https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.292



海洋沉积物碳循环过程数值模型的研究进展

徐思南^{1,2,3},吴自军^{2*},张喜林^{1,3},孙伟香⁴,耿 威^{1,3},曹 红^{1,3},翟 滨^{1,3},孙治雷^{1,3*}

1. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所自然资源部天然气水合物重点实验室,山东青岛 266237

2. 同济大学海洋地质国家重点实验室,上海 200092

3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室,山东青岛 266237

4. 青岛市城市排水监测站,山东青岛 266002

摘 要:海洋沉积物不仅是各种不同来源有机碳的重要埋藏场所,也是一个十分活跃的生物地球化学反应器,在全球海洋碳 循环中扮演着重要角色.相对传统的地球化学测试和定性描述方法,数值模型可以突破时间和空间的限制,定量获取海洋沉积 物中各个碳循环过程的反应速率及其通量,因此日益受到学界的重视.海洋沉积物有机质降解是驱动碳循环最为关键的生物 地球化学过程,其释放进入周围孔隙水的溶解无机碳一部分可扩散至沉积物上覆水体,另一部分可与钙、镁等离子沉淀形成自 生碳酸盐矿物.首先综述目前主要的3类沉积物有机质降解模型(离散性有机质降解模型、连续性有机质降解模型和Power模 型)的建模过程及其在全球海洋沉积物有机质降解过程中的应用;接着从有机质降解相关的初级与次级反应出发,介绍沉积物 中与有机质降解相关的地球化学过程反应速率模型的刻画方法,并从碳酸盐平衡体系和同位素质量平衡模式角度,探讨了沉 积物有机质降解过程对自生碳酸盐形成及其碳同位素的影响;最后分析了当前阶段数学模型在描述有机质降解过程和自生碳 酸盐形成中存在的问题和不足,并在此基础上展望未来亟需加强的研究要点,希企为深入理解海洋碳循环与全球气候变化相 互反馈,建立可靠的海洋碳循环和生物地球化学预测系统提供有益的科学支撑.

关键词:海洋沉积物;碳循环;有机质降解;自生碳酸盐形成;数值模型;海洋地质学. 中图分类号: P734 文章编号: 1000-2383(2024)04-1431-17 收稿日期:2022-05-30

Advances in Numerical Modelling of Carbon Cycling Processes in Marine Sediments

Xu Sinan^{1,2,3}, Wu Zijun^{2*}, Zhang Xilin^{1,3}, Sun Weixiang⁴, Geng Wei^{1,3}, Cao Hong^{1,3}, Zhai Bin^{1,3}, Sun Zhilei^{1,3*}

- 1. The Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China
- 2. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China
- 3. Laboratory for Marine Mineral Resources, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China
- 4. Qingdao Urban Drainage Monitoring Station, Qingdao 266002, China

作者简介:徐思南(1992-),博士研究生,主要从事海洋沉积物碳循环相关的数值模拟工作.ORCID:0000-0002-1726-1044. E-mail: sinan.xu@outlook.com

- **引用格式:**徐思南,吴自军,张喜林,孙伟香,耿威,曹红,翟滨,孙治雷,2024.海洋沉积物碳循环过程数值模型的研究进展.地球科学,49(4): 1431-1447.
- **Citation**: Xu Sinan, Wu Zijun, Zhang Xilin, Sun Weixiang, Geng Wei, Cao Hong, Zhai Bin, Sun Zhilei, 2024. Advances in Numerical Modelling of Carbon Cycling Processes in Marine Sediments. *Earth Science*, 49(4):1431–1447.

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos. 42176057, 42276059, 92358301); 中国博士后科学基金项目(No. 2023M741869); 山东省博士后创新项目(No. SDCX-ZG-202302026); 同济大学海洋地质国家重点实验室开放课题(No. MGK202418).

^{*} 通讯作者:吴自军, 教授, 博士生导师. E-mail: wuzj@tongji. edu. cn; 孙治雷,研究员,博士生导师. E-mail: zhileisun@yeah.net

Abstract: Marine sediment is not only a critical burial area of organic carbon from various sources but also a very active biogeochemical reactor, which plays a vital role in the global marine carbon cycle. Compared with the geochemical testing and qualitative description methods, the numerical model can break through the limitations of time and space and quantitatively obtain the reaction rate and flux of each carbon cycle process in marine sediments. Therefore, it has been paid more and more attention by the academic community. The degradation of organic matter in marine sediments is the most critical biogeochemical process driving the carbon cycle. Part of the dissolved inorganic carbon released into the surrounding pore water can diffuse to the overlying water column. The other part can form authigenic carbonate minerals with calcium and magnesium plasma precipitation. In this paper it firstly reviews the modeling process of three main types of sediment organic matter degradation models (discrete model, reactive continuum model, and Power model) and their applications in the global marine sediment organic matter degradation process. Then, starting from the primary and secondary reactions related to the degradation of organic matter, the description method of the reaction rate model of geochemical processes related to the degradation of organic matter in sediments is introduced, and the influence of the degradation of organic matter on the formation of authigenic carbonates and their carbon isotopes is discussed from the perspective of carbonate equilibrium system and isotope mass balance model. Finally, the problems and shortcomings of the current mathematical model in describing the degradation process of organic matter and the formation of authigenic carbonate are analyzed, and on this basis, the research points that need to be strengthened in the future are prospected. It is hoped that in this paper it will provide useful scientific support for understanding the mutual feedback between the ocean carbon cycle and global climate change and establishing a reliable prediction system for ocean carbon cycle and biogeochemistry.

Key words: marine sediment; carbon cycle; organic matter degradation; authigenic carbonate formation; numerical modeling; marine geology.

0 引言

碳是地球上最为重要的生命元素,它以二氧化 碳(CO₂)、溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)、碳酸盐及有机化合物等多种形态在地球系统 中不断循环(Emerson et al., 1985; Burdige, 2007; Arndt et al., 2013;张咏华和吴自军, 2019).碳循环 的生物地球化学研究一直是国际地球科学界关注 的前沿科学问题,已成为以全球变化为核心目标的 国际地圈生物圈计划(IGBP)、国际人文因素计划 (IHDP)、世界气候研究计划(WCRP)和生物多样 性计划(DIVERSITES)等重大科学研究计划的核 心内容.海洋占据全球表层超过70%的表面积,是 地球系统中最大的活跃碳库(张赛和王龙昌, 2013).研究表明,全球大洋每年从大气吸收约20亿 吨CO₂,占全球每年排放量的30%~40%,是过去 200年来大气CO2唯一的净汇,故其在调控大气CO2 含量水平、缓解全球气候变化等方面发挥着重要作 用(Maier-Reimer and Hasselmann, 1987; Sarmiento et al., 1998; Sun, 2023).

海洋沉积物是海洋系统碳埋藏的重要场所,有 机碳是其中的一个重要组成,尤其是在陆架边缘海 环境(Burdige, 2007).海洋沉积物有机碳按来源可 分为海洋自生有机碳和外源有机碳.海洋自生有机 碳主要来自海洋初级生产者和消费者,如表层浮游 植物和底栖动物等死亡后埋入海底沉积物中,其总 通量约为40000 Tg C a⁻¹(张咏华和吴自军, 2019). 外源有机碳除少量大气来源物质外,大部分是河流 或地下水输送入海的陆源有机质,包括新鲜的现代 植物碎屑、土壤中经成岩改造的有机碳、风化沉积 岩中的古老有机碳等,其输送通量比海洋自生有机 质小两个数量级(约为400 Tg C a⁻¹)(LaRowe et al., 2020a). 陆地和海洋来源有机质在海洋物理 动力驱动下发生磨蚀或再悬浮作用,并通过侧向水 平传输和重力垂直沉降过程从近海向远洋输送 (Arndt et al., 2013). 尽管每年都有大量有机碳输送 到全球海洋沉积物中,但是大部分有机碳被沉积物 中微生物降解,最终能够埋藏在底层沉积物中的有 机碳占比小于 30% (Burdige, 2007). 例如, 陆地土 壤每年向河流输送~1.9±1.0 Pg C a⁻¹的颗粒有机 碳,其中只有~0.55 Pg C a⁻¹到达海洋沉积物(Bauer et al., 2013). 与陆源输送的有机碳类似, 很大部 分海洋表层初级生产力产生的有机碳被被海洋中 微生物和动物消耗,仅有约27%的有机碳通过对流 或混合作用到达海洋沉积物中(Dunne et al., 2007; Hansell and Carlson, 2015).

考虑到数学模型可定量化模拟海洋沉积物碳的生物地球化学循环过程,因此沉积物中碳循环相关的模型工作正日益受到学界的关注和重视(Arndt et al., 2013).相比实验室分析测试定性化描

述有机质降解过程而言,数学模型可以突破时间和 空间的限制,定量获取海洋沉积物不同碳循环过程 的反应速率及其碳通量,这对于深入理解气候环境 演变与碳循环过程之间的反馈机制,衡量其在全球 碳循环中相对贡献,精确预测未来碳循环演变趋势 至关重要(Boudreau, 1997;张仲石等, 2022).

本文主要综述了现阶段数值模型在描述海洋 沉积物中主要的地球化学过程中的应用,包括有机 质的降解,与有机质降解相关的初级沉积物地球化 学过程(氧还原、硝酸根还原、铁锰还原、硫酸根还 原和产甲烷过程),与有机质降解相关的次级地球 化学过程(铁锰离子沉淀,甲烷厌氧氧化过程 (AOM))以及沉积物中自生碳酸盐的形成.同时分 析了现阶段模型在应用过程中存在的问题和不足, 并在此基础上建议海洋沉积物碳循环模型未来需 要加强的研究方向.

 海洋沉积物机质降解及其定量化 模型的研究现状

1.1 海洋沉积物有机质降解及其影响因素

海洋沉积物有机质(organic matter, OM)降解 过程直接或间接参与了几乎所有的沉积中地球化 学过程,是驱动海洋系统碳循环的关键因素(Arndt et al., 2013).有机质的降解快慢与其活性密切相 关,即有机质活性越高,有机质的降解速率越快.不 同组分的有机质,由于化学键强弱不同、环境对分 解产物需求量存在差异等原因,在相应沉积环境中 表现为不同的反应活性.例如,某些脂肪族(如角 质)和芳香族(如木质素)细胞壁生物聚合物,一般 比多糖、蛋白质更难降解.当环境处于需 NH₄+条件 时,有机质降解产氨的过程则更容易发生(LaRowe and Van Cappellen, 2011).此外,有机质所处的沉降 环境也是影响有机质降解的重要因素,主要从如下 几方面发生影响:

(1)环境中电子受体的获得.依据吉布斯自由 能的分布,沉积物中自生而下,有机质会依次发生 氧还原、硝酸根还原、锰还原、铁还原、硫酸根还原 和产甲烷过程.一般认为,海洋底层水硫酸根浓度 (约28 mmol)要远高出O₂、NO₃⁻等氧化剂,其所消 耗的有机碳占沉积物总有机碳矿化量可达50%~ 90%,故硫酸盐还原被看作沉积物早期成岩作用最 为关键的过程(张咏华等, 2019).

(2)温度.一般来说,温度升高,有机质降解速

率加快.实际上,多重酶促反应构成的矿化过程要 复杂得多,温度与反应速率之间并不总是简单的正 相关关系.从时间尺度来看,短时间内,温度升高, 在一定程度上会导致矿化过程加速和埋藏效率变 低;但若长期升温(如大于1a),初期有机质降解速 率加快,之后颗粒有机碳转化为溶解有机碳(dissolved organic carbon, DOC)速率依旧很高,但 DOC分解为DIC的速度有限,最终矿化速率会减慢 1~2个数量级(Arndt *et al.*, 2013).

(3)有机质外层的物理保护.有机质与矿物的 相互作用,会改变有机质自身保存状态与埋藏效率. 研究认为,有机物作为粘合剂将矿物碎屑粘结起来 形成耐降解有机一黏土聚合物,其表面耐降解有机 质和矿物可以隔离外界微生物,从而减缓有机质降 解过程(Kennedy *et al.*, 2002).

(4)生物扰动.海底分布有大量原生动物和后 生动物,大小从几个微米到几个分米.一方面这些 生物会吸收、转化和生产有机质,对有机质埋藏效 率产生直接影响;另一方面,大型动物活动(如捕 食、挖掘),会增加电子受体的供应,阻止代谢抑制 剂的积累,从而间接促进有机质尤其是耐降解物质 降解,使得埋藏效率变低(Aller and Aller, 1998).

(5)氧气的接触时间.氧气是影响矿化的重要参数,一般认为上覆水氧气含量对于海洋沉积物埋藏效率有重要影响,若上覆水中氧含量低,氧化过程受限,分解速率就会比沉降速率低,从而有利于碳的埋藏;与之相反,洋流扰动、大型生物活动等使得氧气再循环,则会导致埋藏效率大大降低(Hu-guet *et al.*, 2008).

(6)激发效应.相对新鲜和易降解的有机碳的 输入可能会刺激原本相对较老和惰性有机质活化 和再矿化(Van Nugteren *et al.*, 2009).此外,还有一 些因素也会影响沉积物中有机质的活性.例如,有 机质的年龄(Ausín *et al.*, 2021),特定代谢物对微生 物的抑制作用(Aller *et al.*, 1998)、沉积物表层的物 理扰动(Arndt *et al.*, 2013).

以上是从生物、化学、物理等因素去分析有机 质自身性质和沉积环境条件对于有机质降解过程 的影响,而实际上,这些因素之间应是互相作用、共 同影响沉积物有机质矿化过程与有机质的埋藏.

1.2 海洋沉积物有机质降解定量化研究的数学 模型

有机质的降解过程受上述诸多因素共同控制

的,但是目前的模型工作还无法将这些因素全部统 筹到模型当中(Arndt et al., 2013).海洋沉积物有机 质降解模型的研究Berner(1964)首次提出1-G有机 质降解模型开始,而后Jørgensen(1978)对1-G模型 进行了拓展,建立了多-G模型.在此基础上,Middelburg(1989)和Boudreau et al.(1991)先后提出了 Power有机质降解模型和基于Gamma分布函数的 连续性有机质降解模型.

现阶段有机质降解模型的理论基础为衰退方程(公式(1))(Berner, 1964):

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} = -kG \quad \Rightarrow \quad G(t) = G(0) \cdot \mathrm{e}^{-kt} \,, \quad (1)$$

式中:G(t)为有机质降解过程中t时刻的含量,k为 一阶动力学降解系数,G(0)为沉积物一海水界面处 (sediment-water interface,SWI)有机质的含量.动 力学常数k直接反映了有机质的活性.当有机质活 性越高时,k的数值越大,有机质降解越快,沉积物 有机质含量剖面下降梯度越陡.通过对有机质活性 不同的描述方式,衍生出了3类主要的有机质降解 模型:

(1)离散性有机质降解模型(G model).离散型 有机质降解模型即将有机质活性划分成有限个组 分,每个组分按照不同的一阶动力学降解系数进行 有机质的降解过程(Berner, 1964; Jørgensen, 1978).Berner(1964)首次提出了1-G海洋沉积物有 机质降解模型,其中G(Group)代表有机质活性划 分的组分(类别),1代表类别的个数.Berner认为沉 降到沉积物表层的有机质具有相同的活性,并按相 同的一阶动力学常数k,进行降解.求解可得到,1-G 模型中海洋沉积物中有机质降解的数学表达式,如 公式(2):

$$G(t) = G(0) \cdot e^{-kt} .$$
⁽²⁾

但是,考虑到有机质组成的差异,以及影响有 机质活性的众多因素,后续模拟工作发现,单一的 有机质活性组分划分并不能很好地模拟沉积物中 有机质的降解过程.在1-G模型的基础之上, Jørgensen(1978)对1-G模型进行了拓展,将有机质 活性划分为更多的类别,衍生出了多-G模型 (mutli-G),其降解模式如图1.多-G模型的数学表 达如公式(3)~(5):

$$G(t) = f_1 \cdot G(0) \cdot e^{-k_1 t} + f_2 \cdot G(0) \cdot e^{-k_2 t}, \quad (3)$$

$$G(t) = f_1 \cdot G(0) \cdot e^{-k_1 t} + f_2 \cdot G(0) \cdot e^{-k_2 t} + f_3 \cdot$$

$$G(0) \cdot e^{-k_3 t} , \qquad (4)$$

$$G(t) = \sum_{i=1}^{N} f_i \cdot G(0) \cdot e^{-k_i t} , \qquad (5)$$

式中:f;为各活性所占整体的比例(所有f;的和为1), k;为各活性组分对应的降解常数.最常用的多-G模型为2-G和3-G模型.即当将有机质活性划分为2 个类别时,即为2-G模型(公式(3)),划分为3个类 别时,即为3-G模型(公式(4)).

由于1-G模型简单的数学表达形式,其不仅是 最早的有机质降解模型,同时也是目前最常用的有 机质降解模型(Arndt *et al.*, 2013).自20世纪90年 代开始,得益于电脑算力的不断发展和提高,多-G 模型被广泛地应用于海洋沉积物中有机质的降解 过程.需要指出的是,多-G模型常常用来模拟稳态 条件下(稳态条件:模拟时间内,沉降到模拟站站点 沉积物表层的有机质含量相同,并且具有相同的活 性),表层沉积物中(<1 m)有机质的降解过程 (Arndt *et al.*, 2013).



Fig.1 Schematic diagram of organic matter degradation process in the multi-G models

(2)连续性有机质降解模型(reactive continuum model, RCM).在过去的20多年中,越来越多的海洋沉积物及其孔隙水数据被用来分析时间变化(季节性、年度)或大深度空间尺度(10~100 m)内沉积物中的生物地球化学过程,这势必增加了对解决大尺度上有机质降解动态的模型的需求.此外,由于离散性有机质降解模型难以体现出有机质活性在大时间尺度内随时间衰退的特征(Middelburg, 1989),故催生了连续性有机质降解模型的发展,并应用到深层沉积物中有机质降解过程的模拟(Arndt *et al.*, 2013).

连续性有机质降解模型是在离散型有机质降 解模型基础上的拓展(Aris, 1968; Ho and Aris, 1987; Boudreau and Ruddick, 1991).根据离散性有 机质降解模型中各活性组分、一阶动力学降解常数 的分布可以在坐标轴中作出不同活性组分有机质 的分布(图2).图2中横坐标表示有机质活性大小的 分布,纵坐标为各活性组分有机质的概率密度分布 (PDF:probability density function).

图 2 中表征了离散性模型中有限个活性组分的 分布图,若有机质活性划分为无限个组分,其组分 的分布可以通过一个连续的分布函数(g(k,0))表示 (图 3),则基于该分布函数构建了连续性有机质降 解模型,如公式(6):

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} = -\int_{0}^{+\infty} G(0) \cdot g(k,0) \cdot k\mathrm{d}k \quad \rightarrow \quad G(t) =$$

$$G(0) \cdot \int_{0}^{+\infty} g(k,0) \cdot \mathrm{e}^{-kt}\mathrm{d}k , \qquad (6)$$

式中:g(k,0)表示沉积物一海水界面(SWI)处有机质的活性分布.

考虑到有机质活性(k)的数值必须大于0,选取 的连续性分布函数必须为正半轴分布.因此一些常 见的统计学分布并不适用于构建连续性有机质降 解模型,如正态分布,瑞利分布,柯西分布.Boudreau *et al.* (1991)用Gamma分布函数代替公式(6) 中g(k,0),构建了首个连续性有机质降解模型,如 公式(7):

$$g(k,0) = \frac{a^{v} \cdot k^{v-1} \cdot e^{-ak}}{\Gamma(v)} \rightarrow G(t) = G(0) \cdot \left(\frac{a}{a+t}\right)^{v}, \qquad (7)$$

式中: $\Gamma(v)$ 为Gamma函数,v为Gamma分布的形状 系数,a为表层沉积物中有机质的表观年龄.此外, 还有基于Beta分布函数的连续性有机质降解模型 (Vähätalo *et al.*, 2010),但是考虑到Beta分数函数 复杂的表达方式,该模型并没有在实际中得到广泛 的应用.

(3) Power 有机质降解模型(power model). 无 论是离散性有机质降解模型还是连续性有机质降 解模型都是依据衰退方程(公式(1))得到的严格的 理论数学模型.在海洋地球化学的研究过程中,通 过较大数据量的搜集和挖掘,往往可以迅速发现不 同研究变量之间的联系,并依此建立相关的经验公 式.沉积物中有机质的降解与其埋藏过程密切关 联.因为活性大的有机降解速率快,故沉积物有机 质的整体活性随埋藏时间的增加而呈现降低的趋 势.Middelburg(1989)搜集了大量有机质数据(包括 实验室培养条件下新鲜的海洋浮游藻类中有机质







Fig.2 Schematic diagram of the distribution of organic matter reactivity and its fraction in the G models

的降解数据、分布于全球陆架(水深<200 m)、斜坡 (水深 200~2 000 m)和远洋(水深>2 000 m)沉积 物中有机质剖面数据),并模拟计算出不同时间尺 度下的有机质活性变化,研究揭示了沉积物有机质 活性明显随时间衰退的演化特征(Middelburg, 1989),并且两者在双对数坐标系中体现出良好的 线性关系(图 4),依此建立了 Power 有机质降解模 型,如公式(8):

$$k(t) = p \cdot (a_p + t)^{-q} , \qquad (8)$$

式中:p和q分别是有机质活性在双对数坐标系中线 性关系的截距和斜率(图4),a_p是表层沉积物中有机 质的表观年龄.将公式(8)代入公式(1)中得到:

Þ

$$G(t) = G(0) \cdot e^{\frac{1}{1-q} \cdot (a_{p}^{-\gamma} - (a_{p} + t)^{-\gamma})}.$$
(9)

从数学的角度出发, Power模型和 RCM 是等价的.因为在公式(9)中,选取特定的模型参数时, Power模型和连续性有机质降解模型的数学表达式 是一样的(Arndt et al., 2013).此外, 与G模型相比, 连续性有机质模型与Power模型都可以体现出有机 质活性随时间的无限衰退的特征.但是,考虑到G 模型将有机质划分为有限个活性组分,因此G模型 无法体现出沉积物中有机质活性随埋藏深度递减 的特点(Arndt et al., 2013).

上述3种模型都是通过刻画沉积物一海水界面 处活性分布特征来描述有机质的降解过程.由于活 性分布的差异性,决定了沉积物有机质总体降解速 率的不同.由于不同模型对有机质活性的描述不 同,故通过表观活性来体现出沉积物中有机质的活 性特征.有机质的表观活性(*<k*>)及综合考虑有 机质活性的分布特征,加权不同活性组分对整体降 解速率的贡献(Middelburg, 1989),其数学表达式 如公式(10):

$$< k > = \int_{0}^{+\infty} g(k,0) \cdot k \mathrm{d}k$$
, (10)

式中:适用于所有的通过活性分布描述有机质降解 的模型.当为离散性有机质降解模型时,公式(10) 可写为公式(11):

$$<\!k\!>=\!\sum_{i=1}^{N}f_i \cdot k_i\,. \tag{11}$$

当为基于 Gamma 分布的连续性有机质降解模型(γ-RCM)时,公式(10)可写为公式(12):

$$\langle k \rangle = v/a$$
. (12)

当为Power模型时,公式(10)可写为公式(13):

$$< k > = p \cdot a_p^{-q}$$
. (13)

上述不同数学模型已经被广泛地应用于模拟



和量化全球海洋沉积物中有机质的降解过程(图 5),表征了不同海区沉积物有机质活性的分布特征. 例如,模拟结果显示阿拉伯海(k_1 =15~30 a⁻¹, k_1 表 示离散性有机质降解模型中活性组分有机质的降 解系数)、格陵兰海(k1=75.68 a⁻¹)、南极洲极地前缘 (k₁=1.4~16.4 a⁻¹)以及热带太平洋东西沿岸(k₁= 2~43 a⁻¹)沉积物有机质具有较高的降解性,即这些 区域沉积物中有机质的活性较高.究其原因,是由 于这些区域内有机质输入通量较高(包括表层海水 中的沉降,如热带太平洋东西沿岸、南极洲极地前 沿海域)以及内陆(近海)强剧烈的侧向输运作用 (如阿拉伯海、格陵兰海)),并且表层沉积物中的有 机质较为新鲜(Arndt et al., 2013). 此外, 斜坡区域 作为陆架和远洋的连接带,其沉积物有机质来源丰 富多样且构成非常复杂,既有表层沉积物中沉降的 新鲜藻类有机质,也包含大量内陆河流输送的惰性 陆源有机质(Arndt et al., 2013).

离散模型和连续性模型都已经被用来模拟全 球海洋沉积物中有机质降解过程,成为量化海洋沉 积物中有机质降解通量的重要手段.例如, Jørgensen(1983)通过G模型估算了全球海洋沉积 物中有机质的年矿化通量约为2.308 Pg C a⁻¹;Middelburg *et al.*(1997)通过Power模型估算全球海洋 沉积物中有机质的年矿化通量约为1.784 Pg C a⁻¹; LaRowe *et al.*(2020b)通过 γ -RCM估算了全球海洋 沉积物中有机质的年矿化通量约为1.314 Pg C a⁻¹. 这些结果皆表明陆架区(水深<200 m)是全球有机



Fig.5 Application of different organic matter degradation models to organic matter degradation processes in global marine sediments

```
根据Arndt et al.(2013)改绘
```

质降解的主要海洋区域,大约85%的有机质矿化发 生在陆架边缘海区域内的沉积物中.沉积物有机质 降解过程决定了生源元素循环及其在沉积环境中 保存的主要过程,控制着沉积物有机质保存、再矿 化、营养盐再生和自生矿物形成与溶解等生物地球 化学过程,这一过程使得有机质经由再矿化实现了 由有机向无机形式的转化,构成了海洋生态系统中 能量转化和关键生源元素生物地球化学循环中重 要的一环.沉积物有机质降解过程是碳循环的主要 驱动力,在物理、化学及生物等过程的共同作用下, 将有机碳转化为溶解无机碳(DIC)并释放进入上层 水柱,充当海水 DIC 重要的"源". Krumins et al. (2013)利用G模型估算了全球海洋沉积物有机质 降解过程向水体释放的 DIC 通量约为 117 T mol a⁻¹.同时,海洋有机质降解过程中产生的一部分 DIC并未通过对流扩散的方式释放到水体中,而是 在扩散迁移过程中随自生碳酸盐的沉淀而长期保 存于沉积物中.可见,建立合适的沉积物有机质降 解模型,定量评估有机质矿化过程对海洋系统碳循 环的贡献,有助于为深入理解全球海洋沉积物有机 质降解过程在全球碳循环收支平衡中的作用及其 生态环境效应提供重要的科学依据.

1.3 沉积物中与有机质降解相关的地球化学过程 反应速率的模型描述

通过有机质降解模型可以定量化描述沉积物 中有机质的降解速率(R_{om}),如公式(14)所示:

$$R_{OM} = \left| \frac{\mathrm{d}(G(t))}{\mathrm{d}t} \right|. \tag{14}$$

沉积物中有机质降解直接参与的地球化学反 应通常被称之为初级反应(primary redox reaction) 如表1中R1~R6.初级反应的反应产物参与的地球 化学过程通常称之为次级反应(secondary redox reaction),如表1中 $R_7 \sim R_{19}$ 所示.考虑到初级反应与 有机质的降解直接相关,因此可通过有机质的降解 速率(公式(14))定量化描述沉积物中氧气的消耗 速率、硝酸根的消耗速率、锰离子的产生速率、铁离 子的产生速率、硫酸根的消耗速率以及产甲烷速 率,如表1所示(Boudreau, 1996; Van Cappellen and Wang, 1996).次级反应的参与元素相对较多, 受到沉积物中环境因素的影响较大(例如微生物的 分布、生物能的分布、氧气含量、温度、压力)(Regnier et al., 2005, 2011; Reeburgh, 2007; Sun, 2023). 因此现阶段对于次级反应的反应速率并没有得到 很好的理解,通常通过二阶动力学方程表示,及反 应系数(表1中k)与反应物浓度或含量的乘积表示 (Boudreau, 1996; Van Cappellen et al., 1996). 当考 虑环境因素对次级反应的影响时,需对表1中反应 速率表达式进行修改,以AOM过程为例.AOM反 应的速率主要与甲烷和硫酸盐的浓度有关,当甲烷 和硫酸盐的浓度越高时,AOM作用越强烈,消耗甲 烷、硫酸盐的速率越快.则AOM过程的反应速率可 表示为硫酸根浓度与甲烷浓度的乘积,如表1中R19 所示(Regnier et al., 2011).但是研究表层孔隙水中 硫酸根与甲烷浓度较低时, AOM 的效率得到了明 显的抑制(Regnier et al., 2005),因此将 AOM 速率 修正为如下形式:

$$R_{\text{AOM}} = v_{\text{max}} \cdot \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4] + K_{\text{m}}} \cdot \frac{[\text{SO}_4^{2^-}]}{[\text{SO}_4^{2^-}] + K_{\text{s}}}, \quad (15)$$

式中: v_{max} 表示 AOM 反应速率的最大值, K_m 和 K_s 表示甲烷和硫酸盐的半饱和浓度系数(Regnier *et al.*, 2005).随后的研究又表明,维持 AOM 进行的最小 生物能约 11 kJ/mol(Dale *et al.*, 2006),而 SMTZ 内 可用的生物能量是有限的.考虑到生物能的限制, AOM 率可以表示如下:

$$R_{\rm AOM} = v_{\rm max} \bullet F_{\rm K} \bullet F_{\rm T} , \qquad (16)$$

式中: F_{κ} 和 F_{τ} 分别表示动力学因素和热力学因素对 AOM 过程的作用,其中 F_{κ} 为公式(15)后两项的缩 写, F_{τ} 表示如下:

$$F_{T} = 1 - \exp\left(\frac{\Delta G_{r} + \Delta G_{BQ}}{\chi \cdot R \cdot T}\right), \qquad (17)$$

式中: $\Delta G_{\rm r}$ 表示 AOM 反应的吉布斯能, $\Delta G_{\rm BQ}$ 表示维

持AOM所需的最小生物能供应,χ表示反应过程中 跨细胞膜转运的质子数,R表示气体常数,T表示温 度.当各次级反应考虑环境因素的影响时,即可参 考公式(15)~(17)的处理方法对对表1中对应表达 式进行修正.

此外,各元素或物质在沉积物中的转换过程不 仅涉及到反应项,对流与扩散作用也是不可忽视的 一部分.因此,溶解态元素(公式(18))和固态物质 (公式(19))的守恒方程如下所示(Boudreau, 1997; Berner, 2020):

$$\frac{\partial(\varphi \cdot C_i(x,t))}{\partial t} = \frac{\partial(\varphi \cdot \frac{D_s(x)}{\tau^2} \cdot \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x})}{\partial x} - \frac{\partial(\varphi \cdot v \cdot C_i(x,t))}{\partial x} + \varphi \cdot \sum R(x,t), \qquad (18)$$

$$\frac{\partial((1-\varphi) \cdot C_i(x,t))}{\partial t} = \frac{D_{\mathbf{b}} \cdot (1-\varphi) \cdot \partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} -$$

$$\frac{w \cdot (1-\varphi) \cdot \partial C_i(x,t)}{\partial x} + (1-\varphi) \cdot \sum R(x,t) , \quad (19)$$

表1 沉积物中有机质相关的初级与次级反应,及其反应	速率
---------------------------	----

Table 1 Primary and secondary redox reactions related to organic matter in sediments, and their reaction rates

地球化学反应		反应速率
初级反应		
R_1	$CH_2O+O_2 \rightarrow CO_2+H_2O$	$-R_{\rm OM}$
R_2	$CH_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O$	$-4 \cdot R_{\text{OM}}$
$R_{_3}$	$CH_2O + 2MnO_2 + 3CO_2 + H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + 4HCO_3^{-}$	$2 \cdot R_{\text{OM}}$
R_4	$CH_2O + 4Fe(OH)_3 + 7CO_2 \rightarrow 4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + 3H_2O$	$4 \cdot R_{\text{OM}}$
R_{5}	$2CH_2O+SO_4^{2-} \rightarrow H_2S+2HCO_3^{-}$	$0.5 \cdot R_{\text{OM}}$
$R_{_6}$	$2CH_2O + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^- + H^+$	$0.5 \cdot R_{\text{OM}}$
次级反应		
R_7	$Fe^{2+}+HS^{-}+HCO_{3}^{-} \rightarrow FeS+CO_{2}+H_{2}O$	$k_{ m FeHx} \cdot [m Fe^{2+}] \cdot [m HS^{-}]$
$R_{\scriptscriptstyle 8}$	$4Fe^{2+}+O_2+8HCO_3^{-}+2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3+8CO_2$	$k_{\rm FeOx}$ • [Fe ²⁺] • [O ₂]
R_{9}	$2Mn^{2+}+O_2+4HCO_3^{-} \rightarrow 2MnO_2+4CO_2+2H_2O$	$k_{\mathrm{MnOx}} \cdot [\mathrm{Mn}^{2+}] \cdot [\mathrm{O}_2]$
R_{10}	$H_2S+2O_2+2HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-}+2CO_2+2H_2O$	$k_{SOX} \cdot [H_2S] \cdot [O_2]$
R_{11}	$\mathrm{NH_4^+} + 2\mathrm{O_2} + 2\mathrm{HCO_3^-} \rightarrow \mathrm{NO_3^-} + 2\mathrm{CO_2} + 3\mathrm{H_2O}$	$k_{_{\mathrm{NHOx}}} \cdot [\mathrm{NH_4}^+] \cdot [\mathrm{O_2}]$
R_{12}	$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$k_{\text{CHOx}} \cdot [\text{CH}_4] \cdot [\text{O}_2]$
R_{13}	$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 3HCO_3^- + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + Mn^{2+} + 4CO_2$	$k_{\rm MnFe} \cdot [{ m MnO}_2] \cdot [{ m Fe}^{2+}]$
R_{14}	$MnO_2 + H_2S + 2CO_2 \rightarrow Mn^{2+} + S^0 + 2HCO_3^-$	$k_{\mathrm{MnHs}} \cdot [\mathrm{MnO}_2] \cdot [\mathrm{H}_2 \mathrm{S}]$
R_{15}	$H_2S + 2Fe(OH)_3 + 4CO_2 \rightarrow 2Fe^{2+} + S^0 + 4HCO_3^- + 2H_2O$	$k_{\rm FeHS} \cdot [\rm Fe(OH)_3] \cdot [\rm H_2S]$
R_{16}	$\text{FeS}+2\text{Fe(OH)}_3+6\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}+\text{S}^0+6\text{HCO}_3^-$	$k_{\text{FeSFe}} \cdot [\text{Fe(OH)}_3] \cdot [\text{FeS}]$
R_{17}	$FeS+4MnO_2+8CO_2+4H_2O \rightarrow 4Mn^{2+}+4Fe^{2+}+SO_4^{2-}+8HCO_3^{-}$	$k_{\rm FeMnO} \cdot [{\rm FeS}] \cdot [{\rm MnO}_2]$
R_{18}	$\operatorname{FeS}+2O_2 \rightarrow \operatorname{Fe}^{2+}+SO_4^{2-}$	$k_{\text{FeSOx}} \cdot [\text{FeS}] \cdot [\text{O}_2]$
R_{19}	$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^{-} + HS^{-} + H_2O$	$k_{AOM} \cdot [CH_4] \cdot [SO_4^{2-}]$

注:[]表示括号中物质或元素的含量或浓度, k表示动力学反应系数.

上述模型通常称之为反应传输模型(reactiontransport model, RTM).式中:x表示沉积物内的模 拟深度(主要与研究的样品长度相关),t为模拟时 间, φ 是沉积物的孔隙度,Ds为溶解态元素i的分子 扩散系数(Boudreau, 1997), τ 为孔隙的迂曲度,其 大小与孔隙度相关,具体计算方式如: $\tau^2=1$ ln(φ^2),v为溶解态元素的对流速率,w为环境沉降 速率, C_i 为溶解态元素的浓度或者为固体物质的含 量, D_b 为生物扰动系数, ΣR 为所有与研究元素相关 的反应速率,如表1所示.结合公式(18)和公式 (19),表1中各元素或固态物质的反应、生成速率, 以及公式(15)~(17)即可模拟沉积物中各元素与物 质的反应传输过程.

2 海洋沉积物自生碳酸盐形成及其 定量化模型的研究现状

2.1 海洋沉积物自生碳酸盐形成及其地球化学 意义

沉积物碳库包括有机碳(oganic carbon, OC)、 生物碳酸盐(biogenic carbonate, BC)以及自生碳酸 盐(authigenic carbonate, AC), 三者构成了地球表面 最主要的碳汇(Mitnick et al., 2018).生物碳酸盐是 底栖和浮游生物通过生物化学和物理作用直接建 造钙质骨骼,如深海软泥中的钙颗粒就是由颗石藻 死亡后形成(Bayon et al., 2007). 沉积物中自生碳 酸盐的形成主要有两个途径:(1)再结晶过程,及沉 积物中生物碳酸盐溶解后,作为非生物碳酸盐重新 沉淀的过程;(2)由沉积物中地球化学过程引起孔 隙水碳酸盐体系变化,进而导致孔隙水中钙离子净 沉淀的过程(Morse et al., 2007; Mitnick et al., 2018).在陆架边缘海区域,由于大量陆源风化产物 的输入和强烈的有机碳矿化分解作用,通常会加速 自生碳酸盐的生成(Michalopoulos and Aller, 1995). 自生碳酸盐在形成与埋藏过程中, 一方面移 除沉积物孔隙水中的DIC,同时能够释放CO₂(公式 (20)),故对海洋系统碳循环产生重要的影响.由于 其在陆架边缘海的生产量只占海洋中总生产量的 小部分,因此它的形成过程长期被忽略(Bin et al., 2018).然而,近期的研究表明,边缘海沉积物中存在 快速自生碳酸盐矿物的形成,其在边缘海沉积物碳 迁移与转化过程中的作用需重新审视(Schrag et al., 2013; Sun and Turchyn, 2014; Mitnick et al., 2018).

 $Ca^{2+} + 2HCO_3^- \leftrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$. (20)

沉积物中自生碳酸盐矿物形成过程十分复杂, 涉及到许多影响因素.除了沉积物孔隙水Ca²⁺和 DIC浓度外,孔隙水H₂S含量以及pH值大小是制约 该过程最为重要的因素(Castanier *et al.*, 2000).在 浅海厌氧环境下,由于H₂S气体通常会发生逸失,导 致孔隙水的pH升高,从而易于形成自生碳酸盐;同 理,如果产生的H₂S被厌氧硫营养细菌利用,将H₂S 转化为S,形成胞内或胞外沉淀,也会造成pH上升 和自生碳酸盐沉淀(张咏华等, 2019).据估算,海洋 沉积物中每年大约有1×10¹²mol的钙离子参与自生 碳酸盐的形成,占全球总碳酸盐~10%(Sun *et al.*, 2014).

由于有机质或者甲烷本身碳同位素相对大气 CO₂明显偏负,相应地,沉积物矿化分解过程形成的 自生碳酸盐的碳稳定同位素组成亦较轻,故自生碳 酸盐在一定程度上会影响沉积物碳酸盐碳同位素 组成(Schrag *et al.*, 2013;Mitnick *et al.*, 2018).这给 我们带来的启示是:在利用碳酸盐碳稳定同位素来 追溯地史时期古海洋学问题时,需充分考虑海洋沉 积物有机质矿化分解及自生碳酸盐的影响与贡献. 地质记录中沉积物的碳同位素(δ¹³C_{in})变化可以用 来重建地质时期中大气中氧气的变化,并且有机碳 (δ¹³C_{org})和碳酸盐(δ¹³C_{in}),如公式(21)所示(Schrag *et al.*, 2013):

 $\delta^{13}C_{\rm in} = \delta^{13}C_{\rm org} \cdot f_{\rm org} + \delta^{13}C_{\rm car} \cdot (1 - f_{\rm org}).$ (21)

考虑到 $\delta^{13}C_{in}$ 的值在大部分地质时期都在-3%左右,因此 $\delta^{13}C_{car}$ 和有机碳(f_{org})两者的比例呈正相关 关系(Schrag et al., 2013). 沉积物碳同位素的平衡 可以用来解释诸多古气候事件,如古生代晚期沉积 物中较高的 $\delta^{13}C_{car}$ 被认为是该地质时期大气中氧含 量较高,促进了陆地上植物的增殖,导致沉积物中 较高的有机碳埋藏(Schrag et al., 2013). 然而,仍有 一些 $\delta^{13}C_{in}$ 地质记录不能很好地得到解释. 例如,在 新元古代沉积物中发现了较高的 $\delta^{13}C_{car}$ 数值,但是该 时期内大气氧含量很低(Schrag et al., 2013).

考虑到海洋沉积物自生碳酸盐的影响, Mitnick et al. (2018)和 Schrag et al. (2013)建立了新的碳同 位素平衡模式(公式(22)),提高了对地质记录中 $\delta^{13}C_{car}追溯古环境演化的准确性.$

 $δ^{13}C_{car} = δ^{13}C_{BC} \cdot f_{BC} + δ^{13}C_{AC} \cdot (1 - f_{BC}),$ (22) 式中: δ¹³C_{BC}表示生物碳酸盐的碳同位素, f_{BC}表示碳 酸盐中生物碳酸盐的占比,δ¹³C_{AC}表示自生碳酸盐的 同位素.

综上所述,加强对海洋沉积物中自生碳酸盐形成的地球化学过程模拟研究,不仅可以定量化估算 自生碳酸盐埋藏通量及其对海洋系统碳循环的影响,而且有助于提高我们阅读古代沉积物地质记录 的能力,同时增强对全球变暖和人类活动向海洋输 入营养物质的生物地球化学反馈效应的预测能力.

2.2 海洋沉积物自生碳酸盐形成及其地球化学 意义

相比有机质降解模型的研究,有关海洋沉积物 中自生碳酸盐形成与埋藏的定量化数学模型的研 究则十分有限.海洋沉积物孔隙水中钙离子净沉淀 产生的自生碳酸盐与孔隙水中钙离子的饱和度相 关,如公式(23)所示(Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001):

$$\Omega = \frac{\left[C_{\text{calcium}} \right] \cdot \left[C_{\text{carbonate}} \right]}{K_{\text{Sp}}^*} , \qquad (23)$$

式中:[*C*_{calcium}]为孔隙水中钙离子(Ca²⁺)的浓度, [*C*_{carbonate}]为孔隙水中碳酸根离子(CO₃²⁻)的浓度, *K*'_{sp}为固体碳酸盐的可溶性常数.当孔隙水中碳酸 钙过饱和时,促进自生碳酸盐的形成.因此,影响沉 积物中自生碳酸盐形成的主要因素为孔隙水中钙 离子浓度与碳酸根浓度,其中进入到沉积物孔隙水 中钙离子浓度主要与钙离子向下扩散通量大小相 关;而碳酸根浓度则受沉积物中复杂多样的地球化 学反应所制约.

碳酸根是沉积物孔隙水碳酸盐平衡体系的三 个重要变量之一(Zeebe et al., 2001; Middelburg et al., 2020).根据公式(23),孔隙水中碳酸根浓度 越高,越有利于自生碳酸盐的形成.孔隙水pH值是 调控孔隙水碳酸盐体系和酸碱平衡的关键参数.考 虑到全球范围内,沉积物孔隙水pH值集中在6~9 的范围内.根据酸碱平衡理论,该范围内碳酸根浓 度随pH值增大而升高,因此自生碳酸盐的形成往 往发生在高pH值的沉积物环境中,同时自生碳酸 盐形成过程中释放的二氧化碳又会导致孔隙水pH 值的降低,从而抑制沉积物中自生碳酸盐的形成 (Luff et al., 2001).

实验研究表明,自生碳酸盐的形成速率(*R*_{AC})与 钙 离 子 饱 和 呈 现 较 好 的 线 性 关 系 (Luff *et al.*, 2001),其数学表达如公式(24):

$$R_{\rm AC} = k_{\rm Ca} \cdot (\Omega - 1) , \qquad (24)$$

式中:*k*_{ca}为钙离子沉淀的一阶动力学常数.结合公式(23)和(24),合理地模拟孔隙水中碳酸盐平衡体系,计算孔隙水中碳酸根浓度是量化自生碳酸盐过程的关键.孔隙水碳酸盐体系中有3个重要的参数:(1)溶解无机碳(DIC,公式(25)),(2)总碱度(TA,公式(26)),(3)pH值(公式(27)).

 $[DIC] = [CO_{2}] + [HCO_{3}^{-}] + [CO_{3}^{2-}], \quad (25)$ $[TA] = [HCO_{3}^{-}] + 2 \cdot [CO_{3}^{2-}] + [HS^{-}] - [H^{+}] + min, \quad (26)$

$$pH = log_{10}([H^+]),$$
 (27)

式中:括号代表各自离子的浓度.碱度(TA)中min 表示次要的组分,包括硼酸根、磷酸根、硅酸根等, 由于它们在孔隙水中的浓度远远低于碳酸氢根和 碳酸根.由于这些离子的浓度低于碳酸氢根和碳酸 根浓度几个量级,常常会被忽视(Middelburg *et al.*, 2020).知道DIC、TA和pH中任意两个即可求解另 一个的值(Zeebe *et al.*, 2001),进而可以进一步求 解碳酸根的浓度.通常根据不同地球化学反应的化 学计量学关系,可以通过RTM(公式(17))模拟孔 隙水中DIC与TA的剖面.根据模拟得到的DIC和 TA剖面,即可求解pH剖面,进而求解碳酸根的浓 度,计算自生碳酸盐的沉淀速率.

现阶段海洋沉积物自生碳酸盐形成的模拟研 究表明,自生碳酸盐的形成主要集中在陆架边缘海 区域.陆架边缘海沉积物中发生的AOM 过程对自 生碳酸盐的形成有着明显的促进作用(Sun et al., 2014; Luff et al., 2003, 2005; Meister et al., 2013). 因此,海底富含甲烷水合物的区域中,广泛发现有 自生碳酸盐的分布.例如中国南海神狐海域、哥斯 达黎加附近的陆架区域、刚果陆架(Charlou et al., 2004; Naehr et al., 2007; Nöthen et al., 2011; Feng et al., 2018; 朱俊江等, 2020; 王秀娟等, 2021; 吴 一帆等,2022).Sun et al.(2014)搜集了综合大洋钻 探计划(IODP)中672个站点内孔隙水中钙离子的 数据,通过简单多项式拟合方法模拟了这些站点内 的钙离子剖面,估算全球每年沉积物中自生碳酸盐 沉淀的通量约为1.0 Tmol a⁻¹(Sun et al., 2014).在 此研究基础之上, Bradbury and Turchyn(2019)利用 机器学习的方法对上述672个站点进行了深度处 理,绘制了全球海洋中可能发生自生碳酸盐沉淀的 区域(图 6a),并估算全球海洋沉积物中自生碳酸盐 形成的通量为0.14 Tmol a⁻¹.同时研究表明,硫酸根 还原和AOM过程是诱发沉积物自生碳酸盐沉淀的





Fig.6 Regions of the global ocean where authigenic carbonate precipitation is likely to occur (a); global hydrate distribution in marine sediments and its burial volume (b)

图 a 引自 Bradbury et al.(2019),图 b 引自 Kretschmer et al.(2015).图 a 中,红色圆点表示机器学习处理的站点,红色区域和绿色区域分别表示 AOM 主导和硫酸根还原主要的自生碳酸盐形成的区域

主要原因,其中在富含甲烷的陆架边缘海区域 AOM作用主导着沉积物中的自生碳酸盐形成,而 在斜坡区域,硫酸根还原则是自生碳酸盐形成的主 控因素.通过对比全球海底沉积物中水合物的分布 图(Kretschmer *et al.*, 2015),Bradbury *et al.*(2019) 的研究结果很好地验证了水合物区域中大量自生 碳酸盐形成的现象(图 6b).此外,Akam *et al.*(2020) 通过简单的化学计量学关系(公式(20),即消耗一 个单位的甲烷产生一个单位的碳酸氢根,进而形成 一个单位的自生碳酸盐)估算了全球海洋沉积物中 与 AOM 过程相关的自生碳酸盐沉淀通量约为 0.6~3.6 Tmol/a.

虽然自生碳酸盐被视为海洋沉积物中第3碳 库,但其在海洋沉积物总碳酸盐中自生碳酸盐的占 比仍然很小.但是不同站点内自生碳酸盐的占比仍 有一些差异(0~2%),其主要影响因素是不同的沉 积速率和硫酸根还原速率(Schrag et al., 2013; Mitnick et al., 2018).此外,研究表明当沉积物形成的 自生碳酸盐的同位素与沉降的生物碳酸盐同位素 值相差大于3‰,且自生碳酸盐与生物碳酸盐的比 例(AC/BC)大于0.1时,沉积物中形成的自生碳酸 盐对碳酸盐碳稳定同位素组成有显著的影响(Mitnick et al., 2018).Bradbury et al.(2019)模拟计算表 明,全球边缘海沉积物产生的自生碳酸盐的碳同位 素约为-20.5‰±3.5‰,远小于生物碳酸盐的碳同 位素数值.尽管目前估算出的海洋沉积物中自生碳 酸盐的占比很低,但是考虑到陆架边缘海区域 AOM 是自生碳酸盐形成的主导因素,且来源于海 洋沉积物底部的甲烷具有相对偏轻的碳同位素组成(~-60%),故其对沉积物碳同位素组成有着不可忽视的影响(Yoshinaga *et al.*, 2014).

3 现阶段模型工作的不足

3.1 海洋沉积物有机质降解模型

G模型最大的优点是原理简单且计算模拟速度 快,但是其构建过于理想化,活性的划分过于单一, 往往导致不同的组分和活性选择会得到类似的拟 合结果.与此同时,G模型拟合参数过多,将活性划 分为n个组分时,需要拟合2n个参数(n个活性大 小,n个组分时,需要拟合2n个参数(n个活性大 小,n个组分比例)(Arndt et al, 2013).Power模型是 基于大量站点得到的经验公式,适用于研究全球尺 度下有机质的降解过程,但对单个站点,模拟结果 并不能够很好地体现出活性与埋藏时间的线性关 系,存在明显的不足(Middelburg, 1989; Arndt et al., 2013).

现阶段模拟海洋沉积物有机质降解最常用的 是γ-RCM(Arndt *et al.*, 2013).该模型最大的缺陷 是Gamma模型本身,当参数v>1时,Gamma分布 在坐标轴中是收敛的;但是当参数v<1时,Gamma 分布是发散的(Mood, 1951)(图7).因此,当比较不 同站点处有机质活性分布时,收敛与发散的Gamma 分布并不能够直接有效区分有机质活性的差异.

构建全球有机质降解模式需要建立模型参数 与海洋沉降环境参数(如沉降速率、有机质通量、水 深)的经验公式,其基本步骤是首先通过搜集大量



分布于全球海洋不同站点相关数据,利用γ-RCM 模拟有机质的降解过程得到拟合参数 a 和 v 的值, 接着建立参数 a 和 v 与海洋沉降环境参数拟合公 式,最后运用得到的经验公式去模拟全球或者不同 区域内有机质的降解过程(Arndt *et al.*, 2013; LaRowe *et al.*, 2020b).

现有的研究发现,利用G模型、γ-RCM和Power模型模拟全球海洋沉积物有机质降解过程时,这 些模型的参数与沉降环境之间并不能呈现良好的 关系.例如,G模型中将有机质活性分为若干个组 分,即若干个k值;但是通过搜集大量模拟结果时发 现,最佳拟合得到的若干k值与站点内的沉降速率、 有机质通量等数据的拟合关系极差(R²<0.1) (Arndt *et al.*, 2013)(图8).

与G模型类似, Power 有机质降解模型(参数 a_p)和 γ -RCM(参数a和v)的模型参数与沉降速率 和环境水深的关联性也很低.尽管参数a与沉降速 率和水深的相关性是建立在参数v与沉降速率和水 深的相关性基础上,但是参数a与沉降环境参数的 关联系数仍然很小($R^2 < 0.1$,图8),因此不足以合理 地刻画全球海洋有机质活性的分布模式.同时,考 虑到 γ -RCM中有机质活性由参数a和v共同控制, 由于参数v与环境参数极差的拟合系数,势必严重 制约了利用 γ -RCM与Power有机质降解模型来构 建有机质活性全球分布模式.

3.2 海洋沉积物自生碳酸盐形成与埋藏模型

目前,海洋沉积物自生碳酸盐形成与埋藏的定量化模型存在的主要问题是仅仅通过单一的钙离子拟合剖面来计算自生碳酸盐的生成速率,而忽略了沉积物中发生的地球化学反应对自生碳酸盐形成的影响.例如,Sun et al.(2014)使用简单的线性回

归(linear regression)和多项式拟合方法(polynomial fitting)模拟全球海洋672个站点沉积物孔隙水Ca²⁺ 浓度剖面,估算了自生碳酸盐对海洋碳埋藏的贡 献,但没有考虑生物地球化学反应和孔隙水对流扩 散过程对自生碳酸盐的形成以及钙离子在沉积物 中传输过程的影响.Mitnick et al. (2018)通过收集 37个站点沉积物孔隙水数据(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度),使用反应传输模型(reaction transport model, RTM)计算了稳态条件下不同沉积环境中自生 碳酸盐的形成速率,同样没有考虑到沉积物中生物 地球化学反应过程的影响.同时,该研究中还将沉 积物中碳酸盐划分为生物碳酸盐、自生碳酸盐和有 机碳,通过计算不同碳酸盐的沉降通量,估算出自 生碳酸盐在整个沉积物碳酸盐中的占比,发现当自 生碳酸盐占比>10%时,才会对沉积物碳酸盐中碳 同位素组成有明显的影响.此外,还有一些全球框 架模型被用来模拟自生碳酸盐的形成.例如CAN-DI(calcite, carbon and nutrient diagenesis)模型被用 来模拟阿拉伯海沉积物pH值的空间分布,进而评 估沉积物中自生碳酸盐的形成(Luff et al., 2003, 2005). 最近, Blouet et al. (2021) 通过反应传输模型 模拟了生物地球化学反应对孔隙水pH值变化,以 及稳态条件下沉积物中自生碳酸盐的形成与埋藏 通量,但是并没有模拟形成的固态自生碳酸盐的埋 藏过程.

诸多研究显示海洋沉积物中甲烷厌氧氧化过程(AOM)对自生碳酸盐的形成具有明显的促进作用,但是现阶段模拟AOM过程对自生碳酸盐形成的研究都是基于稳态条件,即底层沉积物具有稳定连续的甲烷通量(Luff et al., 2003; Meister et al., 2013; Blouet et al., 2021).由于海底沉积物中自生





图 8 G模型、γ-RCM和Power模型参数与沉降速率、有机质通量之间的关系

Fig.8 Relationship between G model, γ-RCM and Power model parameters and sedimentation rate and organic matter flux 根据 Arndt *et al.*(2013)改绘

碳酸盐大多形成于富含甲烷水合物的陆架区域(图 6).考虑到甲烷水合物的稳定性受环境温度、压力的 影响,往往会导致底层水合物失稳引起的底部甲烷 泄漏现象,即底部沉积物中甲烷通量骤变的非稳态 情形.但是,现阶段尚没有非稳态条件下自生碳酸 盐形成的定量化研究模型.此外,自生碳酸盐的形 成涉及到孔隙水溶解态钙离子与固态碳酸盐埋藏 的转换过程.溶解态的钙离子传输方式由对流和扩 散方式主导,而形成的固态自生碳酸盐并不涉及到 这种作用.固态自生碳酸盐的埋藏过程主要受到上 层沉积物的压缩作用.与此同时,固态自生碳酸盐 的埋藏过程还影响着沉积物碳酸盐的碳同位素分 馏.然而,现阶段也还没有开展针对固相自生碳酸 盐的埋藏过程及其对沉积物碳酸盐碳同位素影响 的数值模拟研究.

4 研究展望

沉积物中的地球化学过程是沉积物碳循环的 重要组成部分,合理的模拟这些化学过程对量化沉 积物碳循环有着重要的意义.本文综述了数学模型 在描述沉积物地球化学过程中的应用.针对现阶段 模型工作的不足,有必要加强以下几方面的不足:

(1)有机质的降解作为沉积物中最为重要的地 球化学过程,纵览现阶段有机质降解模型的研究工 作,可以发现自Berner (1964)首次提出1-G有机质 降解模型,Jørgensen (1978)提出多-G有机质降解 模型,Middelburg(1989)提出Power有机质降解模 型,以及Boudreau and Ruddick (1991)提出基于 Gamma分布的连续性有机质降解模型后,至今有机 质降解模型的研究的工作已经停滞了超30年.考虑 到上述已建立的有机质降解模型均存在明显的缺 陷,因此亟需引入更加合理的连续性分布函数,用 来刻画沉积物中有机质活性的分布特征,进而建立 有机质降解模型,从而构建全球有机质活性分布特 征,更加准确地量化全球沉积物中有机质的降解 过程.

(2)沉积物自生碳酸盐的形成不仅会释放二氧 化碳,同时影响着沉积物中碳酸盐碳同位素的组成. 但是,现阶段沉积物自生碳酸盐形成过程的模拟研 究严重地忽视了各地球化学过程对自生碳酸盐形 成的影响.因此,后续的模拟研究工作应当充分地 将地球化学过程耦合到模型中,从而可以更加准确 地量化沉积物中自生碳酸盐的形成. (3)考虑到自生碳酸盐的形成通常发生在陆架 边缘海区域,该区域底层沉积物中复杂的沉降环 境,往往会出现甲烷泄漏等非稳态情形.但是现阶 段的模拟研究工作大都基于稳态的情形,忽视了非 稳态条件对沉积物中自生碳酸盐形成的影响.因此 未来的模拟工作需要更多地考虑非稳态条件,以及 复杂沉降环境对沉积物自生碳酸盐形成的影响.

致谢:感谢德国亥姆霍兹海洋与极地研究中心 柳波在本文撰写过程中提出的宝贵修改意见,感谢 审稿专家对本文提出的建设性修改建议.

References

- Akam, S. A., Coffin, R. B., Abdulla, H. A. N., et al., 2020. Dissolved Inorganic Carbon Pump in Methane– Charged Shallow Marine Sediments: State of the Art and New Model Perspectives. *Frontiers in Marine Sci*ence, 7: 206. https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00206
- Aller, R. C., Aller, J. Y., 1998. The Effect of Biogenic Irrigation Intensity and Solute Exchange on Diagenetic Reaction Rates in Marine Sediments. *Journal of Marine Research*, 56(4): 905–936. https://doi. org/10.1357/ 002224098321667413
- Aris, R., 1968. Prolegomena to the Rational Analysis of Systems of Chemical Reactions II. Some Addenda. Archive for Rational Mechanics and Analysis, 27(5): 356-364. https://doi.org/10.1007/BF00251438
- Arndt, S., Jørgensen, B. B., LaRowe, D. E., et al., 2013. Quantifying the Degradation of Organic Matter in Marine Sediments: A Review and Synthesis. *Earth-Science Reviews*, 123: 53-86. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.02.008
- Ausín, B., Bruni, E., Haghipour, N., et al., 2021. Controls on the Abundance, Provenance and Age of Organic Carbon Buried in Continental Margin Sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 558: 116759. https://doi.org/ 10.1016/j.epsl.2021.116759
- Bauer, J. E., Cai, W. J., Raymond, P. A., et al., 2013. The Changing Carbon Cycle of the Coastal Ocean. Nature, 504(7478): 61-70. https://doi.org/10.1038/nature12857
- Bayon, G., Pierre, C., Etoubleau, J., et al., 2007. Sr/Ca and Mg/Ca Ratios in Niger Delta Sediments: Implications for Authigenic Carbonate Genesis in Cold Seep Environments. *Marine Geology*, 241(1/2/3/4): 93-109. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2007.03.007
- Berner, R. A., 1964. An Idealized Model of Dissolved Sulfate Distribution in Recent Sediments. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta, 28(9): 1497-1503. https://doi. org/10.1016/0016-7037(64)90164-4

- Berner, R. A., 2020. Early Diagenesis. Princeton University Press, Princeton. https://doi.org/10.2307/j.ctvx8b6p2
- Bin, Z., Peng, Y., Zuosheng, Y., et al., 2018. Reverse Weathering in River-Dominated Marginal Seas. Advances in Earth Science, 33: 42. https://doi.org/10.11867/j. issn.1001-8166.2018.01.0042
- Blouet, J. P., Arndt, S., Imbert, P., et al., 2021. Are Seep Carbonates Quantitative Proxies of CH₄ Leakage? Modeling the Influence of Sulfate Reduction and Anaerobic Oxidation of Methane on pH and Carbonate Precipitation. *Chemical Geology*, 577: 120254. https://doi.org/ 10.1016/j.chemgeo.2021.120254
- Boudreau, B. P., 1996. A Method-of-Lines Code for Carbon and Nutrient Diagenesis in Aquatic Sediments. Computers & Geosciences, 22(5): 479-496. https://doi.org/ 10.1016/0098-3004(95)00115-8
- Boudreau, B. P., 1997. Diagenetic Models and Their Implementation. Springer, Berlin. https://doi.org/10.1007/ 97S-3-642-60421-8
- Boudreau, B. P., Ruddick, B. R., 1991. On a Reactive Continuum Representation of Organic Matter Diagenesis. *American Journal of Science*, 291(5): 507-538. https:// doi.org/10.2475/ajs.291.5.507
- Bradbury, H. J., Turchyn, A. V., 2019. Reevaluating the Carbon Sink Due to Sedimentary Carbonate Formation in Modern Marine Sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 519: 40–49. https://doi.org/10.1016/j. epsl.2019.04.044
- Burdige, D. J., 2007. Preservation of Organic Matter in Marine Sediments: Controls, Mechanisms, and an Imbalance in Sediment Organic Carbon Budgets? *Chemical Reviews*, 107(2): 467-485. https://doi.org/10.1021/ cr050347q
- Castanier S., Métayer-levrel G L, Perthuisot J P., 2000. Bacterial Roles in the Precipitation of Carbonate Minerals. *Microbial sediment*, 32-39. https://doi.org/ 10.1007/978-3-662-04036-2_5
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., et al., 2004. Physical and Chemical Characterization of Gas Hydrates and Associated Methane Plumes in the Congo-Angola Basin. *Chemical Geology*, 205(3-4), 405-425. https: //doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.033
- Dale, A. W., Regnier, P., Van Cappellen, P., 2006. Bioenergetic Controls on Anaerobic Oxidation of Methane (AOM) in Coastal Marine Sediments: A Theoretical Analysis. American Journal of Science, 306(4): 246– 294. https://doi.org/10.2475/ajs.306.4.246

- Dunne, J. P., Sarmiento, J. L., Gnanadesikan, A., 2007. A Synthesis of Global Particle Export from the Surface Ocean and Cycling through the Ocean Interior and on the Seafloor. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(4): GB4006. https://doi.org/10.1029/2006gb002907
- Emerson, S., Fischer, K., Reimers, C., et al., 1985. Organic Carbon Dynamics and Preservation in Deep-Sea Sediments. Deep Sea Research Part A Oceanographic Research Papers, 32(1): 1-21. https://doi.org/10.1016/ 0198-0149(85)90014-7
- Feng, D., Qiu, J. W., Hu, Y., et al., 2018. Cold Seep Systems in the South China Sea: An Overview. *Journal of Asian Earth Sciences*, 168: 3–16. https://doi.org/ 10.1016/j.jseaes.2018.09.021
- Hansell, D. A., Carlson, C. A., 2015. Preface. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Elsevier, Amsterdam: xvii—xviii. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-405940-5.09990-8
- Ho, T. C., Aris, R., 1987. On Apparent Second-Order Kinetics. AIChE Journal, 33(6): 1050-1051. https://doi. org/10.1002/aic.690330621
- Huguet, C., De Lange, G. J., Gustafsson, Ö, et al., 2008. Selective Preservation of Soil Organic Matter in Oxidized Marine Sediments (Madeira Abyssal Plain). Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(24): 6061-6068. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.021
- Jørgensen, B. B., 1978. A Comparison of Methods for the Quantification of Bacterial Sulfate Reduction in Coastal Marine Sediments. *Geomicrobiology Journal*, 1(1): 29– 47. https://doi.org/10.1080/01490457809377722
- Jørgensen, B. B., 1983. Processes at the Sediment-Water Interface. *Major Biogeochemical Cycles and Their Interactions*, 25(6): 1421-1426.
- Kennedy, M. J., Pevear, D. R., Hill, R. J., 2002. Mineral Surface Control of Organic Carbon in Black Shale. Science, 295(5555): 657-660. https://doi.org/10.1126/ science.1066611
- Kretschmer, K., Biastoch, A., Rüpke, L., et al., 2015. Modeling the Fate of Methane Hydrates under Global Warming. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(5): 610– 625. https://doi.org/10.1002/2014gb005011
- Krumins, V., Gehlen, M., Arndt, S., et al., 2013. Dissolved Inorganic Carbon and Alkalinity Fluxes from Coastal Marine Sediments: Model Estimates for Different Shelf Environments and Sensitivity to Global Change. *Biogeosciences*, 10(1): 371-398. https://doi. org/10.5194/bg-10-371-2013
- LaRowe, D. E., Arndt, S., Bradley, J. A., et al., 2020a. The Fate of Organic Carbon in Marine Sediments-

New Insights from Recent Data and Analysis. *Earth-Science Reviews*, 204: 103146. https://doi.org/10.1016/j. earscirev.2020.103146

- LaRowe, D. E., Arndt S., Bradley, J. A., et al., 2020b. Organic Carbon and Microbial Activity in Marine Sediments on a Global Scale Throughout the Quaternary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 286: 227-247. https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.07.017
- LaRowe, D. E., Van Cappellen, P., 2011. Degradation of Natural Organic Matter: A Thermodynamic Analysis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75(8): 2030-2042. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.01.020
- Luff, R., Greinert, J., Wallmann, K., et al., 2005. Simulation of Long-Term Feedbacks from Authigenic Carbonate Crust Formation at Cold Vent Sites. *Chemical Geol*ogy, 216(1/2): 157-174. https://doi.org/10.1016/j. chemgeo.2004.11.002
- Luff, R., Haeckel, M., Wallmann, K., 2001. Robust and Fast FORTRAN and MATLAB Libraries to Calculate pH Distributions in Marine Systems. *Computers & Geo-sciences*, 27(2): 157-169. https://doi. org/10.1016/ S0098-3004(00)00097-2
- Luff, R., Wallmann, K., 2003. Fluid Flow, Methane Fluxes, Carbonate Precipitation and Biogeochemical Turnover in Gas Hydrate-Bearing Sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Numerical Modeling and Mass Balances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(18): 3403-3421. https://doi. org/10.1016/S0016-7037(03) 00127-3
- Maier-Reimer, E., Hasselmann, K., 1987. Transport and Storage of CO₂ in the Ocean—An Inorganic Ocean– Circulation Carbon Cycle Model. *Climate Dynamics*, 2 (2): 63–90. https://doi.org/10.1007/BF01054491
- Meister, P., Liu, B., Ferdelman, T. G., et al., 2013. Control of Sulphate and Methane Distributions in Marine Sediments by Organic Matter Reactivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104: 183–193. https://doi.org/ 10.1016/j.gca.2012.11.011
- Michalopoulos, P., Aller, R. C., 1995. Rapid Clay Mineral Formation in Amazon Delta Sediments: Reverse Weathering and Oceanic Elemental Cycles. *Science*, 270 (5236): 614-617. https://doi. org/10.1126/science.270.5236.614
- Middelburg, J. J., 1989. A Simple Rate Model for Organic Matter Decomposition in Marine Sediments. *Geochimica* et Cosmochimica Acta, 53(7): 1577-1581. https://doi. org/10.1016/0016-7037(89)90239-1
- Middelburg, J. J., Soetaert, K., Hagens, M., 2020. Ocean Alkalinity, Buffering and Biogeochemical Processes. *Re*-

views of Geophysics, 58(3): e2019RG000681. https:// doi.org/10.1029/2019rg000681

- Middelburg, J. J., Soetaert, K., Herman, P. M., 1997. Empirical Relationships for Use in Global Diagenetic Models. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 44(2): 327-344. https://doi. org/10.1016/ S0967-0637(96)00101-X
- Mitnick, E. H., Lammers, L. N., Zhang, S., et al., 2018. Authigenic Carbonate Formation Rates in Marine Sediments and Implications for the Marine δ¹³C Record. *Earth and Planetary Science Letters*, 495: 135–145. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.05.018
- Mood, M. F., 1951. Introduction to the Theory of Statistics. *Medical biological science*, 5(2): 121-122.
- Morse, J. W., Arvidson, R. S., Lüttge, A., 2007. Calcium Carbonate Formation and Dissolution. *Chemical Re*views, 107(2): 342-381. https://doi. org/10.1021/ cr050358j
- Naehr, T. H., Eichhubl, P., Orphan, V. J., et al., 2007. Authigenic Carbonate Formation at Hydrocarbon Seeps in Continental Margin Sediments: A Comparative Study. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(11–13): 1268–1291. https://doi. org/ 10.1016/j.dsr2.2007.04.010
- Nöthen, K., Kasten, S., 2011. Reconstructing Changes in Seep Activity by Means of Pore Water and Solid Phase Sr/Ca and Mg/Ca Ratios in Pockmark Sediments of the Northern Congo Fan. *Marine Geology*, 287(1-4): 1-13. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2011.06.008
- Reeburgh, W. S., 2007. Oceanic Methane Biogeochemistry. Chemical Reviews, 107(2): 486-513. https://doi.org/ 10.1021/cr050362v
- Regnier, P., Dale, A. W., Arndt, S., et al., 2011. Quantitative Analysis of Anaerobic Oxidation of Methane (AOM) in Marine Sediments: A Modeling Perspective. *Earth-Science Reviews*, 106(1/2): 105-130. https:// doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.01.002
- Regnier, P., Dale, A. W., Pallud, C., et al., 2005. Incorporating Geomicrobial Processes in Reactive Transport Models of Subsurface Environments. Reactive Transport in Soil and Groundwater. Springer Berlin, Heidelberg, 109-125. https://doi.org/10.1007/3-540-26746-8_8
- Sarmiento, J. L., Hughes, T. M. C., Stouffer, R. J., et al., 1998. Simulated Response of the Ocean Carbon Cycle to Anthropogenic Climate Warming. *Nature*, 393(6682): 245-249. https://doi.org/10.1038/30455
- Schrag, D. P., Higgins, J. A., MacDonald, F. A., et al., 2013. Authigenic Carbonate and the History of the Glob-

al Carbon Cycle. *Science*, 339(6119): 540-543. https:// doi.org/10.1126/science.1229578

- Sun, J., 2023. How Many Pathways we Have for the Marine Carbon Neutrality. Journal of Earth Science, 34(5): 1621-1623. https://doi. org/10.1007/s12583-023-1892-5
- Sun, Q. L., 2023. How does Global Warming Influence Seafloor Stability? Journal of Earth Science, 34(5): 1624– 1625. https://doi.org/10.1007/s12583-023-1877-4
- Sun, X. L., Turchyn, A. V., 2014. Significant Contribution of Authigenic Carbonate to Marine Carbon Burial. Nature Geoscience, 7(3): 201-204. https://doi. org/ 10.1038/ngeo2070
- Vähätalo, A. V., Aarnos, H., Mäntyniemi, S., 2010. Biodegradability Continuum and Biodegradation Kinetics of Natural Organic Matter Described by the Beta Distribution. *Biogeochemistry*, 100(1): 227-240. https://doi. org/10.1007/s10533-010-9419-4
- Van Cappellen, P., Wang, Y., 1996. Cycling of Iron and Manganese in Surface Sediments; A General Theory for the Coupled Transport and Reaction of Carbon, Oxygen, Nitrogen, Sulfur, Iron, and Manganese. American Journal of Science, 296(3): 197-243. https://doi.org/ 10.2475/ajs.296.3.197
- Van Nugteren, P., Moodley, L., Brummer, G. J., et al., 2009. Seafloor Ecosystem Functioning: The Importance of Organic Matter Priming. *Marine Biology*, 156(11): 2277-2287. https://doi. org/10.1007/s00227-009-1255-5
- Wang, X. J., Jin, J. P., Guo, Y. Q., et al., 2021. The Characteristics of Gas Hydrate Accumulation and Quantitative Estimation in the North Slope of South China Sea. *Earth Science*, 46(3): 1038-1057 (in Chinese with English abstract).
- Wu, Y.F., Guan, H.X., Xu, L.F., et al., 2022. Characteristics and Significance of Biomarkers Related to AOM in Surface Sediments of the Haima Cold Seep in the Northern South China Sea. *Earth Science*, 47(8): 3005-3015 (in Chinese with English abstract).
- Yoshinaga, M. Y., Holler, T., Goldhammer, T., et al., 2014. Carbon Isotope Equilibration during Sulphate-

Limited Anaerobic Oxidation of Methane. *Nature Geo-science*, 7(3): 190-194. https://doi. org/10.1038/ngeo2069

- Zeebe, R. E., Wolf-Gladrow, D., 2001. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Gulf Professional Publishing, Amsterdam. https://doi. org/10.1016/s0422-9894(01)x8001-x
- Zhang, S., Wang, L.C., 2013. Review on Carbon Cycling of Farmland Ecosystem under the Context of Global Changes. Journal of Agricultural Mechanization Research, 35(1): 4-9 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y.H., Wu, Z.J., 2019. Sedimentary Organic Carbon Mineralization and Its Contribution to the Marine Carbon Cycle in the Marginal Seas. Advances in Earth Science, 34(2): 202-209 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z.S., Li, S.L., Wang, H.J., et al., 2022. Introduction of Crossing Disciplines between Geology and Atmospheric Science. *Earth Science*, 47(10): 3569-3579 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, J. J., Li, S. Z., Lu, J. A., et al., 2020. Scientific Implications and Preliminary Surveying Results of Geological and Physical Oceanography Environment in the Shenhu Area of the Northern South China Sea. *Earth Science*, 45(4): 1416-1426 (in Chinese with English abstract).

中文参考文献

- 王秀娟, 靳佳澎, 郭依群, 等, 2021. 南海北部天然气水合物 富集特征及定量评价. 地球科学, 46(3): 1038-1057.
- 吴一帆,管红香,许兰芳,等,2022.南海北部海马冷泉区表 层沉积物的AOM生物标志化合物特征及意义.地球科 学,47(8):3005-3015.
- 张赛, 王龙昌, 2013. 全球变化背景下农田生态系统碳循环 研究. 农机化研究, 35(1): 4-9.
- 张咏华,吴自军,2019. 陆架边缘海沉积物有机碳矿化及其 对海洋碳循环的影响. 地球科学进展,34(2):202-209.
- 张仲石,李双林,王会军,等,2022.浅谈大气科学与地质学 的学科交叉.地球科学,47(10):3569-3579.
- 朱俊江,李三忠,陆敬安,等,2020.南海北部神狐海域地质 环境综合调查及科学意义.地球科学,45(4):1416-1426.