

# 海洋碳迁移转化与主要化学驱动因子的相互关系\*

郑国侠<sup>1,2</sup> 宋金明<sup>1\*\*</sup> 戴纪翠<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; <sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100039)

**【摘要】** 分析了化学驱动因子对海洋碳迁移转化过程的影响. 海洋碳迁移转化与各种化学驱动因子参与的生物地球化学过程密切相关. 营养盐水平、pH、溶解氧浓度(DO)、氧化还原电位(Eh)、 $\text{SO}_4^{2-}$ 及硫电位(Es)等主要化学驱动因子的消长导致了海洋化学环境的变化, 进而对海洋碳的迁移转化产生影响. 在营养盐的供给和生物吸收情况良好的海域,  $\text{CO}_2$  由于光合作用, 并通过沉降有机物的氧化, 不断被转移到海水深层, 使得海水中的  $\text{CO}_2$  分压( $P_{\text{CO}_2}$ )降低,  $\text{CO}_2$  的海-气交换量和有机碳输出通量增大, 从而使该海域表现为  $\text{CO}_2$  的汇. 由于  $\text{CO}_2$  的溶解与吸收以及有机物的降解造成了海洋环境的日益酸化, 引起了海水中碳酸盐溶解度增大; 沉积物中酸碱环境的变化也与有机物的矿化以及碳酸盐的溶解、沉淀过程密切相关. 此外, DO、Eh、 $\text{SO}_4^{2-}$  及 Es 的变化与水体中有机碳的矿化分解过程和碳在沉积层中沉积埋葬过程相耦合. 在水体中, 高 DO、高 Eh 利于有机碳向无机碳转化; 而在 DO 和 Eh 较低的沉积环境中, 高  $\text{SO}_4^{2-}$  不利于有机碳的埋葬与保存.

**关键词** 化学驱动因子 海洋碳迁移转化 生物地球化学过程

**文章编号** 1001-9332(2006)04-0740-07 **中图分类号** P736.4 **文献标识码** A

**Migration and transformation of marine carbon and related chemical driving factors.** ZHENG Guoxia<sup>1,2</sup>, SONG Jinming<sup>1</sup>, DAI Jicui<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China*; <sup>2</sup>*Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*). -*Chin. J. Appl. Ecol.*, 2006, 17(4): 740~746.

The study showed that the migration and transformation of marine carbon had a close relation with the biogeochemical processes driven by various chemical factors. The growth and decline of nutrient concentration, pH, dissolved oxygen (DO), redox potential (Eh),  $\text{SO}_4^{2-}$ , and sulfur potential (Es) could change marine chemical environment, and thus, affect the migration and transformation of marine carbon. When the nutrient supply was adequate to the nutritional demand of phytoplankton,  $\text{CO}_2$  was conveyed to deep sea through photosynthesis and organic matter oxidation, which caused the decrease of sea water  $P_{\text{CO}_2}$  and the increase of sea-air  $\text{CO}_2$  flux and organic carbon output, making the sea area as a  $\text{CO}_2$  sink. But, the increasing acidification of marine environment caused by  $\text{CO}_2$  dissolution and organic matter degradation brought about the solubility augmentation of carbonate in seawater. Moreover, the mineralization of organic carbon was coupled with the changes of DO, Eh,  $\text{SO}_4^{2-}$  and Es, and the deposition and burial process of carbon in sediments. In sea water body, high DO and high Eh accelerated the transformation from inorganic carbon to organic carbon, while in sediment, high  $\text{SO}_4^{2-}$  was adverse to the burial of organism with low DO and low Eh.

**Key words** Chemical driving factors, Migration and transformation of marine carbon, Biogeochemical process.

## 1 引 言

近年来,化石燃料燃烧、森林砍伐等人类活动每年向大气排放的  $\text{CO}_2$  以碳计为 5.5 Gt C (1 Gt =  $10^9$  t), 其中每年有约 2.0 Gt C 被海洋吸收<sup>[51]</sup>. 进入海洋的  $\text{CO}_2$  受控于海洋动力过程以及由海洋碳酸盐体系驱动的溶解度泵和浮游生物驱动的“生物泵”过程, 进行各种形式碳的迁移、转化, 或重新释放回大气或被埋葬保存于海底. 自 IGBP 计划实施以来的近 20 年中, 人们对碳参与的复杂的海洋生物地球化学过程的了解已经取得长足的进展. 目前的观测结果证实, 以往仅用模型展示以及利用放射性碳核素所观测到的海洋作为碳汇的大体量级, 直接检测到了海水中无机碳含量的增加<sup>[5, 17]</sup>. 2002 年 JGOFS 根据 10 年研究观测数据, 发布了更

新后的全球碳循环数据框图(ICPP 绘制于 1995 年)<sup>[19]</sup>.

海洋是陆源物质最重要的归宿地. 进入海洋的陆源物质(主要是河流输入、大气沉降以及人为陆源物质)在海水或沉积物中积聚并在海洋动力作用下进行重新分布, 从而引起海洋化学环境的变化. 这对海洋中碳迁移转化过程将产生影响. 海洋碳迁移转化与海洋环境的相互关系也成为人们研究海洋碳循环必须面对和解决的重大科学问题. 近年来, 随着经济的高速发展和人口的急剧增长, 化肥的施用量和生活污水大大增加, 通过地表径流进入海洋, 加剧了海域的富营养化, 进而导致了大面积赤潮的发生<sup>[57]</sup>, 对海洋生态系统和人

\* 中国科学院“百人计划”项目、中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-SW-01-08)和青岛市科技将才专项资助项目.

\*\* 通讯联系人. E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

2005-04-12 收稿, 2005-08-11 接受.

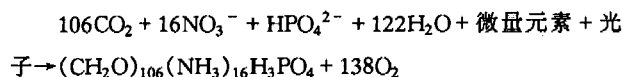
类自身健康构成威胁. Galloway 等<sup>[21]</sup> 预计, 在未来的 40 年内, 我国南海接受的来自大气的氮氧化物将增加 2 倍. 这可能对南海上层生物地球化学过程及 CO<sub>2</sub> 的海-气交换产生影响. 而水体和沉积物中颗粒物和难降解有机物作为当前水质处理中影响广泛、危害严重的污染物, 其在天然水环境中的形态结构特征、迁移转化过程和生态效应等都成为我国与国际环境科学与工程的研究热点与焦点课题<sup>[55]</sup>.

海洋中碳迁移转化的生物地球化学过程是影响全球变化的关键控制环节. 近十几年来, 随着国际上 IGBP 的核心计划 JGOFS、GLOBEC 和 SOLAS 等的实施, 这方面的研究取得了重大进展. 特别是在对控制和影响该迁移转化过程的因素上, 如动力学因素、气候条件以及生物、化学作用等都有了定性和定量的认识. 为此, 本文从营养盐的水平与变化对海洋中碳迁移转化的影响; 海水酸碱度与海洋碳迁移转化的关系; 氧化还原环境对碳迁移转化的控制作用 3 个方面着重阐述了化学因素对海洋碳迁移转化的影响; 具体分析了海洋化学环境中一些化学驱动因子如表征海水营养状况的营养盐, 表征海水酸碱度 pH 值, 以及表征海洋氧化还原环境的氧化还原电位(Eh), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量及硫电位(Es)与海洋中碳迁移转化的关系.

## 2 营养盐水平与变化对海洋中碳迁移转化的影响

### 2.1 营养盐-浮游植物吸收-碳迁移转化的关系

海洋中的营养盐是海洋浮游植物生长必须的物质基础, 浮游生物在真光层内进行光合作用吸收 CO<sub>2</sub> 将其转化为颗粒态, 即有生命的颗粒有机碳, 并把海水中的无机离子(营养盐)转化为初级生产力, 其总反应方程可表示为:



浮游植物进行光合作用吸收营养盐将按照一定 N/P 原子比进行. Redfield 等<sup>[43]</sup> 认为, 该比值为 16:1, 当海水中 N/P 原子比比该值偏高或偏低时, 都有可能引起相对含量较低的营养元素对浮游植物生长限制. 海-气界面是真光层内源要素循环重要环节之一, CO<sub>2</sub> 的界面交换取决于 CO<sub>2</sub> 分压(P<sub>CO<sub>2</sub></sub>)的差异, 生物活动对 P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 有显著影响, 其变化与营养盐的吸收有良好的相关性. Gibson 和 Trull<sup>[22]</sup> 在普里兹湾进行的 14 个月的连续观测表明, 在春夏季, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 因为溶解性无机碳(DIC)的生物吸收而下降. Honda 等<sup>[24]</sup> 以水体中有机碳和无机碳原子比(C<sub>org</sub>/C<sub>inorg</sub>)估计了海洋生物活动对 P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 的影响. 他认为, 当 C<sub>org</sub>/C<sub>inorg</sub> 值较高时, 说明真光层内浮游植物在吸收营养盐将其转化为初级生产力的过程中将大量无机碳转化为有机碳, 从而引起了海水表层 P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 的降低. 此外, 据其统计, 全球大洋区中 C<sub>org</sub>/C<sub>inorg</sub> 值最高的是南太平洋, 其值为 7; 其次是北太平洋西北部, 其值为 4. 与其他大洋区相比, 这些海域均以高营养盐供给量和高 CO<sub>2</sub> 吸收速率为特征. 在整个太平洋海域浮游生物、主要矽藻纲藻类、生源蛋白石产物构成了具有高 C<sub>org</sub>/C<sub>inorg</sub> 值的颗粒物沉降. 这种

颗粒物的垂直迁移使该大洋区过渡层的 P<sub>CO<sub>2</sub></sub> (< 300 μ atm) 明显小于海水表层和大气中的 P<sub>CO<sub>2</sub></sub> (340 μ atm), 从而使整个太平洋均表现为 CO<sub>2</sub> 的汇<sup>[31]</sup>. 生物吸收 CO<sub>2</sub> 伴随着营养盐的消耗, 有机碎屑的氧化伴随着营养盐的释放和 CO<sub>2</sub> 的产生, 由于生物不断从表层水中吸收 CO<sub>2</sub> 和营养盐, 并且通过沉降有机物的氧化, CO<sub>2</sub> 不断被转移到海水深层. 海洋对大气的调节作用在于进入海洋表层中的 CO<sub>2</sub> 被及时固定, 并通过沉降完成由表层向深海的垂直转移.

### 2.2 营养盐的变化对颗粒有机碳(POC)的影响

**2.2.1 营养盐吸收与季节性 POC 的生产及迁移** 当 CO<sub>2</sub> 经过光合作用转化成有生命的颗粒有机碳, 继而经历一系列复杂的生物地球化学过程转化为非生命有机碳颗粒沉降. 这两部分 POC 的生产以及从真光层向下输出通量在不同海区以及同一海区不同季节有很大差别. 在高纬度系统的调查结果表明, 春季水华期间真光层内 CO<sub>2</sub> 和营养盐被大量消耗, 从而导致浮游植物的大量繁殖; 但是由于异养消费者的越冬种群个体还很小, 不能很快地繁殖来消耗春季浮游植物快速繁殖所固定下来的碳; 这样, 由于丰富的营养盐和很低的捕食能力, 导致了水华期间 POC 沉积通量明显增加<sup>[54]</sup>. Olli 等<sup>[41]</sup> 在研究 Barents 海生源物质以及 POC 垂直通量季节性变化时发现, Chla 垂直通量在冬季时可以忽略不计, 在春季可达到 38 mg C·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>. 冬季从海水表层向下的 POC 垂直通量时 30~70 mg C·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>, 而在春季则达到 500~1500 mg C·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>. 沉降的 POC 中浮游植物颗粒可达 50%. 朱德弟等<sup>[58]</sup> 在分析长江口外赤潮频发海区水文特征时发现赤潮多发生在 4~10 月份, 其中 5~8 月是多发季节, 与长江入海径流量的季节性变化(在春、夏季激增, 7 月份达到最大)有一定相关性. 这是因为入海径流量的增加带来特定的水动力条件和丰富的营养盐为赤潮的发生创造了必要的条件. 在爱琴海海域, 3~4 月水华期间真光层输出生产力(如有机碳)最大, 输出生产力最小值出现在 9 月份浮游植物衰退期, 分别导致了这两段时期 POC 通量的最大值和最小值<sup>[18]</sup>. 在夏季藻类繁盛期, 该海域海底有机物的 C/N 值从 7.5 增加到 11.8, 并且 POC 大量分解. 这是因为藻类繁盛对无机营养盐大量吸收, POC 分解量的增加从富氮有机物的消耗(氨基酸浓度降低)得到证明<sup>[7]</sup>. 此外, Shiomoto<sup>[47]</sup> 在研究 Western Subarctic Gyre (WSG) 季节性海域时也发现, 由于营养盐吸收的季节性变化, 使得该海域浮游植物初级生产力和 POC 垂直通量都呈现出季节性变化. 初级生产力在春、夏、秋、冬分别为 318±55, 247±77, 191±57 和 40±36 mg C·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>. 显然, 在春季水华期, 由于藻类繁盛吸收大量无机营养盐使初级生产力表现为最高值, 从而导致有生命颗粒有机碳含量和 POC 通量显著增高, 而二者的低值均出现在冬季. 因此, 生物发育以及其季节性变化以及与之相联系的营养盐的吸收是制约其海域 POC 生产和迁移的一项重要因素.

**2.2.2 营养盐的供应方式对 POC 通量的影响** 真光层外营养盐的供应方式主要有: 上升流或梯度扩散、陆源供应、大气

沉降或降水,以及  $N_2$  固定(某些浮游生物的固氮等).当以上述方式的营养盐供应量较大时,则新生产力水平较高,自养生物快速繁殖,从而增加了有生命颗粒有机碳的垂直通量.在沿岸海区由大陆补充的营养盐较多,新生产力相应较高;而且由于受径流和生物搅动影响,近海沿岸属于水动力条件相对活跃地区,大量上涌流和再悬浮过程使无机营养盐可从真光层下方大量向上补充,也是使近海区新生产力较高的原因. Bienfang 等<sup>[8]</sup>根据 Lvenson 提出的沿岸海区和大洋区新氮产量与有机碳产量之间的关系式,结合 Berger 的资料,估计了各类大洋区和沿岸区有机碳年生产总量分别是  $13.2 \times 10^9$  t C 和  $13.7 \times 10^9$  t C;而新生产力差别却很大,大洋区每年为  $2.7 \times 10^9$  t C,沿岸区每年为  $4.7 \times 10^9$  t C.如果大洋区只有 10% 的初级生产量(如有机碳)离开真光层成为输出生产力,而在沿海区其比值可以达到 30%.北太平洋沿岸作为典型的上升流生态系统控制海区,上升流对营养盐的补充是维持海域高生产的主要机制之一.在春季水华期,由于藻类繁盛和上涌流带来较高的营养盐供应量,使该海区 POC 通量为  $17 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ,仅次于全球 POC 通量最高的阿拉伯海( $23 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ),显著高于全球海洋的平均水平<sup>[26]</sup>.我国沿岸海域(如东海沿岸、南海珠江口近海)POC 的分布特征一般为近海岸水体的 POC 含量高,并往海外递减,往往与表层 Chla 分布趋势相吻合<sup>[15,52]</sup>.这是因为在我国沿岸海区,水体营养盐的浓度变化受沿岸输入、人类活动及沿岸生态过程共同影响.夏季丰水期的降水及由此产生的河流径流的增加使水体里的营养盐浓度增加,即由真光层外营养盐的输入量比增大,从而促使浮游植物的大量繁殖,水体初级生产力增加,有机碳的通量也随之增加.

### 3 海水酸碱度与海洋碳迁移转化的关系

#### 3.1 pH 与水体中无机碳的关系

pH 值对水体中无机碳迁移转化的影响是通过与海水  $\text{CO}_2$ -碳酸盐体系相耦合来完成的.海水中  $\text{CO}_2$  受下列平衡制约:  $\text{CO}_2(\text{气}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{水})$ ,  $\text{CO}_2(\text{水}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ;海洋中碳酸盐(主要为  $\text{CaCO}_3$ )的溶解平衡为:  $\text{CaCO}_3(\text{固}) + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ;海水表层,海洋生物进行光合作用大量吸收、消耗  $\text{CO}_2$ ,加上大洋表层海水碱性有益于消耗海水表层中的碳组成硬壳组织,  $\text{CaCO}_3(\text{固}) + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$  平衡向左移动,使海水 pH 最大,海水中总  $\text{CO}_2$  值  $\Sigma \text{CO}_2$  [包括  $\text{CO}_2(\text{水})$  和  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ] 最小.随着海水深度的增加,海水压力增大、海洋生物的死亡及细菌对生物残骸及颗粒有机物的分解作用使得海水中  $\Sigma \text{CO}_2$  和  $\text{HCO}_3^-$  含量随深度增加而增大,海水 pH 值降低,促使碳酸盐溶解.据统计,在水深几百米到一公里范围内,由于有机质的有氧呼吸分解释放  $\text{CO}_2$  造成海水 pH 减小,导致了海水中文石和镁方解石的大量溶解<sup>[14]</sup>. Edmond(1970)计算深海中 IC/OC 比率时未考虑到过量  $\text{CO}_2$  的影响,而高估了总  $\text{CO}_2$  中来自有机碳分解的比率<sup>[5]</sup>. Chen<sup>[13]</sup>对其进行修正

中指出 IC(总  $\text{CO}_2$  中来自碳酸盐溶解的比率)所占比率在水深 2 500 m 内由 0.1 渐增至 0.36.深水中这种  $\text{CaCO}_3$  溶解度的增大与海洋 pH 环境和有机物通量密切相关.随着人类社会的发展,  $\text{CO}_2$  以及有机污染物的排放量日益增加,海洋作为陆源物质最重要的归宿地之一,由于  $\text{CO}_2$  的溶解与吸收以及有机物的降解造成其环境的日益酸化,从而引起了文石硬壳组织和海洋甲壳类生物碳酸盐外壳的溶解,导致了严重的“活体埋葬”现象<sup>[45]</sup>.

#### 3.2 pH 对沉积物中碳迁移转化的影响

沉积物中 pH 变化对碳迁移转化的影响是通过有机碳矿化分解及间隙水碱度变化相耦合作用于沉积物中无机碳(例如碳酸盐矿物),对其溶解和沉淀产生影响来完成的.以氧气作为电子接受体的有机物的矿化分解向间隙水释放  $\text{CO}_2$ ,其经典反应方程可表示为:  $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 138 \text{O}_2 \rightarrow 106 \text{HCO}_3^- + 16\text{NO}_3^- + 16\text{H}_2\text{O} + \text{HPO}_4^{2-} + 124\text{H}^+$ .此反应由于有机物相当于碳酸、硝酸、磷酸的分解而产生了大量的  $\text{H}^+$ ,导致了沉积物间隙水中 pH 值的下降.此外,忽略了有机物中 S 的组成部分,但实际上 S 组分可能要大于 P 组分(i. e. S:P = 1.7:1)<sup>[43]</sup>:  $(\text{H}_2\text{S})_{1.7} + 3.4 \text{O}_2 \rightarrow 1.7\text{SO}_4^{2-} + 3.4\text{H}^+$ .由上述两反应所造成间隙水碱度净变化值为负值,即  $\Delta \text{At} = \Delta[\text{HCO}_3^-] + \Delta[\text{HPO}_4^{2-}] - \Delta[\text{H}^+] < 0$ .由于间隙水中 pH 值的减小和碱度的降低,从而引起了碳酸盐矿物的溶解<sup>[43]</sup>.

由硫酸盐做氧化剂的有机物分解会引起 pH 值略微减小,但会造成碱度的净增加( $\Delta \text{At} = \Delta[\text{HCO}_3^-] + \Delta[\text{HPO}_4^{2-}] - \Delta[\text{H}^+] > 0$ ):  $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 53\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 106 \text{HCO}_3^- + 16\text{NH}_4^+ + \text{HS}^- + \text{HPO}_4^{2-} + 39\text{H}^+$ .pH 值的下降通常会引起  $\text{CaCO}_3$  的溶解,但是碱度的增强导致了间隙水的过饱和,最终会引起  $\text{CaCO}_3$  的沉淀<sup>[12]</sup>.只有在很少量硫酸盐发生还原反应或是在某些特殊海洋环境(如滨海暗礁区域)时,该反应所引起的酸度的增加才会对碳酸盐的溶解平衡造成影响<sup>[34]</sup>.此外,硫还原造成的硫铁矿沉淀(如黄铁矿)反应过程中消耗了  $\text{H}^+$ ,降低了间隙水的酸度,缓冲了上述硫酸盐还原促使有机物分解反应过程中造成的 pH 减小的影响<sup>[10]</sup>.反应方程为:  $8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 9\text{HS}^- + 7\text{H}^+ \rightarrow 8\text{FeS} + \text{SO}_4^{2-} + 20\text{H}_2\text{O}$ ;  $8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 15\text{HS}^- + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ \rightarrow 8\text{FeS}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$ .综合以上反应过程,沉积物中硫酸盐还原造成了间隙水碱度的净增长,导致了  $\text{CaCO}_3$  的沉淀. Carman 和 Rahm<sup>[12]</sup>研究了波罗的海区海盆内 6 个站位的间隙水环境,发现这些区域间隙水富含大量营养盐和硫化物,尤其在该海区南部和中部,发现硫酸盐还原以及随后的金属硫化物沉淀导致了大量碱度( $\text{HCO}_3^-$ )的产生和 pH 值升高,从而引起了  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MnCO}_3$  自生沉淀.其中,  $\text{MnCO}_3$  自生沉淀导致了该海域沉积物中无机碳的富集(占总碳量 30%).同样,在墨西哥湾北部大陆坡的沉积层中,因为较高的硫酸盐还原速率( $14.8 \mu\text{mol C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )导致了该区沉积物间隙水中大量的  $\text{Ca}^{2+}$  缺失和  $\text{CaCO}_3$  沉淀的生成<sup>[44]</sup>.

表 1 不同海区氧气通量与有机碳矿化速率的耦合关系

Table 1 Coupling of oxygen fluxes and organic matter mineralization rate in different sea areas

海区 Sea area	水深 Depth (m)	氧气通量 Oxygen flux (mmol·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> )	有机碳矿化速率 Mineralization rate (mmol·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> )	资料来源 Reference
狮子湾边缘海 Gulf of Lions continental margin	<100	48.0	6.1	[1]
	1500	0.6	0.4	
北大西洋东部 Eastern north atlantic	1100	1~1.5	0.5~0.6	[42]
	3500	0.45	0.3~0.4	
中大西洋陆坡区 Mid-Atlantic continental slope	700~850	0.97~3.9	0.516~4.934	[28]
狮子湾陆架区 Continent shelf in Gulf of Lions	162	8.83	3.42	[16]
南威德尔海 Southern Weddell Sea	280~2514	1.74~3.61	0.984~3.73	[25]
Porcupine 深海平原 Porcupine Abyssal Plain	4800	0.58	0.46	[53]

O<sub>2</sub> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 作为有机物矿化反应的最初和最终电子接受体,其反应所引起的间隙水 pH 值变化较大,从而对以上碳的迁移转化过程产生较大影响<sup>[33]</sup>,而有些电子接受体(如 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)引起的矿化反应对间隙水中碳酸盐化学的影响可以忽略<sup>[49]</sup>。此外,由 MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为电子接受体分解有机物的氧化反应造成碱度的升高、间隙水过饱和,引起了碳酸盐矿物的沉淀<sup>[11]</sup>。

#### 4 氧化还原环境对碳迁移转化的控制作用

##### 4.1 氧化还原电位 Eh

4.1.1 Eh 与水体中有机碳分解的关系 Eh 是反应海洋体系氧化还原环境的最基本参数。一般认为,在通气良好的情况下,海水的氧化还原电位 Eh 是由溶解氧浓度(DO)控制的,此时主要氧化还原电对为 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O。在海水的富氧环境中,有机碳经过矿化作用变成溶解性无机碳,该过程 Eh 控制反应可以表示为:(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> + nO<sub>2</sub> → nCO<sub>2</sub> + nH<sub>2</sub>O。因此,DO 直接影响到碳,尤其是有机碳在海水中的迁移转化行为。当海水中 DO 较高,Eh 较高,环境较为氧化,促使了有机物矿化分解反应的进程,导致了有机碳的大量分解并向无机碳转化。对各大洋区域调查研究表明,海水中氧气通量与有机物的氧化分解速率密切相关(表 1)。当氧气通量较大时,水体相对为富氧水环境,Eh 值较大,促进有机碳矿化向无机碳转化,不利于有机碳的沉积。

4.1.2 Eh 对沉积物中碳迁移转化的影响 在海水介质中,由于各种氧化还原体浓度都很小,所以相对浓度较高的 DO 成为控制环境氧化还原特性的主导因素,但在海洋沉积环境(间隙水)中,某些氧化或还原体的浓度较高,在电极表面上反映交换电流大,成为控制 Eh 的主导因素,如 Mn、Fe 和 S 等。当氧化还原环境不同时,有机物分解机制也不同<sup>[50]</sup>。一般沉积物表层 Eh 较高,所含有有机碳量也较高。这是由于表层有机物还未来得及矿化(或还原),也不能供给氧化态物质以还原的能量,使 Eh 表现为高值,沉积层为氧化特性;随着沉积深度增加,Eh 愈来愈低,使 Mn、Fe 和 S 等高价化合物在细菌作用下,控制有机质的还原成为可能。其 Eh 控制反应可表示为:(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> + 2nMnO<sub>2</sub> + 3CO<sub>2</sub> + nH<sub>2</sub>O → 4nHCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2nMn<sup>2+</sup>; (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> + 4nFe(OH)<sub>3</sub> + 7nCO<sub>2</sub> → 8nHCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2nFe<sup>2+</sup> + 3nH<sub>2</sub>O。

对于不同海区,控制沉积物 Eh 值的元素可能是其中某

一种或两种,也可能是几种共同控制。Alongi 等<sup>[2]</sup>在利用稳定同位素(δ<sup>13</sup>C 和 δ<sup>15</sup>N)示踪法研究九龙江入海口沉积物有机物分解机制时发现,该区域有机物矿化十分剧烈(93% 为 C、92% 为 N),而氧分解有机碳比率只占有机碳分解总量的 5%~12%,其余大都由 Fe 和 Mn 还原氧化循环耦合来完成的。Arnosti 和 Holmer<sup>[4]</sup>测量并比较了斯加基拉克湾的 3 个站点硫酸盐、Fe、Mn 对有机物总矿化率的贡献。硫酸盐所占比率在 S4 和 S6 分别为 20% 和 18%,在 S9 可以忽略不计。Fe 在 S4 和 S6 分别为 51% 和 32%,Mn 在 S9 为 80%。Mn 具有比 Fe 活泼的地球化学个性和较高的 pH 和 Eh 沉积水平,这决定在有机质矿化过程中,在沉积环境较为氧化,即 Eh 值较高时,Mn 的高价氧化物会作为电子接受体,早于 Fe 参加到矿化过程中去;特别是在富 Mn 的滨海沉积环境中,Mn 的还原氧化反应是有机物在缺氧条件下发生分解的唯一动力<sup>[48]</sup>。沉积物中全 Fe 含量与海洋沉积物氧化还原环境的关系不大,但 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 值,以及 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 浓度大小直接反映了海洋沉积环境。基于 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 值与沉积环境之间的关系,可以将沉积物划分为如下 3 种类型:氧化区(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> > 3)、弱氧化区(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 1~3)和还原区(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> < 1)。李学刚等<sup>[35]</sup>取得渤海 3 个典型区域沉积物样品,测定了其中 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 值及 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 浓度,并与 Eh 测量值进行比较,结果一致判定渤海区沉积环境以弱氧化环境为主,局部地区为还原环境。沉积表层中 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 值与有机碳含量呈正相关,而在下层二者呈负相关。因为下层还原环境占主导地位,Eh 值很低,导致有机碳无法再被氧化而保存下来,同时也有利于 Fe<sup>2+</sup> 的产出与保存。

##### 4.2 海洋中的硫氧化还原体系

4.2.1 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 是海洋中普遍存在的高价态含硫化合物,具有还原为 -2 价硫化物的倾向。这决定了 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在缺氧底质中所表现出的一种重要的地球化学过程,即 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原。由于此过程的存在,有机质缺氧分解、营养盐再生、海相矿化等一系列过程也随之发生,从而改变了整个沉积物和间隙水化学,对 C 在沉积物中的迁移转化过程产生剧烈影响:

1) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原与沉积物中有机碳转化行为的关系:细菌 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原典型反应可以用 Richards 建议的下列反应表示:6(CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>z</sub> + 3x SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → 6xHCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 6yNH<sub>3</sub> + 6zH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 3xH<sub>2</sub>S。有机物分解的直接产物为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>3</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,在海洋 pH 条件下和间隙水相中,这些产物主要

以碱度,  $\text{NH}_4^+$  和  $\Sigma\text{PO}_4^{3-}$  来表示. Jørgensen<sup>[30]</sup> 指出, 厌氧微生物群落能利用各种电子接受体来完成有机质矿化过程, 在海洋沉积层中无氧条件下, 硫酸盐是一种非常重要的氧化剂. 硫酸还原分解有机物的量在滨海沉积物有机碳分解总量中所占比例十分可观(表 2). 据估计, 全球由河流带入海洋的有机质中, 约有 80% 滞留于陆棚沉积环境, 而在富含有机质的典型陆棚沉积物中, 约有一半的有机质为硫酸盐反应所消耗<sup>[30]</sup>. Schubert 等<sup>[46]</sup> 在研究智利滨海沉积物中有机物地球化学参数和硫酸盐还原速率时发现, 尽管该海域沉积物中有机物化学组成和形态结构各异, 但是当硫酸盐还原速率较高时均对应着较高的有机物矿化速率. 在中国东海大陆架附近海域沉积物中, 硫酸盐还原速率( $1\sim 4 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )

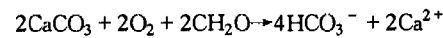
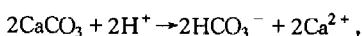
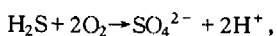
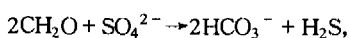
表 2 不同海区滨海沉积物中硫酸盐分解有机碳量占有有机碳分解总量的比例

Table 2 Contribution of sulfate reduction to total organic carbon oxidation in coastal sediments of different sea areas

海区 Sea area	硫酸盐还原有机碳 分解总量的比例 Contribution of sulfate reduction to total organic carbon oxidation (%)	资料来源 Reference
墨西哥西北边缘海 Northwest Mexico margins	79	[23]
华盛顿边缘海 Washington margins	79	
加州边缘海 California margins	50	[6]
加州边缘海盆 basins of California margins	40	
黑海大陆架区域 Black Sea continental shelf	>50~100	[56]
Ningaloo 暗礁区域 Ningaloo reef	57	[3]
阿拉伯海东北部边缘海 Northeast Arabian margins	70	[37]

很高, 而有机碳含量却很低( $0.3\sim 0.6 \text{ Wt}\%$ )<sup>[36]</sup>, 从而可以看出硫酸盐在沉积物中有机碳氧化分解过程中的重要作用.

2)  $\text{SO}_4^{2-}$  还原对碳酸盐溶解平衡的影响: 细菌硫酸盐还原能导致间隙水中碱度增加和碳酸盐过饱和, 从而引起碳酸盐沉淀. 然而, 在某些典型海洋环境中(如浅海碳酸盐矿物区), 一般以富含有机物、富氧及贫 Fe 为特征, 硫酸盐的还原反应一般导致碳酸盐溶解<sup>[34]</sup>. 尽管浅海碳酸盐矿物区(暗礁、沙洲、海湾和陆架)只覆盖现代大洋区域的 30%, 但这些区域的碳酸盐沉积物和富集物却占整个海洋碳酸盐产物的 33% 和 38%<sup>[38]</sup>. 在这种典型海洋环境中, 由于水动力学状况剧烈、生物扰动和植物根系附近的氧化环境能够抑制造成碳酸盐沉淀的碱度升高, 并向沉积物中提供更多的氧气, 又由于贫 Fe 环境, 由  $\text{SO}_4^{2-}$  还原最初阶段产生的  $\text{H}_2\text{S}$  可以在间隙水中富集, 使间隙水中 pH 值减小到 7 以下. 此外,  $\text{H}_2\text{S}\text{-O}_2$  反应也可以加剧 pH 值降低, 促进了碳酸盐矿物的溶解<sup>[9]</sup>. 在这些典型环境中, 硫酸盐还原, 以及对碳酸盐溶解平衡的影响可用如下反应过程表示:



在整个反应过程中,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度没有发生净变化, 并且与有机物的分解以及碳酸盐的分解过程相耦合. 在滨海上涌流区域(如纳米比亚的大陆架和大陆坡附近)近沉积物-海水界面沉积层中就以高硫酸盐还原速率和高 DIC 通量为特征<sup>[20]</sup>. Ogrinc<sup>[40]</sup> 等发现, 在的里雅德港海湾沉积表层, 碳酸盐溶解对 DIC 海底通量的贡献在夏季十分显著, 大约增加 1/4. 而此时  $\text{SO}_4^{2-}$  还原产生大量的  $\text{H}_2\text{S}$ ; 比较 DIC 海底通量与  $\text{O}_2$  消耗, 发现它们基本一致; 沉积物中 DIC 产量 2/3 源自  $\text{SO}_4^{2-}$  还原, 2/3  $\text{O}_2$  通量消耗于将这些  $\text{SO}_4^{2-}$  再氧化.

4.2.2 硫电位  $E_s$  水体或沉积物间隙水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  可以表明环境的氧化还原程度, 但是由于海洋沉积环境中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度一般都较大, 稍微的  $\text{SO}_4^{2-}$  还原很难在测定的浓度上看出差别, 尤其在还原性不强的浅水陆架环境和深海上层沉积物更是如此. 由于海洋环境中 -2 价硫能被比较灵敏地检测, 所以 -2 价的硫的浓度及热力学、动力学行为成为人们研究海洋沉积物环境应用最广泛的对象之一.  $E_s$  即  $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}$  膜电极相对于饱和甘汞电极电位, 其大小反映了海水中可溶性硫化物 ( $\Sigma\text{S}(-\text{II}) = \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$ ) 含量的多少. 海水中 -2 价的硫来自  $\text{SO}_4^{2-}$  在细菌作用下被还原已经被大量的事实证明<sup>[30, 46, 56]</sup>, 其反应可表示为:  $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$ .  $\text{CH}_2\text{O}$  代表有机物. 从方程式上看有机物的减少与 -2 价硫的增加应由一计量关系或者相关性. 在高生产力区域, 生物繁殖快、数量多, 代谢的有机物较多, 在高温环境中, 硫酸盐可以被还原. 研究表明, 在北大西洋西部海域水体中总 S(包括颗粒态硫和溶解态硫)浓度为  $< 2\sim 550 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 浓度最高值出现在真光层, 并随着水深递减与  $\text{Chl}_a$  垂直分布趋势一致<sup>[29]</sup>. Irena 和 Bozena<sup>[27]</sup> 用直接伏安法测量从北亚得里亚海水样时发现, 在以不同浮游植物种类进行培育实验时, S 的峰值均出现在 -0.6 V 处. 硫化物浓度在  $10\sim 50 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$  之间, 呈季节性变化. 最大浓度值出现在表层浮游植物水华期. 这是因为当表层水温较高时, 植物的光和作用加强, 水华期生物量较大, 硫酸盐还原的发生造成表层海水一定的还原性, 有机碳量就随着  $\Sigma\text{S}(-\text{II})$  增加而趋于降低. 当在较深水体时, 由于有机物的分解消耗了大量的溶解氧, 造成了比表层海水更为明显的还原环境, 此时硫酸盐的还原产出了较大量的  $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ . Konovalov 和 Murray<sup>[32]</sup> 总结了 1960~1995 年间黑海水体化学变迁, 发现了黑海水体化学组成演化的新特征: 在缺氧层  $\Sigma\text{S}(-\text{II})$  与营养盐的浓度增大, 表层溶解氧浓度减小. 这些改变说明了颗粒有机碳 (POC) 对黑海生物化学的影响. POC 通量增加, 硫酸盐的还原速率随之增加,  $\Sigma\text{S}(-\text{II})$  也从过去的 20~25 年间持续增长, 较大  $\Sigma\text{S}(-\text{II})$  对应了较大 POC 通量. 沉积物中  $\Sigma\text{S}(-\text{II})$  也主要源于  $\text{SO}_4^{2-}$  在细菌作用下被还原. 沉积环境一般愈往下还原性愈强, 而氧化性愈弱,  $\text{SO}_4^{2-}$  呈垂向降低, 而  $\Sigma\text{S}(-\text{II})$  垂向增高分布, 二者完全相反并与有机质的氧化这一生物地球化学过程紧密联系在一起, 而  $E_s$  和  $\Sigma\text{S}(-\text{II})$  的测定正是检测上述过程进行程度的有效手段<sup>[39]</sup>.

## 5 结 语

海洋中碳的迁移转化过程受到各种相关因素如生物作用、气候条件、水动力条件和海洋化学环境等的共同作用。对于这些作用关系,国内外进行了大量的研究和报道,但多集中在前几项因素对碳迁移转化的影响上,对化学因素与碳迁移转化的关系却缺乏系统的研究和总结,尤其缺乏对海洋营养盐水平、pH、DO、Eh、 $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{E}_s$  这些能最直接反映海洋化学环境变迁的化学驱动因子的具体分析。随着人类社会的发展,海洋环境遭受污染和损害也日益严重。最直观的表现就是这些化学驱动因子的改变,而这些改变会直接作用于海洋中碳迁移转化过程,引起一系列相关变化,从而影响海洋乃至全球碳循环,对全球气候产生重要的影响。因此,研究海洋化学环境变迁对海洋碳迁移转化的生物地球化学过程的影响具有重大的理论和实践意义。其中,研究海洋-大气界面生源要素、有机污染物和温室气体的化学迁移与转化过程,并与物理过程相耦合,定量地认识物质、能量和动量的交换,在这一基础上,表层海洋和低层大气的研究(SOLAS)将是一个崭新的领域。同时,随着新的化学结构分析与定量分析技术的迅速发展,一些新的生物标志化合物被不断发现,沉积物和海域环境的变化可能被精确地反演;而由于海洋环境变迁引起的碳的迁移转化也可能被更好地了解。此外,生态环境要素检测技术逐步的自动化和定量化,海量数据分析技术的运用和方法的改进都将成为我们定量地了解海洋环境变化对碳循环影响的有效手段。所有这些都是我国科学家必须面对和今后努力的方向。它将为可持续利用海洋资源,保护海洋环境,从全球化的角度深入理解海洋、大气、人类之间的相互作用提供可靠的科学依据。

## 参考文献

- Accornero A, Picon P, de Bovée F, et al. 2003. Organic carbon budget at the sediment-water interface on the Gulf of Lions continental margin. *Continental Shelf Res*, **23**: 79~92
- Alongi DM, Pflitzer J, Trott LA, et al. 2005. Rapid sediment accumulation and microbial mineralization in forests of the mangrove *Kandelia candel* in the Jiulongjiang Estuary, China. *Estuar Coast Shelf Sci*, **63**: 605~618
- Alongi DM, Tirendi F, Goldrick A. 1996. Organic matter oxidation and sediment chemistry in mixed terrigenous-carbonate sands of Ningaloo Reef, Western Australia. *Mar Chem*, **54**: 203~219
- Arnosti C, Holmer M. 2003. Carbon cycling in a continental margin sediment: Contrasts between organic matter characteristics and remineralization rates and pathways. *Estuar Coast Shelf Sci*, **58**: 197~208
- Bates NR. 2001. Interannual variability of oceanic  $\text{CO}_2$  and biogeochemical properties in the Western North Atlantic subtropical gyre. *Deep-sea Res II*, **48**: 1507~1528
- Berelson WM, McManus J, Coale KH, et al. 1996. Biogenic matter diagenesis on the sea floor: A comparison between two continental margin transects. *J Mar Res*, **54**: 731~762
- Bianchi AO, Tholosan J, Garcin T, et al. 2003. Microbial activities at the benthic boundary layer in the Aegean Sea. *Prog Oceanogr*, **57**: 219~236
- Bienfang PK, Bienfang JK, Ziemann DA, et al. 1990. Nitrate and ammonium uptake by phytoplankton populations during the spring bloom in Auke Bay, Alaska. *Estuar Coast Shelf Sci*, **30**: 509~524
- Bolliger C, Schroth MH, Bernasconi SM, et al. 2001. Sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction by toluene-degrading bacteria. *Geochim Cosmochim Acta*, **65**: 3289~3298
- Böttcher ME, Thamdrup B, Vennemann TW. 2001. Oxygen and sulfur isotope fractionation during anaerobic bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Geochim Cosmochim Acta*, **65**: 1601~1609
- Boudreau BP, Mucci A, Sunby B, et al. 1998. Comparative diagenesis at three sites on the Canadian continental margin. *J Mar Res*, **56**: 1259~1284
- Carman R, Rahm L. 1997. Early diagenesis and chemical characteristics of interstitial water and sediments in the deep deposition bottoms of the Baltic Proper. *J Sea Res*, **137**: 25~27
- Chen N, Thomas S, Brent A, et al. 2005. Early diagenesis of chloropigment biomarkers in the lower Mississippi River and Louisiana shelf: Implications for carbon cycling in a river-dominated margin. *Mar Chem*, **93**: 159~177
- Craddock JP, Nielson KJ, Malone DH. 2000. Calcite twinning strain constraints on the emplacement rate and kinematic pattern of the upper plate of the Heart Mountain Detachment. *J Struct Geol*, **22**: 983~991
- Dai C-M(戴春明), Li C-H(李纯厚), Jia X-P(贾晓平). 2004. Ecological characteristics of phytoplankton in coastal area of Pearl River Estuary. *Chin J Appl Ecol(应用生态学报)*, **15**(8): 1389~1394(in Chinese)
- Denis L, Grenz C. 2003. Spatial variability in oxygen and nutrient fluxes at the sediment-water interface on the continental shelf in the Gulf of Lions(NW Mediterranean). *Oceanol Acta*, **26**: 373~389
- Dore JE, Guenther PR, Keeling CD, et al. 2001. DIC, Talk, the clock strikes twelve: HOT-SIO intercomparison completes first dozen years. *US JGOFS Newsletter*, **11**: 3~4
- Duineveld GCA, Duineveld A, Tselepidis R, et al. 2000. Benthic pelagic coupling in the oligotrophic Cretan Sea. *Prog Oceanogr*, **46**: 457~481
- Fasham MJR, Balino BM, Bowles MC. 2001. A new vision of ocean biogeochemistry after a decade of the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS). *Ambio*, (Special issue 10): 4~31
- Fossing H, Ferdelman TG, Berg P. 2000. Sulfate reduction and methane oxidation in continental margin sediments influenced by irrigation(South-East Atlantic off Namibia). *Geochim Cosmochim Acta*, **64**: 897~910
- Galloway RFC, Levy HH, Kasbhalta PS. 1994. Year 2020: Consequence of population growth and development on deposition of oxidized nitrogen. *Ambio*, **23**: 120~123
- Gibson JA, Trull TW. 1999. Annual cycle of  $\text{CO}_2$  under sea-ice and in open water in Prydz Bay, East Antarctic. *Mar Chem*, **66**: 187~200
- Hilairy EH, Devol AH. 2003. Role of a strong oxygen-deficient zone in the preservation and degradation of organic matter: A carbon budget for the continental margins of northwest Mexico and Washington State. *Geochim Cosmochim Acta*, **67**: 247~264
- Honda MC, Imai K, Nojiri Y, et al. 2002. The biological pump in the northwestern North Pacific based on fluxes and major components of particulate matter obtained by sediment-trap experiments (1997~2000). *Deep-sea Res II Top Stud Oceanogr*, **4**: 5595~5625
- Hulth S, Tengberg A, Landn A, et al. 2000. Mineralization and burial of organic carbon in sediments of the southern Weddell Sea (Antarctica). *Deep-sea Res I*, **4**: 955~981
- Imai K, Nojiri Y, Tsurushima N, et al. 2002. Times series of seasonal variation of primary production in the sub-arctic western North Pacific. *Deep-sea Res II*, **2**: 198~262
- Irena C, Bozena C. 1999. Electrochemical study of sulfur species in seawater and marine phytoplankton cultures. *Mar Chem*, **52**: 87~97
- Jahnke RA, Jahnke DB. 2000. Rates of C, N, P and denitrification at the US Mid-Atlantic continental slope epicenter. *Deep-sea Res I*, **47**: 1405~1428
- Joël RK, Gregory A. 1994. Biogeochemistry of dissolved hydrogen

- sulfide species and carbonyl sulfide in the western North Atlantic Ocean. *Geochim Cosmochim Acta*, **58**:5421~5431
- 30 Jørgensen BB. 2001. Mineralization of organic matter in seabed—the role of sulfate reduction. *Nature*, **296**:643~645
- 31 Kawahata H. 2002. Suspended and settling particles in the Pacific. *Deep-sea Res II*, **49**:5647~5664
- 32 Kononov SK, Murray JW. 2001. Variation in the chemistry of the Black Sea on a time scale of decades (1960~1995). *J Mar Syst*, **31**:217~243
- 33 Kristensen E, Holmer M. 2001. Decomposition of plant materials in marine sediment exposed to different electron acceptors ( $O_2$ ,  $NO_3^-$ , and  $SO_4^{2-}$ ), with emphasis on substrate origin, degradation kinetics, and the role of bioturbation. *Geochim Cosmochim Acta*, **65**:419~433
- 34 Kul TCW, Walter LM, Coleman ML, et al. 1999. Coupling between sulfur recycling and syndepositional carbonate dissolution: Evidence from oxygen and sulfur isotope composition of pore water sulfate, South Florida Platform, U. S. A. *Geochim Cosmochim Acta*, **63**:2529~2546
- 35 Li X-G(李学刚), Lü X-X(吕晓霞), Xun Y-M(孙云明), et al. 2003. Relation of active and redox environments in the sediments of Bohai Sea. *Mar Environ Sci(海洋环境科学)*, **22**(1):20~24(in Chinese)
- 36 Lin SW, Huang KM, Chen SK. 2000. Organic carbon deposition and its control on iron sulfide formation of Southern East China Sea. *Continental Shelf Res*, **20**:619~635
- 37 Lückge A, Ercegovac M, Strauss H, et al. 1999. Early diagenetic alteration of organic matter by sulfate reduction in Quaternary sediments from the northeastern Arabian Sea. *Mar Geol*, **158**:1~13
- 38 Milliman JD. 1993. Production and accumulation of calcium carbonate in the ocean; Budget of a nonsteady state. *Glob Biogeochem Cycle*, **7**:927~957
- 39 Neretin LN, Volkov II, Böttcher ME, et al. 2001. A sulfur budget for the Black Sea anoxic zone. *Deep-sea Res*, **48**:2569~2593
- 40 Ogrinc N, Faganeli J, Pezdic J. 2003. Determination of organic carbon remineralization in near-shore marine sediments (Gulf of Trieste, Northern Adriatic) using stable carbon isotopes. *Organic Geochem*, **34**:681~692
- 41 Olli K, Riser CW, Wassman P, et al. 2002. Seasonal variation in vertical flux of biogenic matter in the marginal ice zone and central Barents Sea. *J Mar Syst*, **38**:189~204
- 42 Papadimitriou S, Kennedy H, Thomas DN. 2004. Rates of organic carbon oxidation in deep sea sediments in the eastern North Atlantic from Pore water profiles of  $O_2$  and the  $\delta^{13}C$  of dissolve inorganic carbon. *Mar Geol*, **212**:97~111
- 43 Redfield AC, Ketchum BH, Richard FA. 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In: Hill MN ed. *The Sea*. New York: John Wiley. 26~77
- 44 Robert CA, Angelos H, Christina H. 2004. Coupling early diagenetic processes and sedimentary dynamics in tropical shelf environments: The Gulf of Papua deltaic complex. *Continental Shelf Res*, **24**:2455~2486
- 45 Sanders D. 2002. Syndepositional dissolution of calcium carbonate in neritic carbonate environments: Geological recognition, processes, potential significance. *J Afr Earth Sci*, **3**:99~134
- 46 Schubert CJ, Ferdelman TG, Strotman B. 2000. Organic matter composition and sulfate reduction rates in sediments off Chile. *Organic Geochem*, **31**:351~361
- 47 Shiimoto A. 2000. Chlorophyll-a and primary production during spring in the oceanic region of Oyashio water, the north-west Pacific. *J Mar Biol Asso UK*, **80**:343~354
- 48 Simon WP, Donald EC. 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: Implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chem Geol*, **214**:209~221
- 49 Silverberg N, Mucci A, Sunby B, et al. 2000. Remineralization of organic carbon in eastern Can75. Geochemistry of sedimentary Carbonates. Elsevier, New adian continental margin sediments. *Deep-sea Res II*, **47**:699~731
- 50 Song J-M(宋金明). 1997. Chemistry of Sediment-Seawater Interface of the China Seas. Beijing: China Ocean Press. 91(in Chinese)
- 51 Song J-M(宋金明). 2003. Carbon sources and sinks in oceans. *Mar Environ Sci(海洋环境科学)*, **22**(2):75~80(in Chinese)
- 52 Song J-M(宋金明). 2004. Biogeochemistry of China Seas. Jinan: Shandong Science and Technology Press. 79~80(in Chinese)
- 53 Ståhl H, Tengberg A, Brunnegård J, et al. 2004. Recycling and burial of organic carbon of the Porcupine Abyssal Plain, NE Atlantic. *Deep-sea Res I*, **51**:777~791
- 54 Sweeney C, Smith WO, Hales B, et al. 2000. Nutrient and carbon removal ratios and fluxes in the Ross Sea, Antarctica. *Deep-sea Res II*, **47**:3395~3421
- 55 Tang H-X(汤鸿育), Qian Y(钱易), Wen X-H(文湘华), et al. 2000. Characteristics and Controlling Theory of Particulate in Water Column and Difficult Degradation Organism. Beijing: China Environmental Science Press. 3~5(in Chinese)
- 56 Weber A, Riess W, Wenzhoefer F, et al. 2001. Sulfate reduction in Black Sea sediments; In situ and laboratory radiotracer measurements from the shelf to 2 000 m depth. *Deep-sea Res I*, **48**:2073~2096
- 57 Zhang C-S(张传松), Wang X-L(王修林), Shi X-Y(石晓勇), et al. 2003. Distributions of COD and petroleum hydrocarbons and red tide in East China Sea. *Chin J Appl Ecol(应用生态学报)*, **14**(7):1093~1096(in Chinese)
- 58 Zhu D-D(朱德弟), Pan Y-Q(潘玉球), Xu W-Y(许卫亿), et al. 2003. Hydrologic distribution characteristic of HAB frequent occurrence area in the outer Changjiang River estuary. *Chin J Appl Ecol(应用生态学报)*, **14**(7):1131~1134(in Chinese)

作者简介 郑国侠,女,1978年出生,博士研究生.主要从事海洋生物地球化学过程研究,发表论文4篇. Tel: 0532-2898583; E-mail: lingxunai@sina.com

责任编辑 李凤琴