解磷被上涌海水带入上层水柱,重新参与磷的生物化学循环^[14-15,25-26],部分未降解的颗粒有机磷最终沉降进入海底沉积物^[12,14](图1)。

颗粒有机磷是磷从表层海水输送到海底沉积物的主要形式^[8,10,14,26]。在海水水柱中,磷除了与有机物结合以外,还可吸附在铁的羟基氧化物上或与生物成因的CaCO₃壳体结合^[10],形成不稳定的颗粒无机磷^[26],或者以鱼牙、含磷矿物颗粒等自生颗粒无机磷的形式沉降^[14,26]。进入海底沉积物的颗粒磷一部分经过一系列与水体复杂的生物地球化学交换、再悬浮等过程,形成溶解磷,通过孔隙水向上覆水体释放,重新参与海洋磷循环;一部分则被永久埋藏,逃逸出海洋的磷循环^[8,12,14]。

在海底沉积物中,有机结合磷(P_{org})、铁结合磷(P_{Fe})、自生磷灰石(P_{Auth})构成了主要的磷汇,分别代表磷迁移出海水的主要途径^[1,12,24],即:①有机物的埋藏;②铁的羟基氧化物对磷的吸附及共沉淀作用;③磷灰石的埋藏。P_{Auth}主要以自生CFA的形式存在,其通量约为8.0×10¹⁰ mol/a^[15]。P_{org}的通量约为(1.1~2.0)×10¹⁰ mol/a^[10,12,24],也有人估计为4.1×10¹⁰ mol/a^[8,27]。P_{Fe}的通量约为(4.0~5.3)×10¹⁰ mol/a^[24,27-28]。在深海沉积物中,自生CFA占总磷的61%~86%^[15];由于在大陆边缘沉积物中存在一定量的碎屑磷,CFA的占比约为29%~40%^[8]。

Delaney^[12]研究表明,在小于5 Ma的沉积物中,P_{Fe}在总磷中的占比可以达到40%,而在较老的沉积物中这一比例仅为5%~15%^[24]。这表明随着时间的推移,大部分P_{org}和P_{Fe}需要经历“汇转换”过程(sink switch),转变为自生的CFA后永久埋藏^[12,23,29],这一过程涉及沉积物中P_{org}的降解、磷酸盐的释放、铁羟基氧化物对磷的吸附与释放、CFA的沉淀等过程^[1,8,23,29]。

2 沉积物孔隙水中磷的来源与富集

自生CFA在海洋环境中的形成被称为成磷作

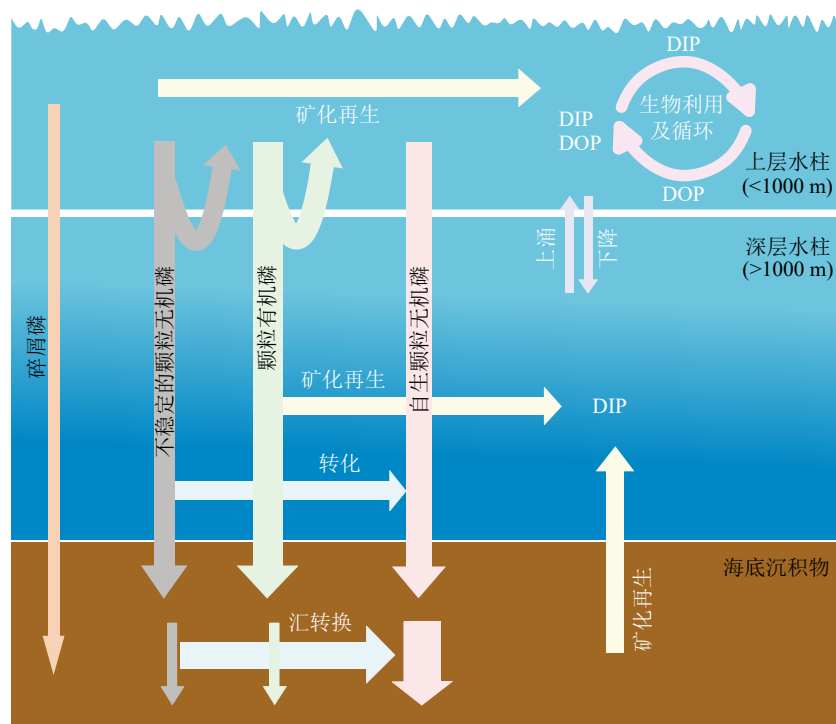


图 1 磷在海水和沉积物中的转化^[9,14]

磷主要以碎屑磷、颗粒有机磷和颗粒无机磷等形式从表层水体流失。在沉降的过程中,颗粒态磷可以通过再矿化转化为溶解态,不稳定的颗粒无机磷可以转化为自生颗粒无机磷。沉降到底海沉积物中的有机磷部分可以矿化再生,不稳定的颗粒磷通过“汇转换”形成自生 CFA(详细内容请见正文)。DIP: 溶解无机磷, DOP: 溶解有机磷。

Fig.1 Transformations between P pools in water column and sediments^[9,14]

Phosphorus is lost from surface waters in mainly the forms of particulate organic P (POP), labile particulate inorganic P (labile PIP), and authigenic PIP. During the sedimentation, PIP and POP may undergo regeneration into DIP, and labile PIP can be transformed into authigenic PIP. In seafloor sediments, a fraction of POP can undergo regeneration, leading to the release of DIP into the seawater. Additionally, unstable forms of particulate phosphorus have the potential to be transformed into authigenic carbon fluorapatite (CFA) through the process known as “sink switching” (see the text for more details).

DIP: dissolved inorganic phosphorus; DOP: dissolved organic phosphorus.

用,这一过程包括海洋沉积物中含磷汇的转换、磷向孔隙水中的释放、磷的局部过饱和以及自生 CFA 的沉淀^[25]。在沉积物孔隙水中,溶解磷酸盐主要以 HPO_4^{2-} 的形式存在,溶解磷酸盐在沉积物孔隙水中的富集与积累为 CFA 的沉淀奠定了基础^[1,8,25]。Ruttenberg^[22] 在前人研究的基础上提出了磷的顺序提取法 (SEDEX),从沉积物中分离出松散吸附的磷、铁结合磷、钙结合磷(包括 CFA 和生物磷灰石等)、有机结合磷和碎屑磷五种相态,使不同形态磷的定量分析成为可能,为研究沉积物中磷的循环与磷汇的转化提供了技术上的支持。

2.1 有机质的分解

沉降到海底的有机质被微生物分解,从而向沉积物孔隙水释放出磷酸盐,是孔隙水中磷酸盐最基本的来源^[1]。大部分颗粒有机物(约 85%)在海底沉积物中会被继续降解为 HPO_4^{2-} , 释放到孔隙水

中^[10,14,26]。释放到孔隙水中的 HPO_4^{2-} 一部分扩散到沉积物上覆的底层海水中,一部分保留在沉积物中最终以 CFA 的形式永久埋藏^[8,10,29]。

颗粒有机物的降解是通过一系列微生物参与的氧化还原反应进行的,是重要的早期成岩过程^[30-32]。这些代谢过程在海底沉积物中以反应自由能增加的顺序依次发生,包括有氧呼吸、反硝化、Mn 还原、Fe 还原、硫酸盐还原和产甲烷作用,形成海洋沉积物中经典的氧化还原阶梯^[30-31]。 O_2 作为热力学中微生物利用效率最高的电子受体,被微生物首先利用进行有氧呼吸^[30-32]。由于海水中的溶解氧含量相对较低,基本上在海底沉积物浅层中就被消耗殆尽^[30-32]。

Ruttenberg 和 Berner^[23] 通过对纽约长岛和密西西比三角洲两个站位的沉积物进行 SEDEX 分析发现,随着沉积物深度的增加, P_{Auth} 的浓度增加, P_{org} 的浓度降低,二者呈“镜像关系”。这一发现为 P_{org} 向 P_{Auth} 的转化提供了证据,说明有机质的分解为自

生 CFA 的形成提供了磷源。

2.2 铁的氧化还原循环

在海底沉积物中,铁的羟基氧化物可以吸附有机物分解释放到孔隙水中的 HPO_4^{2-} [29],增加了沉积物对磷酸盐的保存能力,而沉积物中的氧化还原反应可以使铁的羟基氧化物结合的磷重新释放回到孔隙水中 [29] (图 2)。Fe-P 的这种氧化还原循环,也可以为 CFA 的形成创造有利条件 [8,29]。

在沉积物浅层氧化带中存在的铁羟基氧化物 (FeOOH) 可以吸附 HPO_4^{2-} , 形成 P_{Fe} , 从而减少 HPO_4^{2-} 从沉积物向上覆海水的扩散损失 [8,29]。在沉积物氧化带的下方为亚氧带,微生物利用 FeOOH 作为电子受体降解有机物释放 HPO_4^{2-} , 与此同时, FeOOH 被还原为 Fe(II), 与之结合的 P 也被释放到孔隙水中,大大增加了孔隙水中 HPO_4^{2-} 的浓度 [8,29]。Fe(II) 在生物扰动、孔隙水扩散等作用下,或运输到亚氧带上方的氧化带,在那里被重新氧化为 FeOOH, 参与沉积物中的 P 循环;或运输到亚氧带下方的缺氧带,与硫酸盐还原作用形成的 S^{2-} 结合形成 FeS [8,29]。

Slomp 等 [29] 将沉积物孔隙水化学分析与固相 SEDEX 实验相结合,发现随着深度的增加, P_{org} 的浓度保持稳定或略有降低, P_{Fe} 的浓度减少, 自生 CFA 的浓度增加, 为 P_{Fe} 和 P_{org} 向自生 CFA 的转化提供了证据。他们认为, P_{Fe} 作为 P_{org} 和 CFA 的中间产物, 可能在沉积速率较低的非上升流地区 (如东澳大利亚大陆边缘) 的 CFA 形成中起关键作用 [29]。在这些地区的沉积物中, 有机质降解过程集中在沉积物-水界面附近, 如果没有 FeOOH 对磷酸盐的吸附, HPO_4^{2-} 将会很快扩散到上覆水体中 [29]。Fe-P 循环有效地将 P_{org} 降解释放的磷保留在沉积物中, 提高了沉积物中磷的含量, 有利于孔隙水中 HPO_4^{2-} 的富集 [27,29]。磷在以 CFA 的形式永久埋藏之前, 可以在 P_{org} 、溶解性 HPO_4^{2-} 、 P_{Fe} 之间循环数百次 [27]。而在沉积速率较高的环境中, P_{org} 则为 CFA 形成的重要磷源 [23]。

2.3 鱼类硬质碎屑的溶解

在海底沉积物中, 鱼类硬质碎屑 (P_{fish}) 的溶解可能是孔隙水磷酸盐浓度增加的又一种来源 [33-34]。

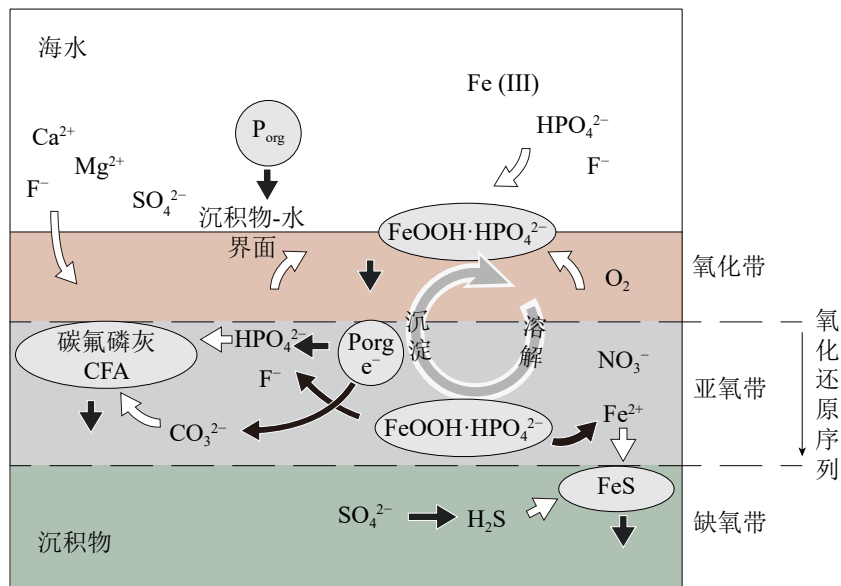


图 2 海洋沉积物中 P_{org} 和 P_{Fe} ($\text{FeOOH} \cdot \text{HPO}_4^{2-}$) 向 CFA 转换 [8]

在沉积物-水界面, FeOOH 从海水中吸附 HPO_4^{2-} 和 F^- 。随着沉积物中有机质的分解, HPO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 被释放到孔隙水中, 同时 FeOOH 还原溶解释放出 Fe^{2+} 、 HPO_4^{2-} 和 F^- , 导致孔隙水中这些离子的浓度增加, 促使自生 CFA 的沉淀。FeOOH 的还原产生的 Fe^{2+} 向下在沉积物缺氧带与硫化物一起沉淀为 FeS; 向上在氧化带被重新氧化成 FeOOH。有机质分解形成的 HPO_4^{2-} 一部分会向沉积物-水界面扩散, 被 FeOOH 重新吸收。

Fig.2 Schematic diagram of “sink switch” in marine sediments [8]

At the sediment-water interface, FeOOH can absorb HPO_4^{2-} and F^- from seawater. Upon the decomposition of organic matter, HPO_4^{2-} and CO_3^{2-} are released into the pore water. The reductive dissolution of FeOOH releases Fe^{2+} , HPO_4^{2-} , and F^- , leading to an increase in their concentrations within pore waters and the subsequent precipitation of authigenic carbon fluorapatite (CFA). The reduction of FeOOH results in the production of Fe^{2+} ions, which can either precipitate as FeS in the anoxic zone or be re-oxidized back into FeOOH in the oxidized zone. HPO_4^{2-} released from the decomposition of organic matter diffuses up toward the sediment-water interface, where it is reabsorbed by FeOOH.

鱼类的硬质碎屑包括骨骼、鳞片和牙齿等^[33], 其主要成分为含有 CO_3^{2-} 和 F^- 的羟基磷灰石, 氟含量一般 $< 1\%$ ^[35]。

由于羟基磷灰石在海水中是不饱和的, P_{fish} 在海水水柱中以及沉积物中均发生溶解^[36]。在大范围缺氧的海水中, P_{fish} 更不易被溶解, 从而能够沉降到海底沉积物中^[34,37]。在海底沉积物中, 一部分 P_{fish} 转化成更为稳定的 CFA, 永久埋藏在地质记录中^[10], 一部分 P_{fish} 在沉积物中继续溶解, 不仅为自生 CFA 的形成提供了 P 源, 其溶解形成的 F^- 、 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 也可自生 CFA 的沉淀提供重要的物质来源^[33]。

P_{fish} 的溶解是一个消耗氢离子的过程, 该过程的化学反应方程式可以简写为: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 10\text{Ca}^{2+} + 6\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。而沉积物中硫化物的氧化可以为 P_{fish} 的溶解提供氢离子, 涉及的反应可能有: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$; $4\text{FeS} + 9\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeOOH} + 4\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$; $5\text{H}_2\text{S} + 8\text{NO}_3^- \rightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ ^[38]。

2.4 特定生物对磷的富集作用

2.4.1 硫酸盐还原菌和大型硫化细菌的富磷过程

前人研究表明, 磷酸盐的富集还与硫酸盐还原菌以及大型硫化细菌的活动密切相关^[39,41]。一方面, 硫酸盐还原菌可以在缺氧条件下以硫酸盐为电子受体, 分解有机质, 释放磷酸盐^[42]; 大型硫化细菌则可以利用储存在自身细胞内的硝酸盐将硫化物氧化为硫酸盐, 为硫酸盐还原菌提供电子受体^[39]。另一方面, 大型硫化细菌可以在其细胞内以多聚磷酸盐 (polyphosphate, poly-P) 的形式储存磷^[43,44], 在缺氧或硫化环境中脉冲式地将其释放到孔隙水中, 使沉积物孔隙水中的磷酸盐浓度急剧增加^[35,39,45]; 而硫酸盐还原菌对有机碳的厌氧氧化提高了环境的硫化物浓度, 营造了有利于大型硫化细菌释放磷的硫化环境^[42]。因此, 在这两组微生物活跃的环境中, 孔隙水磷酸盐的浓度可大大提高。

大量文献报道了在已固结的富磷地层中发现的菌类化石及分子化石。例如, 中新世蒙特利组磷块岩中出现菌席结构的微体化石, 被认为是大型硫化细菌的残留物^[46]。再如, 前人对秘鲁大陆架富磷样品的分析表明, 其中的分子化石最有可能来自于脱硫弧菌和脱硫杆菌, 这些硫酸盐还原菌的分子化石与自生 CFA 的矿物晶格紧密结合, 因此推测硫酸盐还原菌直接参与了 CFA 的形成^[40-41,47]。

随着同位素技术的发展, 自生 CFA 结合的硫酸盐 (Phosphate associated sulfate, PAS) 中的硫同位素

值进一步揭示了硫细菌在 CFA 形成中的作用^[48]。当硫酸盐还原菌将硫酸盐还原为硫化物时, 会优先利用 ^{32}S , 而这些形成的硫化物在大型硫化细菌的作用下被重新氧化, 则会形成 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏轻的硫酸盐^[49]。Arning 等^[40,47] 测得秘鲁大陆架富磷样品中 PAS 的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{PAS}}$ 值约为 $5.9\text{‰} \sim 14.7\text{‰}$, 明显低于海水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (约 $21\text{‰} \sim 22\text{‰}$)^[50], 这表明与 CFA 结合的硫酸盐中有一部分来自于大型硫化细菌作用下的硫化物再氧化。Lumiste 等^[48] 对纳米比亚大陆架磷酸盐沉积物的研究再次验证了这一现象, $\delta^{34}\text{S}_{\text{PAS}}$ 值 ($17\text{‰} \sim 21\text{‰}$) 始终低于海水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 表明硫酸盐还原菌和大型硫化细菌在磷酸盐的富集过程中发挥了作用。

2.4.2 多聚磷酸盐在生物细胞内的储存与释放

多聚磷酸盐是一种由几个到上百个磷酸基团组成的链状无机化合物, 在细胞内常常与 Ca^{2+} 等阳离子螯合, 以电子致密颗粒的形式存在于细胞内^[39,51]。研究表明, 大型硫化细菌, 如 *Thiomargarita namibiensis* 和 *Beggiatoa*, 可以通过大量储存 poly-P 颗粒而富集磷酸盐, 具体机制为: 在氧化条件下, 从环境中吸收无机磷酸盐, 并将其浓缩为 poly-P 颗粒, 储存在细胞内^[39]; 在缺氧条件下, 通过水解 poly-P 获取能量和磷源, 向孔隙水中释放磷酸盐, 从而导致了局部磷酸盐浓度的急剧增加^[39,44]。

Schulz 和 Schulz^[39] 观察到在纳米比亚大陆架的沉积物中, 孔隙水磷酸盐浓度在沉积物表层的几厘米深处达到了陡峭的峰值 (约 300 mM), 大型硫化细菌 *Thiomargarita namibiensis* 的分布以及 CFA 的形成也集中在这一深度, 通过特异性染色证实了这些大型硫化细菌细胞内含有大量的 poly-P。他们认为正是由于大型硫化细菌将储存在其细胞内的大量 poly-P 释放, 使孔隙水中磷酸盐浓度达到局部过饱和, 导致了自生 CFA 的沉淀。Goldhammer 等^[52] 用 ^{33}P 放射性示踪剂记录了大型硫化细菌对 ^{33}P 标记磷酸盐的摄取, 他们观察到 ^{33}P 标记磷酸盐从细胞内的 poly-P 迅速转移到沉淀的磷灰石中, 这一过程在大型硫化细菌的作用下几乎是瞬间完成的, 且 CFA 的形成在缺氧条件下达到最大值, 为大型硫化细菌的特殊富磷机制提供了有力证据。Brock 和 Schulz-Vogt^[44] 通过培养了 *Beggiatoa* 得出结论, 其细胞内储存的 poly-P 释放与缺氧环境中硫化物浓度增加有关 (图 3)。

已有报道, 在海底沉积物中, 有孔虫和硅藻对磷酸盐的富集也有一定的贡献, 其富集机制可能与 poly-P 有关^[35,43,53-54]。

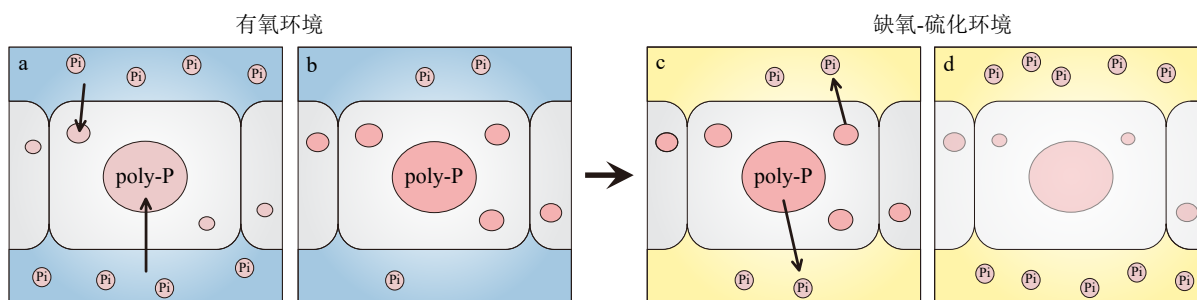


图3 大型硫化细菌 *Beggiatoa* 对磷酸盐的吸收和释放^[44]

a-b: 在有氧、低硫化物浓度的环境下, *Beggiatoa* 吸收磷酸盐并以 poly-P 的形式储存, 环境中的磷酸盐浓度减少;
c-d: 在缺氧-硫化环境, *Beggiatoa* 分解 poly-P, 并以磷酸盐的形式释放, 环境中的磷酸盐浓度增加。Pi 代表无机磷酸盐。

Fig.3 Proposed phosphate uptake by and release from *Beggiatoa*^[44]

a-b: Under oxic conditions, phosphate is taken by *Beggiatoa* and accumulated as polyphosphate. c-d: When the conditions change to anoxia and exposure to sulfide increases, *Beggiatoa* decomposes polyphosphate and release phosphate. This leads to an increase in phosphate in the medium.

Lomnitz 等^[53] 发现在秘鲁大陆边缘的最低含氧带 (oxygen minimum zone, OMZ), 沉积物向底层海水扩散的溶解磷酸盐通量始终高于沉降的总颗粒磷通量, 他们提出这可能是由于沉积物中的底栖有孔虫提供了溶解磷酸盐的来源。Glock 等^[54] 分析了秘鲁 OMZ 的底栖有孔虫细胞内的溶解磷酸盐含量, 结果表明其平均浓度比周围孔隙水高 2~3 个数量级, 说明底栖有孔虫能够在其细胞内主动富集溶解磷酸盐。透射电子显微镜 (TEM) 图像显示, 大多数有孔虫种属含有类似 poly-P 颗粒的电子致密体^[55], 因而推测底栖有孔虫的富磷机制与大型硫化细菌对 poly-P 的储存和释放过程相似^[54]。此外, 大多数底栖有孔虫可以主动排出镁离子, 去除了 Mg^{2+} 对 CFA 沉淀的抑制, 因此, 底栖有孔虫死亡后可以作为 CFA 的沉淀提供适宜的微环境^[54]。

Diaz 等^[43] 基于同步辐射高分辨率 X 射线光谱的应用, 在海洋表层沉积物 (年龄 < 3 年) 中检测到 poly-P 颗粒、磷灰石颗粒以及二者的过渡相, 这些大小相似的颗粒混合在一起且在 X 射线光谱谱线上存在相似性, 因此他们认为, 表层沉积物中 poly-P 向自生磷灰石的转变可以在较短的时间尺度内发生。特异性染色表明硅藻内存在 poly-P 颗粒^[56], 且硅藻可以产生促进 poly-P 颗粒解聚的磷酸酶^[57], 因此推测沉积物中的自生 CFA 中的磷可能来自硅藻内 poly-P 的释放与分解^[43]。如果这一假设得到证实, 鉴于硅藻在海洋环境中无处不在, 也许可以较好地解释“背景 CFA”的起源^[8-9]。

2.5 氧化还原条件对磷富集的影响

根据现代海洋水体的氧气和硫化氢浓度, 可以划分氧化 (oxic)、次氧化 (suboxic)、缺氧 (anoxic) 和

硫化 (euxinic) 4 种不同的水体条件: 当每升水中的溶解氧含量大于 2 mL 时为氧化条件; 当每升水中溶解氧含量为 0.2~2 mL 时为次氧化条件; 缺氧条件下水体溶解氧含量很低, 常常每升水中溶解氧含量小于 0.2 mL, 但没有硫化氢的出现; 当水体中有硫化氢出现时, 则是硫化条件^[58]。

已有研究表明, 底层海水及沉积物的氧化还原状态可以通过影响磷酸盐从海底沉积物向上覆海水的回流量, 从而改变磷酸盐在沉积物中的富集^[8]。这一过程与两种机制有关: ①磷酸盐在铁羟基氧化物上的吸附与释放过程^[8,59]; ②多聚磷酸盐在生物细胞内的储存与释放^[60]。

在上覆海水为缺氧条件的沉积物中, 有机物被微生物分解, 释放到孔隙水的大量磷酸盐容易扩散回上覆海水^[8,60]。当底层海水中有足够的溶解氧时, 表层沉积物中可以形成铁羟基氧化物, 从而吸附孔隙水中的磷酸盐, 以减少海底沉积物中的磷酸盐向上覆海水中的回流量^[1,8,29]。在沉降作用和生物扰动的作用下, 铁羟基氧化物吸附的磷在缺氧或硫化环境中解吸, 释放到孔隙水中, 增加了孔隙水磷酸盐的浓度^[1,8,29]。

大型硫化细菌在细胞内对多聚磷酸盐的富集过程, 也与沉积物的氧化还原条件波动密切相关^[39,48]。只有当环境中有足够的硝酸盐或溶解氧时, 大型硫化细菌才能够积累多聚磷酸盐, 而在缺氧的硫化环境中释放磷酸盐^[39,44]。这种在氧化环境中吸收磷、在还原环境中释放磷的机制, 与铁的氧化还原循环对磷的吸收和释放类似。因此, Lumiste 等^[48] 认为, 磷的富集与局部氧化环境的变化有关, 他们强调, 驱动大型硫化细菌和铁的羟基氧化物对磷富集的条件, 不是水柱或沉积物中某种特定的氧化还原状

态,而是氧化还原状态的改变。

3 自生 CFA 的沉淀机制

3.1 前体在 CFA 沉淀过程中的作用

当矿物中的相关离子在溶液中的实际活度乘积 (ion activity product, IAP) 高于溶解平衡常数 (K_{sp}) 时,矿物就会从溶液中成核沉淀。即当 IAP 大于矿物的 K_{sp} 时,则该溶液对该矿物来说是“过饱和”的。过饱和度决定了矿物沉淀的不同方式:晶体生长(最低过饱和度)、异质成核(中间过饱和度)或自发沉淀(最高过饱和度)。

实验室研究表明,CFA 的沉淀可能是通过前体相形成的^[1,8,25,52,60]。前体相包括无定形磷酸钙($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ACP)、磷酸八钙($\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, OCP)、透钙石($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD)、HAP 等^[45,54,61-62]。由于前体相的形成需要克服的成核活化能壁垒较低,沉淀速度较快,因此优先沉淀^[63]。

在中性或碱性条件下,HAP 是优先沉淀的磷灰石^[63],HAP 随后发生类质同象置换,形成在海洋环境中稳定存在的 CFA^[61,63-64]。而 HAP 的沉淀可能又经历了磷酸钙(CaP)前体阶段,如 ACP、OCP、DCPD 等^[61,63],这些 CaP 前体形成后通过直接固相转变或溶解-再沉淀过程转化为 HAP^[63]。

Cappellen 和 Berner^[64]通过室内实验提出,是否通过 CaP 前体形成磷灰石,取决于孔隙水中溶解磷酸盐的浓度相对于 CaP 是否达到过饱和状态^[1,61]。他们通过改变无镁人工海水($\text{pH}=8, t=25^\circ\text{C}$)中溶解磷酸盐的浓度,来改变溶液的饱和状态,实验表明:当总溶解磷酸盐的浓度 $> 450 \mu\text{M}$ 时,CFA 的沉淀通过 $\text{ACP} \rightarrow \text{OCP} \rightarrow \text{磷灰石}$ 的途径进行;当溶解磷酸盐的浓度为 $225 \sim 450 \mu\text{M}$ 时,CFA 通过 $\text{OCP} \rightarrow \text{磷灰石}$ 的方式形成;当溶解磷酸盐的浓度 $< 225 \mu\text{M}$ 时,磷灰石直接成核沉淀^[61,64]。他们认为,在高生产力地区,如上升流区,孔隙水中的总溶解磷酸盐的浓度达到高度过饱和,因此在上升流地区通过 CaP 前体的途径形成 CFA^[61,64];在非上升流区相对于 CaP 不饱和的孔隙水中,磷灰石直接成核沉淀。由于磷灰石直接沉淀需要克服的成核活化能壁垒显著提高,形成过程较为缓慢,因而孔隙水能够维持相对磷灰石的过饱和状态^[1,61,64]。

然而,与无镁人工海水相比,天然海水中 Mg^{2+} 的存在可能会抑制磷灰石的沉淀^[18,64]。Gunnars 等^[65]利用波罗的海海水溶液($\text{pH}=6.8, t=23 \sim 25^\circ\text{C}$)进行

实验,控制总溶解磷酸盐的初始浓度均为 $500 \mu\text{M}$,通过改变 Ca^{2+} 浓度从而改变 Ca/Mg 比以及饱和状态。他们发现,在相对于 OCP 不饱和的溶液中没有磷灰石沉淀,尽管溶液相对于 HAP、FAP 和 CFA 已达到过饱和。Gunnars 等^[65]认为,在天然海水中 OCP 的沉淀为磷灰石的形成提供了动力学边界,自生磷灰石在海洋环境中的沉淀是通过 OCP 前体相形成的,而非直接成核。

3.2 磷酸盐在碳酸钙表面的吸附与沉淀

近年来的研究表明,OCP 可以直接在碳酸钙基质上生长^[66],这种在另外一个固相上成核、生长的沉淀方式所需要的过饱和度要低于自发沉淀^[35]。由于海水中磷酸盐浓度通常较低(如全球海水 PO_4^{3-} 浓度约为 $2.3 \mu\text{M}$ ^[24],表 1),而碳酸钙是海洋沉积物中常见的固相,因此,磷酸盐在碳酸钙表面的吸附及沉淀可能是海底沉积物中 CFA 沉淀的重要机制。Wang 等^[67]首次使用原位原子力显微镜 (AFM) 观察到与 10 mM 磷酸盐溶液反应的方解石表面上 CaP 的成核和生长。

研究表明,磷酸盐在碳酸钙表面的吸附与 CaP 前体的沉淀受到吸附物的浓度、pH 等因素的控制^[68,70]。在低 pH 值($\text{pH} < 8$)时,ACP、DCPD 和 HAP 的沉淀是最主要的机制;在高 pH 值($\text{pH} > 8$),需要在高磷酸盐浓度($> 6.5 \text{ mM}$)的情况下,ACP、DCPD 和 HAP 才能发生沉淀^[68,71]。

Ren 等^[68]认为,方解石的溶解对 CaP 前体相的形成有重要作用。在 $\text{pH} \leq 7$ 、温度为 25°C 时,方解石溶解显著,OCP 在方解石表面形成沉淀^[68]。当 $\text{pH} \geq 8$ 时,在极低的磷酸盐浓度(约 $50 \mu\text{M}$)下仍有 CaP 沉淀形成。在这种情况下,方解石的溶解所产生的 Ca^{2+} 能够被 CaP 的沉淀及时消耗,因此推测方解石表面的溶解与 CaP 的沉淀是耦合的、同时发生的,可称之为界面耦合溶解-沉淀机制^[68]。在 pH 值一定的情况下,磷酸盐浓度低于一定值时,磷酸盐

表 1 不同海洋环境中的磷酸盐浓度 ^[68]			
Table 1 Phosphate concentrations in different marine environments ^[68]			
	磷酸盐浓度/ μM	地区	参考文献
海水	2~3	全球海洋	[24]
	300	纳米比亚大陆架	[39]
沉积物孔隙水	3~430	加拿大圣劳伦斯	[69]
	600~1050	美国长岛海湾	[8]

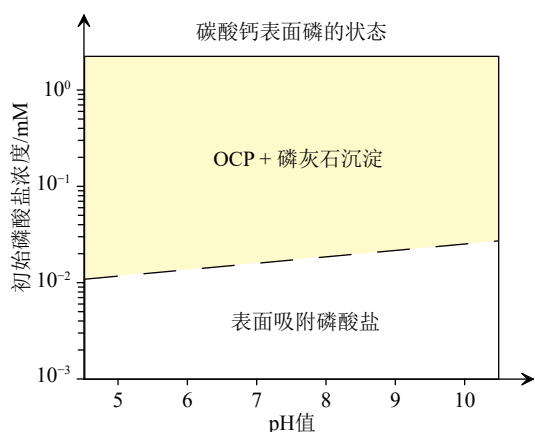


图4 磷在碳酸钙表面的状态与pH值、初始磷酸盐浓度的关系^[68]

Fig.4 Relationship of the state of P on the surface changes to pH and initial phosphate concentrations^[68]

只吸附在碳酸钙表面,而不会发生沉淀^[68](图4)。

3.3 CFA的交代成因及其鉴别标志

Ren等^[68]提出的界面耦合溶解-沉淀机制从微观上揭示了交代作用的过程。交代作用是指:一种矿物沉淀以后,溶液中组成化合物的离子呈饱和状态,矿物与溶液处于动态平衡之中,但元素的迁移并未停止,当溶液中出现了能够形成更低溶度积的化合物的离子,则原矿物溶解,溶度积更小的化合物沉淀。

CFA的交代是指CFA在先前沉淀的旧矿物的位置上发生沉淀,这一过程涉及旧矿物(主要是方解石)的溶解和CFA在其位置上的沉淀,可以称为“置换”或“蚀变”,置换过程中岩石的体积没有发生变化^[72]。需要强调的是,方解石晶格中的 CO_3^{2-} 无法直接被 PO_4^{3-} 取代,必须发生旧矿物的溶解^[73],这是交代成因与非交代成因的CFA最本质的区别。

交代成因的CFA往往在磷块岩中被识别,由于交代成因CFA的富集而使原先存在的岩石磷含量升高的过程称为“磷酸盐化”。对一些磷块岩(如海山磷块岩)来说,交代成因是最主要的成磷机制^[72]。CFA的交代成因可以通过以下标志识别:

(1) 岩相学特征

前人描述了秘鲁大陆架磷块岩中CFA交代碳酸钙的发生顺序:CFA首先在有孔虫壳壁上的孔洞中沉淀,之后碳酸钙发生溶解,最后CFA填充了有孔虫的腔体^[48,72]。

由于在生物的 CaCO_3 壳体中,晶体的排列是由壳体内有机晶格的排布决定的^[72],当发生置换时,这种有机基质也可以控制CFA晶体的取向,从而使

得CFA替代碳酸钙后可以保留原先存在的生物的微结构^[72]。因此,在交代成因为主的磷块岩中,可以存在大量已经发生磷化但形态仍保存良好的有孔虫化石。

在中度至重度磷酸盐化的石灰岩中,大部分碳酸钙发生溶解,CFA基质通常含有少量残留的碳酸盐^[74],呈现出交代不彻底的交代残余结构(图5),如交代生物假象结构、交代角砾状结构等^[73]。有孔虫外壳壁的碳酸钙通常不易被CFA完全溶解或取代^[75]。在正反偏光显微镜下,有孔虫壳的腔体中及介壳间可观察到CFA交代残留的方解石^[73]。

(2) 化学组分特征

交代过程中,由于碳酸氢盐可作为缓冲剂存在于孔隙水中,维持pH值和 CO_3^{2-} 含量的相对稳定,使最终形成的CFA结构 CO_3^{2-} 含量维持在稳定的较高水平^[76-77]。而在缺乏碳酸氢盐作为缓冲剂的环境中,由于有机质的氧化使得溶液的pH值降低,从而大大降低了溶液中 CO_3^{2-} 的含量,在这种环境下形成的CFA的结构 CO_3^{2-} 含量明显较低^[78]。

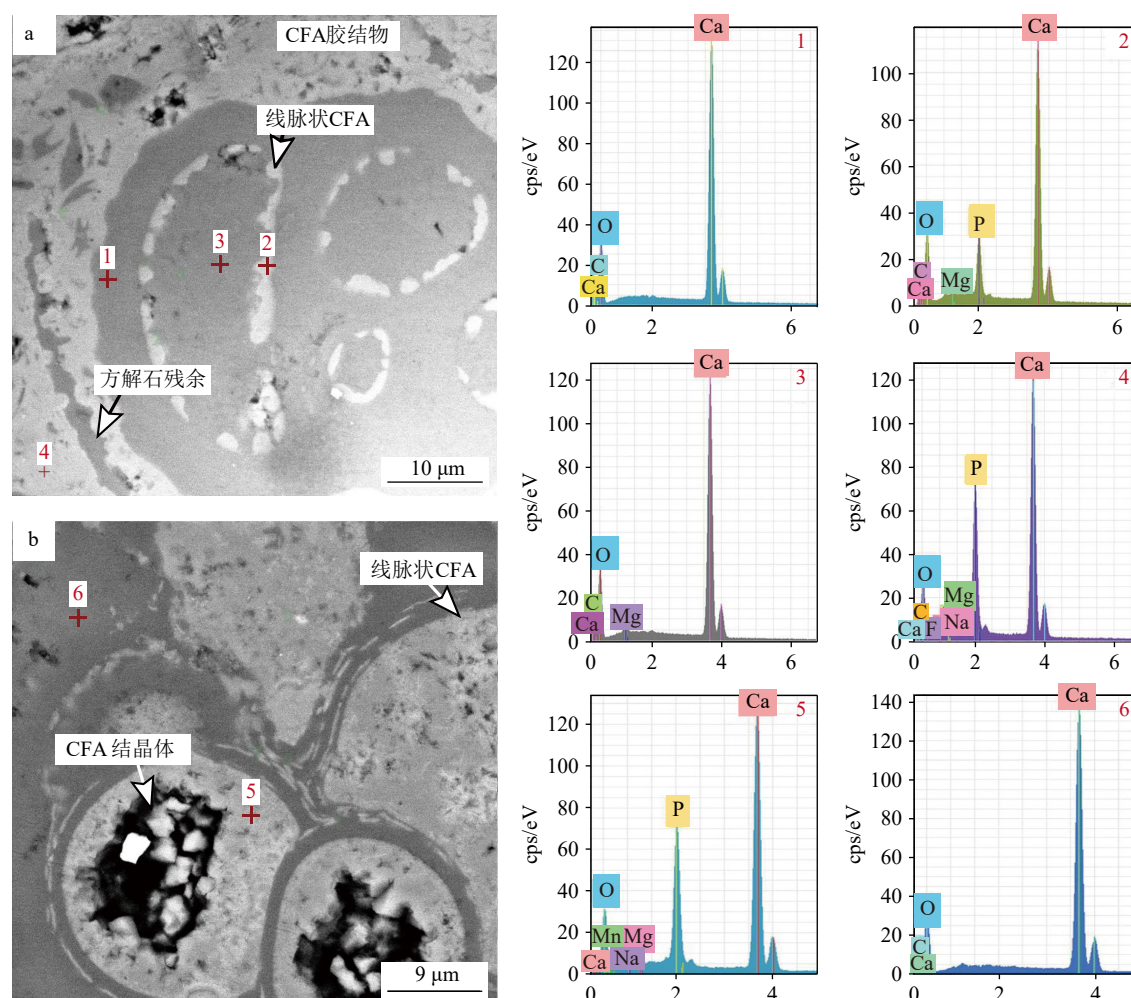
如前所述,当碳酸钙存在时,CFA前体相的沉淀所需要的磷酸盐浓度低于其自发沉淀时所需的磷酸盐浓度,因此交代成因的CFA与非交代相比,可以形成于有机质含量更低的环境中。Birch^[79]通过对非洲南部大陆边缘磷块岩的研究表明,与非交代成因的磷块岩相比,交代成因为主的磷块岩有机碳含量较低,且硫含量偏低, $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比值较高。

(3) 同位素特征

CFA中结构 CO_3^{2-} 的碳同位素值可以为CFA的沉淀机制提供线索^[76],在区分CFA的交代成因和非交代成因上特别有效^[77]。

海洋中自生CFA的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与其生成环境密切相关^[18,77]。由于沉积物孔隙水中溶解的碳酸氢盐含量很小,因此,有机质氧化分解释放的无机碳对孔隙水中的无机碳同位素值的贡献较大^[18,77]。众所周知,微生物在分解有机物时会优先利用 ^{12}C ,从而导致向孔隙水中释放的无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏负,最低可低至约 -25‰ PDB ^[77]。孔隙水碳酸氢盐与海水中碳酸氢盐($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=0$)能够发生混合,因此,非交代成因CFA的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也是两个端元混合的结果,据统计,非交代成因CFA的 $\delta^{13}\text{C}$ 最大值为 -6.8‰ PDB ^[77]。

由于交代成因CFA形成的孔隙水环境中存在方解石溶解,方解石溶解后释放相当量的碳酸氢根离子到孔隙水中,因此,交代成因的CFA中结构 CO_3^{2-} 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要受碳酸钙溶解的主导^[18,77]。海相

图 5 CFA 交代方解石的图像^[75]

左边的图像为扫描电子显微镜(SEM)图像, 右边的图像为左图中对应点的能量色散谱(EDS)。

有孔虫的碳酸钙壳壁(深灰色)显示出被 CFA 交代的特征: CFA 以隐晶质胶结物(CFA cement, 白色)的形式存在于基质中, 碳酸钙壳壁部分残余(深灰色); 在有孔虫外壳上 CFA 沿平行于房室壁的孔洞依次排列, 形成线脉状(CFA lining, 浅灰色)。在有孔虫的空腔内 CFA 形成结晶体(CFA crystals, 白色-浅灰色)。

Fig.5 Images of authigenic carbon fluorapatite (CFA) replacement of calcite in foraminifera tests^[75]

The left panels represent the scanning electron microscopy (SEM) images and the right panels are Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) point analyses. The calcium carbonate shell wall of foraminifera (dark gray) shows features of replacement by CFA: CFA is present in the matrix as cryptocrystalline cement (CFA cement, white), with partial remnants of the calcium carbonate shell wall (dark gray); on the foraminiferal shell CFA is sequentially arranged along the pores parallel to the atrial wall, forming a linear vein (CFA lining, light gray). CFA crystals (CFA crystals, white-light gray) in the cavity of foraminifera.

碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值长期在 $-1\text{‰} \sim +2\text{‰}$ PDB 范围内波动, 短时间内可能达到 $-2\text{‰} \sim +5\text{‰}$ PDB, 随着地理环境和深度的变化而有所不同^[18]。而在富含有机物的体系中, 交代成因的 CFA 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也会因为有机碳氧化分解产生的 ^{12}C 的加入而负偏^[76-77]。据统计, 交代成因 CFA 的 $\delta^{13}\text{C}$ 最小值约为 -3.8‰ PDB^[77]。

综上所述, 可以根据碳同位素值大致确定一个范围, 当海洋磷块岩中的 CFA 结构 CO_3^{2-} 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布在 $-4\text{‰} \sim +5\text{‰}$ PDB 的范围内或附近时, 可能通过交代成因形成; 当 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显低于 -6.8‰ PDB

时, 则不是通过交代成因形成的(图 6)。

4 结论与展望

(1) 海洋沉积物中自生 CFA 的物质来源包括有机质的降解、铁结合磷的释放、鱼类硬质碎屑的溶解、多聚磷酸盐的解聚等。沉积物中, 大型硫化细菌等生物对多聚磷酸盐的储存与释放能够促进孔隙水磷酸盐浓度的急剧增加, 而有机磷和铁结合磷则可以通过“汇转换”转变为稳定的自生 CFA, 这些

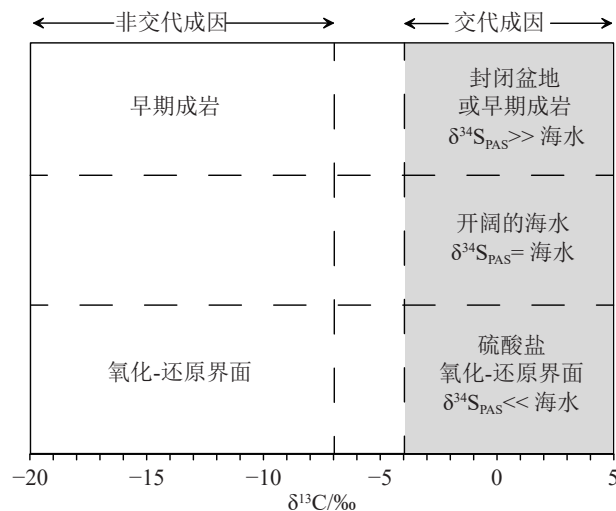


图 6 CFA 的不同形成机制及形成环境^[77]

CFA 的结构 CO_3^{2-} 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 CFA 的不同形成机制提供了鉴别依据, 结构 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{PAS}}$ 值反映了 CFA 在沉积物中的形成环境。交代成因 CFA 既可以形成于硫酸盐还原条件下, 又可以形成于开阔海水或硫酸盐还原-氧化界面。在封闭盆地或早期成岩过程中, 硫酸盐还原作用为主导, 由于孔隙水与海水无法及时交换, 导致剩余在孔隙水中的 SO_4^{2-} 其 $\delta^{34}\text{S}$ 偏重; 而在硫酸盐氧化-还原界面, 在大型硫化细菌的参与下形成的 SO_4^{2-} 其 $\delta^{34}\text{S}$ 偏轻 (见 2.4.1 节)。

Fig.6 Different formation mechanisms and environments of authigenic carbon fluorapatite (CFA)^[77]

The $\delta^{13}\text{C}$ values of structural CO_3^{2-} of CFA can be used to distinguish the precipitation mechanism of CFA. The $\delta^{34}\text{S}_{\text{PAS}}$ value of structural SO_4^{2-} reflects the environment of CFA formation in the sediment. Alternative CFA can be formed under sulfate reduction conditions, as well as in open seawater or at sulfate reduction-oxidation interfaces (see 2.4.1).

过程受到氧化还原条件波动的重要影响。此外, CFA 还可以通过交代方解石等矿物形成, 交代成因的 CFA 可通过岩相学特征、化学组分及同位素组成特征来进行鉴别。

(2) 自生 CFA 在沉淀过程中可能经历了不同的前体相阶段, 通过形成 CaP 前体和 HAP 的途径沉淀。CaP 前体形成后通过直接固相转变或溶解-再沉淀过程转化为 HAP, 之后形成稳定性更高的 CFA。CaP 前体可以吸附在碳酸钙表面并发生沉淀, 碳酸钙表面的溶解与 CaP 的沉淀很可能是耦合的、同时发生的, 而 CaP 前体的沉淀与介质流体的 pH、温度等因素密切相关。

(3) 已有实验研究表明, 在低磷浓度下磷灰石无法越过 CaP 前体阶段从溶液中直接沉淀, CaP 前体是否为 CFA 沉淀的必经途径尚无定论, 并且不同 CaP 前体的沉淀顺序以及各种前体相之间的相互关系还需要进一步确认。今后可以通过不断完善实验室模拟条件、数值模拟与实验模拟相结合、原位观测与实验室实验相结合等方式, 进一步厘清 CaP 前体相的沉淀在 CFA 形成过程中的重要作用。例如, 可在上升流和非上升流海区设置新型专用沉积物捕集器, 并在其下方的表层沉积物或沉积物-水界面处设置原位观测实验室, 开展精细的原位

时间序列观测, 配合相应的岸上实验室研究, 为自生 CFA 与前体相之间的关系及其形成环境提供直接证据。同时, 沉积物捕集器所获取的沉降颗粒物质可为研究不同海洋环境中 CFA 的物质来源提供材料。

(4) 有关 poly-P 颗粒在 CFA 自生沉淀过程的作用机制可能是另一个有希望的潜在研究方向。Poly-P 颗粒在“背景 CFA”的形成中所起的具体作用尚不明确, 目前已知大型硫化细菌和硅藻可以通过在细胞内储存 poly-P 颗粒从而使磷酸盐得到浓缩、富集, 而硅藻的 poly-P 颗粒解聚后可能转化为离散的磷灰石颗粒, 这表明 poly-P 颗粒可能直接导致了 CFA 的沉淀。其具体过程及 poly-P 在这些过程中的作用涉及生物或生物活性化学物质的调控, 可以通过原位的观测实验以及跨学科交叉研究, 例如分析沉积剖面不同深度的沉积物中磷酸酶的活性、不同生物控制磷酸酶的基因表达, 从分子生物学的角度对 poly-P 在自生 CFA 形成中的作用开展进一步研究。

致谢: 感谢吴自军教授在本文写作过程中给予的专业性指导和建议。

参考文献 (References)

- [1] Föllmi K B. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits[J]. *Earth-Science Reviews*, 1996, 40(1-2): 55-124.
- [2] Ashley K, Cordell D, Mavinic D. A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(6): 737-746.
- [3] Tyrrell T. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production[J]. *Nature*, 1999, 400(6744): 525-531.
- [4] Bjerrum C J, Canfield D E. Ocean productivity before about 1.9 Gyr ago limited by phosphorus adsorption onto iron oxides[J]. *Nature*, 2002, 417(6885): 159-162.
- [5] 周强, 姜允斌, 郝记华, 等. 磷的生物地球化学循环研究进展 [J]. *高校地质学报*, 2021, 27(2): 183-199. [ZHOU Qiang, JIANG Yunbin, HAO Jihua, et al. Advances in the study of biogeochemical cycles of phosphorus[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2021, 27(2): 183-199.]
- [6] McElroy M B. Marine biological controls on atmospheric CO₂ and climate[J]. *Nature*, 1983, 302(5906): 328-329.
- [7] Algeo T J, Ingall E. Sedimentary C_{org}: P ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric pO₂[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 256(3-4): 130-155.
- [8] Ruttenger K C. The global phosphorus cycle[M]//Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2014, 10: 499-558.
- [9] Defforey D, Paytan A. Phosphorus cycling in marine sediments: Advances and challenges[J]. *Chemical Geology*, 2018, 477: 1-11.
- [10] Froelich P N, Bender M L, Luedtke N A, et al. The marine phosphorus cycle[J]. *American Journal of Science*, 1982, 282(4): 474-511.
- [11] Arning E T, Lückge A, Breuer C, et al. Genesis of phosphorite crusts off Peru[J]. *Marine Geology*, 2009, 262(1-4): 68-81.
- [12] Delaney M L. Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1998, 12(4): 563-572.
- [13] Tribble J S, Arvidson R S, Lane M III, et al. Crystal chemistry, and thermodynamic and kinetic properties of calcite, dolomite, apatite, and biogenic silica: applications to petrologic problems[J]. *Sedimentary Geology*, 1995, 95(1-2): 11-37.
- [14] Paytan A, McLaughlin K. The oceanic phosphorus cycle[J]. *ChemInform*, 2007, 38(20): 563-576.
- [15] Filippelli G M, Delaney M L. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(9): 1479-1495.
- [16] 刘世荣, 胡瑞忠, 周国富, 等. 织金新华磷矿碎屑磷灰石的矿物成分研究 [J]. *矿物学报*, 2008, 28(3): 244-250. [LIU Shirong, HU Ruizhong, ZHOU Guofu, et al. Study on the mineral composition of the clastic phosphate in Zhijin phosphate deposits, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2008, 28(3): 244-250.]
- [17] Hughes J M, Rakovan J F. Structurally robust, chemically diverse: apatite and apatite supergroup minerals[J]. *Elements*, 2015, 11(3): 165-170.
- [18] Jarvis I. Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns[J]. *Eclogae Geologicae Helveticae*, 1994, 87(3): 643-700.
- [19] Pan Y, Fleet M E. Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2002, 48(1): 13-49.
- [20] Nathan Y, Sass E. Stability relations of apatites and calcium carbonates[J]. *Chemical Geology*, 1981, 34(1-2): 103-111.
- [21] Piper D Z, Perkins R B. Geochemistry of a marine phosphate deposit: A signpost to phosphogenesis[M]//Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Amsterdam Elsevier, 2014, 13: 293-312.
- [22] Ruttenger K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(7): 1460-1482.
- [23] Ruttenger K C, Berner R A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(5): 991-1007.
- [24] Benitez-Nelson R C. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems[J]. *Earth-Science Reviews*, 2000, 51(1-4): 109-135.
- [25] Filippelli G M. Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: The deep time perspective[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(6): 759-766.
- [26] Faul K L, Paytan A, Delaney M L. Phosphorus distribution in sinking oceanic particulate matter[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 97(3-4): 307-333.
- [27] Ruttenger K C. Reassessment of the oceanic residence time of phosphorus[J]. *Chemical Geology*, 1993, 107(3-4): 405-409.
- [28] Howarth R W, Jensen H, Marino R, et al. Transport to and processing of P in near-shore and oceanic waters[M]//Phosphorus in the Global Environment. Chichester: John Wiley & Sons, 1995, 54: 323-345.
- [29] Slomp C P, Epping E H G, Helder W, et al. A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments[J]. *Journal of Marine Research*, 1996, 54(6): 1179-1205.
- [30] Froelich P N, Klinkhammer G P, Bender M L, et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(7): 1075-1090.
- [31] Glud R N. Oxygen dynamics of marine sediments[J]. *Marine Biology Research*, 2008, 4(4): 243-289.
- [32] 郑旻, 罗敏, 潘彬彬, 等. 海洋沉积物溶解氧消耗研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2023, 38(3): 236-255. [ZHENG Min, LUO Min, PAN Binbin, et al. Research progress of oxygen consumption in marine sediments[J]. *Advances in Earth Science*, 2023, 38(3): 236-255.]
- [33] Suess E. Phosphate regeneration from sediments of the Peru continental margin by dissolution of fish debris[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(4): 577-588.
- [34] Schenau S J, De Lange G J. Phosphorus regeneration vs. burial in sediments of the Arabian Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2001, 75(3): 201-217.
- [35] Omelon S, Ariganello M, Bonucci E, et al. A review of phosphate mineral nucleation in biology and geobiology[J]. *Calcified Tissue International*, 2013, 93(4): 382-396.
- [36] Atlas E, Culbertson C, Pytkowicz R M. Phosphate association with Na⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1976, 4(3): 243-254.

- [37] Slomp C P, Van Cappellen P. The global marine phosphorus cycle: sensitivity to oceanic circulation[J]. *Biogeosciences*, 2007, 4(2): 155-171.
- [38] Froelich P N, Arthur M A, Burnett W C, et al. Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: Phosphorite precipitation[J]. *Marine Geology*, 1988, 80(3-4): 309-343.
- [39] Schulz H N, Schulz H D. Large sulfur bacteria and the formation of phosphorite[J]. *Science*, 2005, 307(5708): 416-418.
- [40] Arning E T. Phosphogenesis in coastal upwelling systems—bacterially-induced phosphorite formation[D]. Bremen: Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2008.
- [41] Berndmeyer C, Birgel D, Brunner B, et al. The influence of bacterial activity on phosphorite formation in the Miocene Monterey Formation, California[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2012, 317-318: 171-181.
- [42] Cosmidis J, Benzerara K, Menguy N, et al. Microscopy evidence of bacterial microfossils in phosphorite crusts of the Peruvian shelf: Implications for phosphogenesis mechanisms[J]. *Chemical Geology*, 2013, 359: 10-22.
- [43] Diaz J, Ingall E, Benitez-Nelson C, et al. Marine polyphosphate: A key player in geologic phosphorus sequestration[J]. *Science*, 2008, 320(5876): 652-655.
- [44] Brock J, Schulz-Vogt H N. Sulfide induces phosphate release from polyphosphate in cultures of a marine Beggiatoa strain[J]. *The ISME Journal*, 2011, 5(3): 497-506.
- [45] Mänd K, Kirsimäe K, Lepland A, et al. Authigenesis of biomorphic apatite particles from Benguela upwelling zone sediments off Namibia: The role of organic matter in sedimentary apatite nucleation and growth[J]. *Geobiology*, 2018, 16(6): 640-658.
- [46] Williams L A, Reimers C. Role of bacterial mats in oxygen-deficient marine basins and coastal upwelling regimes: Preliminary report[J]. *Geology*, 1983, 11(5): 267-269.
- [47] Arning E T, Birgel D, Brunner B, et al. Bacterial formation of phosphatic laminites off Peru[J]. *Geobiology*, 2009, 7(3): 295-307.
- [48] Lumiste K, Mänd K, Bailey J, et al. Constraining the conditions of phosphogenesis: Stable isotope and trace element systematics of Recent Namibian phosphatic sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 302: 141-159.
- [49] McArthur J M, Benmore R A, Coleman M L, et al. Stable isotopic characterisation of francolite formation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1986, 77(1): 20-34.
- [50] Paytan A, Kastner M, Campbell D, et al. Sulfur isotopic composition of Cenozoic seawater sulfate[J]. *Science*, 1998, 282(5393): 1459-1462.
- [51] 马芮, 苏莉, 宋宇昊, 等. 多聚磷酸盐: 菌体内多功能调控子和环境压力守护者[J]. *微生物学通报*, 2017, 44(7): 1736-1746. [MA Rui, SU Li, SONG Yuhao, et al. Inorganic polyphosphate: the multifunctional regulator and the guardian of environmental stresses in bacteria[J]. *Microbiology China*, 2017, 44(7): 1736-1746.]
- [52] Goldhammer T, Brüchert V, Ferdelman T G, et al. Microbial sequestration of phosphorus in anoxic upwelling sediments[J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3(8): 557-561.
- [53] Lomnitz U, Sommer S, Dale A W, et al. Benthic phosphorus cycling in the Peruvian oxygen minimum zone[J]. *Biogeosciences*, 2016, 13(5): 1367-1386.
- [54] Glock N, Romero D, Roy A S, et al. A hidden sedimentary phosphate pool inside benthic foraminifera from the Peruvian upwelling region might nucleate phosphogenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 289: 14-32.
- [55] LeKieffre C, Bernhard J M, Mabilieu G, et al. An overview of cellular ultrastructure in benthic foraminifera: New observations of rotalid species in the context of existing literature[J]. *Marine Micropaleontology*, 2018, 138: 12-32.
- [56] Crawford R M. The protoplasmic ultrastructure of the vegetative cell of *Melosira varians* C. A. Agardh[J]. *Journal of Phycology*, 1973, 9(1): 50-61.
- [57] Ruttenger K C, Dyhrman S T. Temporal and spatial variability of dissolved organic and inorganic phosphorus, and metrics of phosphorus bioavailability in an upwelling-dominated coastal system[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2005, 110(C10): C10S13.
- [58] 张明亮, 郭伟, 沈俊, 等. 古海洋氧化还原地球化学指标研究新进展[J]. *地质科技情报*, 2017, 36(4): 95-106. [ZHANG Mingliang, GUO Wei, SHEN Jun, et al. New progress on geochemical indicators of ancient oceanic redox condition[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2017, 36(4): 95-106.]
- [59] Gächter R, Meyer J S, Mares A. Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1988, 33(6): 1542-1558.
- [60] Ingall E, Jahnke R. Influence of water-column anoxia on the elemental fractionation of carbon and phosphorus during sediment diagenesis[J]. *Marine Geology*, 1997, 139(1-4): 219-229.
- [61] Krajewski K P, van Cappellen P, Trichet J, et al. Biological processes and apatite formation in sedimentary environments[J]. *Ecologiae Geologicae Helveticae*, 1994, 87(3): 701-745.
- [62] Borkiewicz O, Rakovan J, Cahill C L. Time-resolved in situ studies of apatite formation in aqueous solutions[J]. *American Mineralogist*, 2010, 95(8-9): 1224-1236.
- [63] Wang L J, Nancollas G H. Calcium orthophosphates: crystallization and dissolution[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(11): 4628-4669.
- [64] Cappellen P V, Berner R A. Fluorapatite crystal growth from modified seawater solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(5): 1219-1234.
- [65] Gunnars A, Blomqvist S, Martinsson C. Inorganic formation of apatite in brackish seawater from the Baltic Sea: an experimental approach[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 91(1-4): 15-26.
- [66] Rokidi S, Combes C, Koutsoukos P G. The calcium phosphate-calcium carbonate system: Growth of Octa calcium phosphate on calcium carbonates[J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(5): 1683-1688.
- [67] Wang L J, Ruiz-Agudo E, Putnis C V, et al. Kinetics of calcium phosphate nucleation and growth on calcite: implications for predicting the fate of dissolved phosphate species in alkaline soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 834-842.
- [68] Ren C, Li Y F, Zhou Q, et al. Phosphate uptake by calcite: Constraints of concentration and pH on the formation of calcium phosphate precipitates[J]. *Chemical Geology*, 2021, 579: 120365.

- [69] Sundby B, Gobeil C, Silverberg N, et al. The phosphorus cycle in coastal marine sediments[J]. *Limnology & Oceanography*, 1992, 37(6): 1129-1145.
- [70] Xu N, Yin H W, Chen Z G, et al. Mechanisms of phosphate retention by calcite: effects of magnesium and pH[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, 14(3): 495-503.
- [71] Xu N, Chen M, Zhou K R, et al. Retention of phosphorus on calcite and dolomite: speciation and modeling[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(66): 35205-35214.
- [72] Lamboy M. Phosphatization of calcium carbonate in phosphorites: microstructure and importance[J]. *Sedimentology*, 1993, 40(1): 53-62.
- [73] 潘家华, 刘淑琴, 罗照华, 等. 太平洋海山磷酸盐的产状、特征及成因意义 [J]. *矿床地质*, 2007, 26(2): 195-203. [PAN Jiahua, LIU Shuqin, LUO Zhaohua, et al. Modes of occurrence and characteristics of phosphorates on Pacific Guyots and their genetic significance[J]. *Mineral Deposits*, 2007, 26(2): 195-203.]
- [74] Benninger L M, Hein J R. Diagenetic evolution of seamount phosphate[M]//Glenn C R, Prévôt L, Lucas J. Marine Authigenesis: from Global to Microbial. Tulsa, Oklahoma: SEPM, 2000: 245-256.
- [75] Benites M, Hein J R, Mizell K, et al. Miocene phosphatization of rocks from the summit of Rio Grande Rise, southwest Atlantic Ocean[J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2021, 36(9): e2020PA004197.
- [76] McArthur J M, Coleman M L, Bremner J M. Carbon and oxygen isotopic composition of structural carbonate in sedimentary francolite[J]. *Journal of the Geological Society*, 1980, 137(6): 669-673.
- [77] Benmore R A, Coleman M L, McArthur J M. Origin of sedimentary francolite from its sulphur and carbon isotope composition[J]. *Nature*, 1983, 302(5908): 516-518.
- [78] 潘家华, 刘淑琴, 杨忆, 等. 太平洋水下海山磷酸盐的成因及形成环境 [J]. *地球学报*, 2004, 25(4): 453-458. [PAN Jiahua, LIU Shuqin, YANG Yi, et al. The origin and formation environment of phosphates on submarine guyots of the Pacific Ocean[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2004, 25(4): 453-458.]
- [79] Birch G F. A model of penecontemporaneous phosphatization by diagenetic and authigenic mechanisms from the western margin of southern Africa[M]//Bentor Y. Marine Phosphorites—Geochemistry, Occurrence, Genesis. Jerusalem, Israel: SEPM, 1980: 70-100.