

# 末次盛冰期以来冲绳海槽中部沉积物有机碳和磷的地球化学研究

马奎<sup>1</sup>, 李铁<sup>1</sup>, 孙治雷<sup>2</sup>, 张现荣<sup>2</sup>, 柳嘉怡<sup>3</sup>, 朱茂旭<sup>1</sup>

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 自然资源部 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071; 3. 山东省青岛第二中学, 山东 青岛 266500)

**摘要:** 利用元素及同位素地球化学方法研究了冲绳海槽中部沉积物岩芯中有机碳及磷的地球化学特征及影响因素。结果表明, 冲绳海槽沉积速率(16.5~32.5 cm/ka)变化小, 不是沉积物中有机碳埋藏的重要影响因素。相对于全新世氧化性底水环境, 末次盛冰期/冰消期冲绳海槽缺氧底水环境提高了沉积物对有机碳的埋藏效率。冲绳海槽沉积物中各形态磷的相对含量与其他边缘海沉积物中的相似。交换态磷(Ex-P)含量低、变化小。末次盛冰期/冰消期缺氧底水环境下铁氧化物的还原溶解导致铁结合磷(Fe-P)释放以及自生磷矿物(Au-P)的形成。全新世氧化性底水条件有利于铁氧化物的有效再生及对磷的再吸附, 但不利于 Au-P 的保存。总有机碳(TOC)和有机磷(Org-P)之间良好的相关性表明 TOC 埋藏对 Org-P 含量的重要控制作用。冲绳海槽沉积物中碎屑磷(De-P)含量低于长江口及东海陆架沉积物中的含量, 这与陆源碎屑向外海传输减弱有关。在约 9.3 ka BP(岩芯 200 cm 深度), TOC、Fe-P、Org-P、De-P 以及 Fe<sub>HR</sub> 均出现的极小值可能由物质坡移造成。

**关键词:** 末次盛冰期; 冲绳海槽中部; 沉积物; 有机碳; 磷形态

中图分类号: P714+.4 文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2020)11-0019-09

DOI: 10.11759/hyxx20200311001

海洋沉积物中有机碳的矿化是成岩作用的主驱动力, 对相关元素的生物地球化学循环起着重要作用<sup>[1]</sup>。有机碳的成岩矿化受多种因素的影响, 如有机质来源、沉积速率、底水氧化还原条件等, 从而影响有机碳的埋藏效率<sup>[1-2]</sup>。磷作为海洋中的重要营养元素, 在海洋中经过初级生产/再生、吸附/解吸等一系列循环, 一部分最终埋藏在沉积物中, 其埋藏通量和形态受一系列因素的影响<sup>[3]</sup>。埋藏的磷还会发生一系列成岩循环, 其中, 有机磷矿化、铁锰氧化物的还原性溶解以及自生矿物的形成是磷成岩循环最重要过程。孔隙水磷一部分可扩散进入上覆水体再循环, 另一部分形成自生矿物被永久埋藏<sup>[4]</sup>。因此, 海洋沉积物中有机碳和磷的埋藏及成岩循环对全球碳、磷及相关元素的成岩循环具有重要意义。

位于东海陆架边缘的冲绳海槽为弧后盆地, 其不仅是重要的地质构造单元, 也是沉积和成岩作用的重要场所<sup>[5-8]</sup>。自末次盛冰期以来, 由于海平面上升, 冲绳海槽的水动力学条件、沉积环境及沉积物来源、底水氧化还原条件等都经历了很大变化<sup>[5-8]</sup>。不同研究者利用冲绳海槽沉积记录揭示了全球气候的

演化<sup>[5-6, 9]</sup>。然而, 末次盛冰期以来, 沉积环境变化对沉积物中有机碳成岩矿化以及磷地球化学影响的研究却很有限。本文对冲绳海槽中部一根长 6 m 的重力柱沉积物开展研究, 揭示末次盛冰期以来沉积环境的改变对沉积物中有机碳和磷成岩作用的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况及样品采集

冲绳海槽从台湾岛东北部的兰阳平原一直延伸到琉球群岛的西南部, 是东海陆架与西太平洋之间的弧后盆地, 也是太平洋西边界流——黑潮的重要通道<sup>[10]</sup>。冲绳海槽从东北向西南方向延伸, 长约 1 000 km, 北

收稿日期: 2020-03-11; 修回日期: 2020-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(41776085, 91858208); 中国海洋地质调查局海洋地质调查项目(DD20190819)

[Foundation: National Natural Science Foundation of China, Nos. 41776085, 91858208; Marine Geological Survey Program of China Geological Survey, No. DD20190819]

作者简介: 马奎(1992-), 女, 山东枣庄人, 硕士研究生, 主要从事海洋化学研究, E-mail: 924743101@qq.com; 朱茂旭(1967-), 通信作者, 男, 教授, 主要从事海洋化学研究, E-mail: zhumaouxu@ouc.edu.cn

宽南窄(南部为 60~100 km, 最北端约为 230 km), 深度从南部的 1 000~2 000 m 逐步减小到北部的 600~900 m。末次盛冰期以来, 随着海平面上升, 冲绳海槽的陆源物质输入、黑潮强度和流量以及底水氧化还原条件都经历了重大变化<sup>[5-6, 8]</sup>。尽管还存在一些不同认识<sup>[11]</sup>, 但一般都认为在末次盛冰期, 由于较低的海平面以及琉球群岛-台湾陆桥的出现使得黑潮主轴移到琉球群岛以东, 导致冲绳海槽水体为封闭的层化水体, 底水缺氧。在约 14~7 ka BP, 由于海平面上升, 黑潮主轴重新进入冲绳海槽, 底水变为氧化环境<sup>[5-6]</sup>。在全新世, 海平面上升 120 m, 已达到现今海平面位置。近 20 ka BP 以来, 冲绳海槽中部沉积速率约为 13~57 cm/ka<sup>[7-8, 12]</sup>。由于受海平面、黑潮主轴位置及强度以及河流输入通量等变化的影响, 冲绳海槽的沉积物物源复杂<sup>[7-8, 13-14]</sup>。但自全新世以来, 冲绳海槽中部的沉积物主要来自于长江、黄河以及东海再悬浮沉积物的侧向输运, 此外, 台湾岛东北部河流沉积物输送也有一定贡献<sup>[7-8, 14]</sup>。

采样站位 C08 位于冲绳海槽中部(图 1), 水深大约 965 m。用重力柱取样器采集沉积物后, 水平放置, 迅速密封两端, 于-5℃下冷冻保存。返回实验室后, 将沉积物在充满氮气的手套箱中解冻, 然后以 5 cm 间隔分割, 分割后的样品在氮气条件下密封储存, 置于-20℃的冷冻柜保存直至预处理。

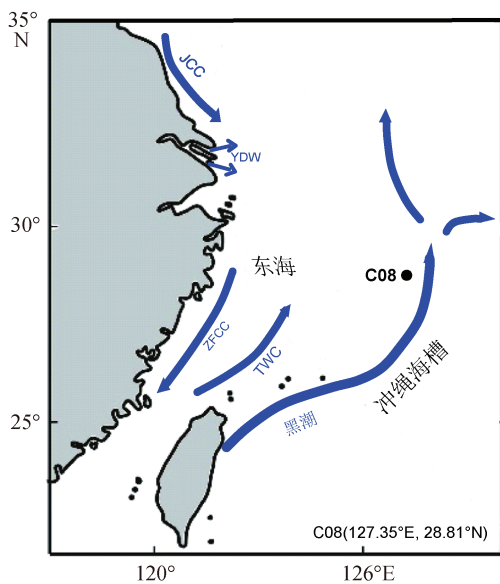


图 1 冲绳海槽采样站位

Fig. 1 Sampling station in the Okinawa Trough

注: ZGCC: 浙闽沿岸流; TWC: 台湾暖流; JCC: 江苏沿岸流; YDW: 长江稀释水

## 1.2 样品分析

### 1.2.1 有孔虫 <sup>14</sup>C 年代测定及沉积速率估算

选取 6 个不同深度的样品用于 <sup>14</sup>C 年代测定。先用 10% 的过氧化氢浸泡沉积物以除去其中的有机质, 然后用孔径 0.063 mm(250 目)标准铜筛冲洗样品, 将收集的样品置于 50℃恒温干燥, 用于挑选有孔虫。用孔径为 0.154 mm(100 目)的筛子筛选上述处理后的样品, 将样品置于奥林巴斯 SZX16 体视显微镜下挑选个体较大且完整、壳面洁净的有孔虫。挑选出的有孔虫为底栖和浮游混合种, 但未做具体种属鉴定。有孔虫样品的 AMS <sup>14</sup>C 定年在青岛海洋科学与技术国家实验室完成, 所得原始数据用 Calib 704 软件进行日历年龄校正(cal yr BP), 日历年龄均从公元 1950 年向前推算。根据沉积物深度和校正的日历年龄估算对应深度范围内的线性沉积速率。

### 1.2.2 沉积物有机碳及碳同位素测定

准确称取一定量(约 1 g)冷冻干燥后的沉积物样品, 加入 20 mL 1 mol/L HCl 振荡 24 h 以溶解碳酸盐, 离心 10 min(4 800 r/min)后去除上清液, 用去离子水洗涤两次, 残余沉积物冷冻干燥, 并再次称重用于沉积物质量校正, 然后将样品研磨过筛(100 目), 用 Thermo EA1112 元素分析仪测定碳含量。测定结果通过质量校正后得到原始沉积物总有机碳(TOC)含量。用 Thermo Scientific MAT253 元素分析仪测定有机碳的稳定同位素组成并表示为 δ<sup>13</sup>C(式 1), 其中, (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)<sub>sample</sub> 为样品有机碳的 <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比值, (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)<sub>VPDM</sub> 为同位素标准。

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDM}}} - 1. \quad (1)$$

### 1.2.3 磷形态提取与测定

采用序列提取法得到 5 种不同形态的磷(表 1)<sup>[15]</sup>, 具体为交换态磷(Ex-P)、铁结合态磷(Fe-P)、自生磷(Au-P)、碎屑磷(De-P)和有机磷(Org-P)。简单流程为: 准确称取一定量(约 150 mg)冷冻干燥后的沉积物, 按照表 1 中的流程依次提取不同形态磷。每步提取后离心(4 800 r/min, 15 min), 上清液过滤(0.22 μm), 收集后用于磷测定。提取后的残余沉积物分别用 1 mol/L MgCl<sub>2</sub> 和蒸馏水各清洗一次, 防止磷的重吸附, 然后用于下一步提取。提取的磷均用磷钼蓝法测定, 同时提取的高活性铁(Fe<sub>HR</sub>)用邻二氮菲显色法测定。各形态磷以及 Fe<sub>HR</sub> 含量均表示为每克干沉积物中的量

( $\mu\text{mol/g}$ )。重复样的相对偏差为: Ex-P: 0.19%~11.8% (平均值 5.7%), Fe-P: 0.02%~12.8%(平均值 6%), Au-P: 0.03%~10.8%(平均值 4.1%), De-P: 0.08%~4.8%(平均

值 2.3%), Org-P: 0.01%~10.8%(平均值 3.6%)。总磷定义为上述 5 种磷形态的总和, 各形态磷占总磷的比例通过两者的含量比来计算。

表 1 沉积物中不同磷形态序列提取流程

Tab. 1 Sequential extraction procedure for partitioning of phosphorus in sediments

提取条件	对应磷形态	符号
1.0 mol/L $\text{MgCl}_2$ , pH 8, 2 h	弱吸附和可交换态磷	Ex-P
0.11 mol/L $\text{NaHCO}_3$ 和 0.11 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , pH 7, 6 h	铁结合态磷	Fe-P
1.0 mol/L $\text{NaAc}$ , pH 4, 6 h	自生碳酸盐氟磷灰石, 生物成因磷灰石, 与碳酸钙结合的无机磷	Au-P
1.0 mol/L $\text{HCl}$ , 16 h	火成岩和变质岩的碎屑磷灰石	De-P
550 $^\circ\text{C}$ 灰化, 1.0 mol/L $\text{HCl}$ , 24 h	有机磷	Org-P

## 2 结果

### 2.1 沉积物 $^{14}\text{C}$ 定年及沉积速率

根据有孔虫  $^{14}\text{C}$  定年结果得到不同深度的年代和线性沉积速率见表 2 和图 2。深部 522.5~532.5 cm 之间有孔虫样品的平均日历年龄为 22.2 ka BP, 位

于末次盛冰期。根据  $^{14}\text{C}$  定年结果, 末次盛冰期(18~24 ka BP)与 C08 柱样的 393 cm 及以下深度相对应; 冰消期(11~18 ka BP)海平面上升, 与 238~393 cm 的深度范围相对应; 全新世从约 11 ka BP 开始(即 238 m 深度向上), 海平面持续上升, 在约 6 ka BP 时达到现今海平面位置(图 2)。

表 2 C08 站点 AMS  $^{14}\text{C}$  测年与沉积速率

Tab. 2 AMS  $^{14}\text{C}$  dating and sedimentation rates in core C08

深度/cm	AMS $^{14}\text{C}$ 测年/(yr BP)	日历年/(cal yr BP)	间隔/cm	沉积速率/(cm/ka)
137.5~147.5	6 150 $\pm$ 55	6 709 (6 615~6 805)	0~147.5	21.99
237.5~247.5	10 090 $\pm$ 60	11 193 (11 105~11 271)	147.5~247.5	22.30
287.5~297.5	11 650 $\pm$ 60	13 236 (13 155~13 315)	247.5~297.5	24.47
337.5~347.5	13 810 $\pm$ 60	16 270 (16 129~16 393)	297.5~347.5	16.48
437.5~447.5	16 560 $\pm$ 60	19 635 (19 509~19 749)	347.5~447.5	29.72
522.5~532.5	18 670 $\pm$ 70	22 249 (22 140~22 392)	447.5~532.5	32.52

估算的沉积速率为 16.5~32.5 cm/ka, 除在约 16.3 ka BP 时的最小沉积速率(16.5 cm/ka)外, 在末次盛冰期至冰消期沉积速率随深度减小而减小。本文的沉积速率与文献报道的相邻站点的结果基本一致<sup>[7]</sup>。

### 2.2 TOC 及 $\delta^{13}\text{C}$

沉积物 TOC 含量为 0.51%~1.34%。在沉积物表层含量为 1.34%, 随深度增加含量逐渐下降, 在 192 cm (约 8.95 ka BP) TOC 含量最低(0.51%), 然后含量迅速增加, 在 223 cm 处(约 10.3 ka BP)达到 1.10%(图 2)。在此深度以下, TOC 含量在 0.94%~1.19%(1.03% $\pm$ 0.06%)小范围内波动。TOC 的  $\delta^{13}\text{C}$  在 -22.80‰~-21.31‰之间, 无明显的深度变化, 其平均值为 -21.88‰ $\pm$ 0.29‰ (图 2)。

### 2.3 沉积物中磷形态分布

5 种磷形态的深度分布见图 2。Ex-P 的含量为 0.23~0.53  $\mu\text{mol/g}$ , 占总磷的 1.6%~3.9%。Ex-P 含量随深度无明显变化。Fe-P 含量为 0.19~0.71  $\mu\text{mol/g}$ , 其含量随深度增加逐渐减小, 在 192 cm 深度处(约 8.95 ka BP)达到极小值 0.20  $\mu\text{mol/g}$ , 然后迅速增加, 在 202 cm 深度(约 9.4 ka BP)附近达到极大值 0.61  $\mu\text{mol/g}$ 。深度从 202~282 cm(9.4~12.8 ka BP), Fe-P 含量又开始逐渐下降, 达到 0.21  $\mu\text{mol/g}$  后保持相对稳定。Au-P 含量为 2.35~6.94  $\mu\text{mol/g}$ , 从表层到 187 cm 深度处(约 8.7 ka BP), 其含量相对稳定(平均为 3.52  $\mu\text{mol/g}$   $\pm$  0.56  $\mu\text{mol/g}$ ), 然后其含量随深度增加迅速增加, 在

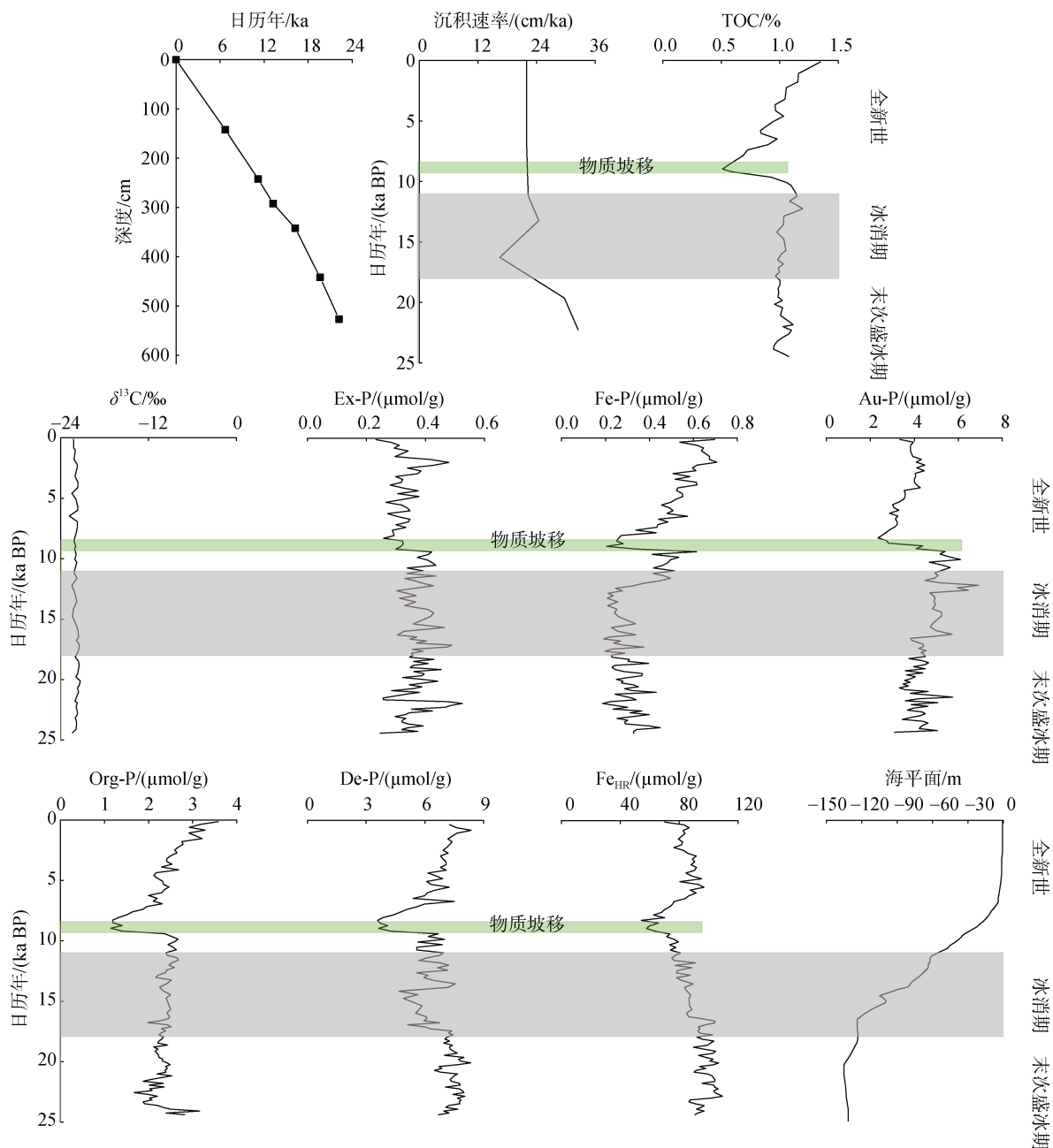


图 2 C08 站点沉积物自末次盛冰期以来的地球化学指标及海平面变化<sup>[16]</sup>  
 Fig. 2 Geochemical proxies and sea level changes in core C08 since the Last Glacial Maximum<sup>[16]</sup>

202 cm 深度处(约 9.4 ka BP)达到最大值 5.41  $\mu\text{mol/g}$ 。在此深度以下, Au-P 含量在 3.1~6.9  $\mu\text{mol/g}$  之间波动。Org-P 含量为 1.14~3.58  $\mu\text{mol/g}$ , 其含量随深度增加逐渐下降, 在 200 cm 深度处(约 9.3 ka BP)达到最小值(1.14  $\mu\text{mol/g}$ ), 然后在 200~202 cm 深度之间(9.3~9.4 ka BP)含量快速增加到 2.37  $\mu\text{mol/g}$ 。在该深度以下, Org-P 含量变化不明显(平均含量为 2.33  $\mu\text{mol/g} \pm 0.23 \mu\text{mol/g}$ )。De-P 含量范围为 3.58~8.36  $\mu\text{mol/g}$ , 占总磷的 37.0%~56.6%。

### 3 讨论

#### 3.1 沉积物有机碳的埋藏

边缘海沉积物中 TOC 通常为陆源和海源有机碳的混合物。两者的相对含量可用二端元质量模型来估算:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}} = f_{\text{mar}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{mar}} + (1 - f_{\text{mar}}) \times \delta^{13}\text{C}_{\text{terr}} \quad (2)$$

其中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}}$  为沉积物样品 TOC 的同位素组成,  $f_{\text{mar}}$  和  $(1 - f_{\text{mar}})$  分别为海源有机碳( $\text{C}_{\text{mar}}$ )和陆源有机碳



( $C_{terr}$ )占 TOC 的份数。由于冲绳海槽陆源沉积物物源的复杂性,难以准确确定该端元的同位素组成( $\delta^{13}C_{terr}$ )。在本研究中,为了近似地估算  $f_{mar}$ ,我们根据文献报道简单地给定  $\delta^{13}C_{mar}$  和  $\delta^{13}C_{terr}$  的端元值分别为  $-20\text{‰}$  和  $-26.5\text{‰}$ <sup>[17-18]</sup>。估算得到的  $f_{mar}$  占 57%~80%( $71\% \pm 4.5\%$ )(图 3),且随深度增加  $f_{mar}$  无明显变化,这表明自末次盛冰期以来,海平面上升对沉积物中海源有机碳的相对比例均无明显影响。

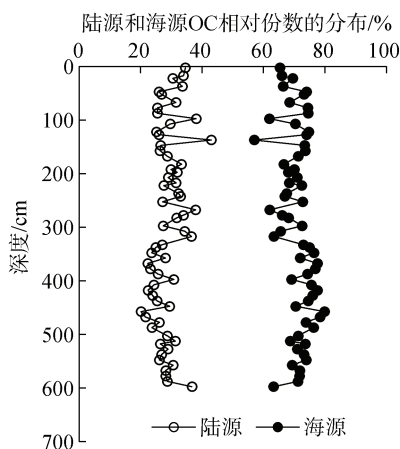


图 3 C08 站点沉积物陆源有机碳( $f_{terr}$ )和海源有机碳( $f_{mar}$ )占 TOC 百分份数的垂直分布

Fig. 3 Profiles of percent fractions of terrestrial ( $f_{terr}$ ) and marine ( $f_{mar}$ ) organic carbon in the TOC in core C08

自末次盛冰期以来,海平面上升导致冲绳海槽沉积速率逐渐降低(图 2),且最小沉积速率区间大致与海平面快速上升期基本吻合。全新世早期以后,海平面达到最高点,此后沉积速率基本保持不变,为稳态的沉积环境。尽管自末次盛冰期以来海平面上升了约 120 m,但沉积速率的变化很小(16.5~32.5 cm/ka)。这可归因于两方面的原因:一方面,由于温度升高,化学风化增强,长江流域向东海输入的陆源有机碳增加,在一定程度上抵消了因海平面上升及沉积速率下降导致的有机碳沉积的减少;另一方面,海平面上升后黑潮加强,使台湾岛东北部河流沉积物输送增加,可使沉积物的输入得到一定程度的补充。

在全新世期间,随深度增加 TOC 含量逐渐降低,这可归因于有机碳在埋藏过程中逐渐降解所致。总体而言,末次盛冰期/冰消期的 TOC 含量高于全新世(除表层 47 cm 外)。这一差异不应是沉积速率以及有机碳活性变化引起的,因为从末次盛冰期/冰消期到全新世沉积速率变化都很小,  $f_{mar}$  无明显的深度变化也表明有机碳的活性无明显改变。可能的原因是

底水氧化还原环境的改变导致了有机碳埋藏效率的改变。有学者认为<sup>[5-7]</sup>,在末次盛冰期/冰消期,由于海平面下降,黑潮主轴迁移到琉球群岛东侧,冲绳海槽水体变为封闭的层化水体,导致底水缺氧,该推断得到了沉积物中硫地球化学的进一步证实。有研究表明<sup>[5-6]</sup>,末次盛冰期/冰消期沉积物中总硫含量(主要为硫化物)明显高于全新世沉积物中的含量。这通常是缺氧底水条件下,沉积物中硫酸盐还原速率提高,硫化物积累量增加的结果。进入全新世后,随海平面上升,黑潮主轴返回冲绳海槽,其底水变为氧化环境。缺氧底水环境下有机碳矿化效率低,有利于有机碳的埋藏;氧化性底水环境下有机碳矿化效率高,不利于有机碳的积累<sup>[2, 19]</sup>。以上因素导致了末次盛冰期/冰消期 TOC 含量较高。在末次盛冰期/冰消期,TOC 含量无明显的深度变化,这表明埋藏后的有机碳未经历明显的后续成岩矿化。由于底水为缺氧环境,沉积物孔隙水通常为高还原的硫化(sulfidic)环境,有利于沉积物中有机碳的长期保存。

在沉积物 200 cm 深度处(约 9.3 ka BP),TOC 含量的极小值可能是重力流沉积造成的。结合磷形态以及活性铁等地球化学证据,我们初步推断该不连续性沉积是陆坡的物质坡移导致。

### 3.2 沉积物中磷形态分布的影响因素

C08 站点沉积物中各形态磷占总磷的相对份数(图 4)与其他边缘海沉积物中的无明显差异<sup>[20-21]</sup>。Ex-P 为弱结合态的高活性磷<sup>[20]</sup>,C08 站点的 Ex-P 含量仅占总磷的  $2.60\% \pm 0.44\%$ (图 4),这与在大陆架沉

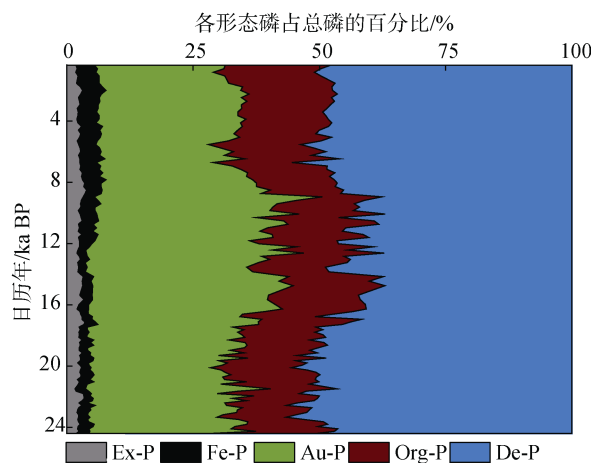


图 4 C08 站点沉积物磷形态(Ex-P、Fe-P、Au-P、De-P 和 Org-P)占总磷百分比随年代分布

Fig. 4 Vertical profiles of percent fractions of various phosphorus species in total phosphorus in core C08

积物中 Ex-P 所占份数很低的特征一致<sup>[21]</sup>。尽管 Ex-P 为最具活性的形态, 但该形态随海平面的上升变化很小。其主要原因是 Ex-P 含量很低, 沉积环境的改变不足以使其发生明显变化。

由于铁的氧化还原敏感性以及铁氧化物的高吸附容量, 铁的氧化还原对沉积物中磷的循环及形态分布产生重要影响<sup>[22]</sup>。在氧化的表层沉积物中, 孔隙水磷可被铁氧化物有效吸附。在沉积物的氧化还原界面上, 铁的氧化性沉淀还可有效地共沉淀向上扩散的孔隙水磷<sup>[23-24]</sup>。随深度增加, 铁的还原性溶解可导致磷释放到孔隙水中, 其中一部分可向上扩散进入到上覆水体中, 也可被再次吸附/共沉淀在表层沉积物中, 还有一部分孔隙水磷会形成自生磷矿物<sup>[24-25]</sup>。因此, 沉积物中 Fe-P 与铁的氧化还原循环密切相关。在 C08 站点, 末次盛冰期/冰消期 Fe-P 含量明显低于全新世的含量(图 2), 我们推测这是冲绳海槽底水氧化还原环境变化导致的。末次盛冰期/冰消期冲绳海槽缺氧底水有利于铁氧化物的还原性溶解和磷的释放<sup>[23, 26]</sup>, 但不利于铁氧化物在表层沉积物中的氧化性再生及对磷的再吸附<sup>[4]</sup>, 从而导致大量磷可直接释放到上覆水体中, 最终导致末次盛冰期/冰消期沉积物中 Fe-P 含量比全新世的低。这说明底水的氧化还原环境对沉积物中 Fe-P 含量产生重要影响。在整个全新世, 尽管在约 200 cm 深度(约 9.3 ka BP)处存在明显的 Fe-P 极小值(见后面解释), 但总体上随深度增加 Fe-P 减小, 这与高活性铁( $Fe_{HR}$ )含量的垂直分布基本一致(图 2), 进一步说明了在缺氧底水条件下铁氧化物的还原性溶解导致了磷的释放。在全新世稳定的氧化性底水条件下, 从表层氧化的环境到深部还原的环境提高了  $Fe_{HR}$  还原性溶解, 从而使得 Fe-P 随深度也逐步减小。

Au-P 主要为生物磷灰石(包括鱼骨和鱼牙)和自生磷灰石<sup>[27]</sup>。在 C08 站点, Au-P 含量占总磷的比例较高(图 4), 在沉积物上部 200 cm(约 9.3 ka BP)的含量比深部的低(图 2)。这是因为在氧化性底水条件下, 沉积物表层有氧呼吸作用产生的  $CO_2$  不利于自生磷灰石的形成或增强了 Au-P 的溶解, 导致了 Au-P 埋藏量较低<sup>[28]</sup>。在缺氧底层水条件下, Fe-P 还原溶解释放的磷可部分积累于孔隙水中, 有利于自生磷矿物的形成<sup>[24-25]</sup>, 从而导致了较高的 Au-P 含量。

在 C08 站点, Org-P 为总磷的重要组成部分 ( $16.6\% \pm 1.87\%$ ), 这与其他许多陆架海沉积物相似<sup>[21, 29]</sup>。Org-P 含量与有机质矿化及最终埋藏密切相关, C08 站

点的 Org-P 剖面分布与 TOC 类似(图 2), 二者之间有良好的正相关性( $R^2 = 0.58$ )(图 5), 这说明 TOC 的埋藏/矿化是 Org-P 含量的重要控制因素。在上部 200 cm 深度(约 9.3 ka BP)范围内, 随深度增加 TOC 和 Org-P 含量同步减少应是两者逐步矿化的结果。在更深处, TOC 和 Org-P 含量都较高且相对稳定, 这应是在缺氧底水环境下, 沉积物中有机质的矿化作用较弱导致的。

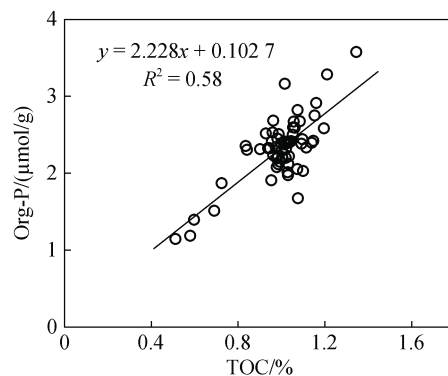


图 5 沉积物中有机磷(Org-P)含量与总有机碳(TOC)含量的相关关系

Fig. 5 Correlations of Org-P versus TOC in the sediments

在 C08 站点, 所有磷形态中 De-P 含量最高(平均含量  $6.65 \mu\text{mol/g}$ ), 该含量低于长江河口及东海陆架沉积物中的含量( $6.60 \sim 13.74 \mu\text{mol/g}$ )<sup>[29-32]</sup>。海洋沉积物中的 De-P 主要为比重较大的陆源碎屑磷灰石, 多沉积在河口及近海区, 从内陆架到陆坡以外的海区其含量逐步减少, 这是 C08 站点 De-P 含量总体上比长江河口及东海陆架海沉积物中低的原因。

从理论上讲, 在末次盛冰期, 海平面较低, 河口更接近冲绳海槽, 输入到冲绳海槽的 De-P 应较高; 随海平面的上升, 输送到冲绳海槽的 De-P 会逐步减少。据此推测, 末次盛冰期 De-P 的含量应高于全新世。然而, 前者的含量并不高于后者(图 2)。这可归因于在末次盛冰期低温干燥的气候条件下, 风化作用弱以及河流输入通量低, 导致了冲绳海槽中 De-P 的积累并不高。

在岩芯 200 cm 深度处(约 9.3 ka BP), TOC、Fe-P、Org-P、De-P 以及  $Fe_{HR}$  都出现明显的极小值(图 2)。该深度处对应的海平面上升和沉积速率并无急剧变化, 因此, 该极小值不应是陆源输入物质性质的快速改变导致; 也不是底水氧化还原环境急剧变化导致, 因为该时期为早全新世, 底水为稳定的氧化环

境<sup>[5-6]</sup>。我们初步推测,陆坡物质坡移导致重力流沉积,使得沉积物地球化学性质发生突变。尽管冲绳海槽物质坡移已有报道<sup>[7]</sup>,然而,针对 C08 站点,我们的推断还需更多地球化学证据的验证,如碎屑矿物的证据。

## 4 结论

相对于全新世(除表层 47 cm 外),末次盛冰期/冰消期的 TOC 含量较高,可归因于该时期冲绳海槽底水为缺氧环境,有利于有机碳的埋藏;在全新世,氧化性的底水环境不利于有机碳积累。从末次盛冰期以来,沉积速率变化小(16.5~32.5 cm/ka),对沉积物中有机碳的组成和含量影响也很小。在缺氧底层水环境下,TOC 含量无明显的深度变化,表明埋藏后的有机碳未经历明显的后续成岩矿化。

冲绳海槽沉积物中各形态磷份数与其他边缘海沉积物无明显差异。Ex-P 含量最低,随时间变化不明显。末次盛冰期/冰消期缺氧底水不利于铁氧化物的氧化性再生及对磷的再吸附,导致该时期的 Fe-P 含量低于全新世。氧化性底水条件可促进 Au-P 的溶解,而缺氧底水条件下 Fe-P 的还原溶解可促进 Au-P 的形成,导致了末次盛冰期/冰消期 Au-P 含量高于全新世。Org-P 含量与 TOC 的正相关性表明有机碳的埋藏/矿化是 Org-P 的重要控制因素。陆源碎屑向外海传输减弱,使得冲绳海槽沉积物中 De-P 的含量低于长江河口及东海陆架。气候条件以及风化作用等影响使得末次盛冰期/冰消期的 De-P 并不高于全新世的含量。

在约 9.3 ka BP(岩芯 200 cm 深度),海平面上升和沉积速率无急剧变化,而 TOC、Fe-P、Org-P、De-P 以及 Fe<sub>HR</sub> 在此处均出现明显的极小值,这可能是在重力流作用下陆坡物质坡移导致的。

### 参考文献:

- [1] Aller R C. 8.11-Sedimentary diagenesis, depositional environments, and benthic fluxes[A]//Holland H D, Turekian K K. Treatise on Geochemistry[C]. Oxford: Elsevier, 2014: 293-334.
- [2] Burdige D J. Preservation of organic matter in marine sediments: controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107: 467-485.
- [3] Pennock J R, Sharp J H. Temporal alternation between light- and nutrient-limitation of phytoplankton production in a coastal plain estuary[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1992, 111(3): 275-288.
- [4] Rozan T F, Taillefert M, Trouwborst R E, et al. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(5): 1346-1354.
- [5] Kao S J, Horng C S, Hsu S C, et al. Enhanced deepwater circulation and shift of sedimentary organic matter oxidation pathway in the Okinawa Trough since the Holocene[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(15): L15609.
- [6] Kao S J, Roberts A P, Hsu S C, et al. Monsoon forcing, hydrodynamics of the Kuroshio Current, and tectonic effects on sedimentary carbon and sulfur cycling in the Okinawa Trough since 90 ka[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(5): L05610.
- [7] Shao H, Yang S, Cai F, et al. Sources and burial of organic carbon in the middle Okinawa Trough during late Quaternary paleoenvironmental change[J]. *Deep-Sea Research I*, 2016, 118: 46-56.
- [8] Dou Y, Yang S, Liu Z, et al. Provenance discrimination of siliciclastic sediments in the middle Okinawa Trough since 30 ka: Constraints from rare earth element compositions[J]. *Marine Geology*, 2010, 275(1/4): 212-220.
- [9] Zheng X, Li A, Wan S, et al. ITCZ and ENSO pacing on East Asian winter monsoon variation during the Holocene: sedimentological evidence from the Okinawa Trough[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2014, 119(7): 4410-4429.
- [10] Hu D, Wu L, Cai W, et al. Pacific western boundary currents and their roles in climate[J]. *Nature*, 2015, 522(7556): 299-308.
- [11] Zheng X, Li A, Kao S J, et al. Synchronicity of Kuroshio Current and climate system variability since the Last Glacial Maximum[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 452: 247-257.
- [12] Sun Y, Oppo D W, Xiang R, et al. Last deglaciation in the Okinawa Trough: Subtropical northwest Pacific link to Northern Hemisphere and tropical climate[J]. *Paleoceanography*, 2005, 20(4): PA4005.
- [13] Li C, Francois R, Yang S, et al. 2016. Constraining the transport time of lithogenic sediments to the Okinawa Trough (East China Sea)[J]. *Chemical Geology*, 2016, 445: 199-207.
- [14] Shao H, Yang S, Humphris S, et al. The origin of hydrothermal chlorite- and anhydrite-rich sediments in the middle Okinawa Trough, East China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2017, 465: 35-51.
- [15] Zhang J Z, Guo L, Fischer C J. Abundance and chemical speciation of phosphorus in sediments of the Mackenzie River Delta, the Chukchi Sea and the Bering Sea: impor-

- tance of detrital apatite[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2010, 16(3): 353-371.
- [16] Lambeck K, Rouby H, Purcell A, et al. Sea level and global ice volumes from the Last Glacial Maximum to the Holocene[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111(43): 15296-15303.
- [17] Hedges J I, Oades J M. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(7/8): 319-361.
- [18] Kao S J, Lin F J, Liu K K. Organic carbon and nitrogen contents and their isotopic compositions in surficial sediments from the East China Sea shelf and the southern Okinawa Trough[J]. *Deep-Sea Research II*, 2003, 50(6/7): 1203-1217.
- [19] Burdige D J. *Geochemistry of Marine Sediments*[M]. Princeton: Princeton University Press, 2006.
- [20] Andrieux-Loyer F, Aminot A. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2001, 52(5): 617-629.
- [21] Yang Y, Liu S M, Wu Y, et al. Phosphorus speciation and availability in sediments off the eastern coast of Hainan Island, South China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2016, 118(15): 111-127.
- [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] Sundby B, Gobeil C, Silverberg N, et al. The phosphorus cycle in coastal marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37: 1129-1145.
- [24] 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.
- [25] Filippelli G M. Carbon and phosphorus cycling in anoxic sediments of the Saanich Inlet, British Columbia[J]. *Marine Geology*, 2001, 174(1/4): 307-321.
- [26] Anschutz P, Zhong S, Sundby B. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43(1): 53-64.
- [27] 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.
- [28] Xu S Y, Gao X J, Liu M, et al. China's Yangtze estuary: II. Phosphorus and polycyclic aromatic hydrocarbons in tidal flat sediments[J]. *Geomorphology*, 2001, 41(2/3): 207-217.
- [29] Fang T H, Chen J L, Huh C A. Sedimentary phosphorus species and sedimentation flux in the East China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2007, 27(10/11): 1465-1476.
- [30] Yu Y, Song J M, Li X G, et al. Environmental significance of biogenic elements in surface sediments of the Changjiang Estuary and its adjacent areas[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(11): 2185-2195.
- [31] Meng J, Yao P, Yu Z G, et al. Speciation, bioavailability and preservation of phosphorus in surface sediments of the Changjiang Estuary and adjacent East China Sea inner shelf[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2014, 144(1): 27-38.
- [32] Yang B, Cao L, Liu S M, et al. Biogeochemistry of bulk organic matter and biogenic elements in surface sediments of the Yangtze River Estuary and adjacent sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 96(1/2): 471-484.



# Characterizing the geochemical properties of organic carbon and phosphorus in the sediments of the middle Okinawa Trough since the Last Glacial Maximum for clarity

MA Kui<sup>1</sup>, LI Tie<sup>1</sup>, SUN Zhi-lei<sup>2</sup>, ZHANG Xian-rong<sup>2</sup>, LIU Jia-yi<sup>3</sup>, ZHU Mao-xu<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Qingdao Institute of Marine Geology, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266071, China; 3. Qingdao No. 2 Middle School of Shandong Province, Qingdao 266500, China)

**Received:** Mar. 11, 2020

**Key words:** the Last Glacial Maximum; the middle Okinawa Trough; sediments; organic carbon; phosphorus forms

**Abstract:** We employed elemental and isotope geochemical methods to investigate the geochemical characteristics and influencing factors of organic carbon (OC) and phosphorus (P) in the sediment cores collected from the middle Okinawa Trough. The results showed that the sedimentation rates (16.5~32.5 cm/ka) had only small variations, thereby having no significant effect on the burial of OC. The anoxic bottom water conditions during the last Glacial/Deglacial Maximum promoted the sediment burial of OC as compared the conditions under the oxidative bottom water conditions during the Holocene. The middle sediments of Okinawa Trough have percent fractions of various forms of P that are similar to the sediments present in other marginal seas. The contents of exchangeable or loosely absorbed P (Ex-P) were lower and present at an invariable depth. The anoxic bottom water conditions during the last Glacial/Deglacial Maximum facilitated the reductive dissolution of iron (Fe) oxides, thus leading to the release of Fe-bound P (Fe-P) and the formation of authigenic P (Au-P) forms. Oxidic conditions during the Holocene favored the oxidative regeneration of Fe (III) oxides and re-adsorption of P, but dampened the burial of Au-P. A significant linear correlation between total OC (TOC) and organic P (Org-P) indicates that the sediment burial/remineralization of OC exerted an important control on the content of Org-P. The contents of detrital phosphorus (De-P) in the sediments of Okinawa Trough were lower than those in the sediments of the Yangtze Estuary and the East China Sea shelf; this observation could be ascribed to the gradual decrease in the transport of De-P particles from the nearshore areas to the open sea. At about 9.3 ka (depth of 200 cm), mass wasting may have caused abrupt changes in the contents of TOC, Fe-P, Org-P, De-P, and reactive iron.

(本文编辑: 康亦兼)