

文章编号: 1001-8166(2006)09-0931-07

粘土矿物保存海洋沉积有机质 研究进展及其碳循环意义

卢龙飞, 蔡进功, 包于进, 李从先, 杨守业, 范代读
(同济大学海洋与地球科学学院, 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 海洋沉积物吸附有机质的量和有机质循环周期与粘土矿物类型和吸附方式密切相关, 并在全球碳循环中扮演着不同的角色。粘土吸附有机质有物理吸附和化学吸附之分, 前者主要存在于粘土的微孔隙中, 参与年、十年或百年尺度的循环; 后者主要存在于粘土矿物层间和外表面, 稳定性较好, 有机质易于保存, 可参与百万年或更长时间的循环。这种不同时间尺度内的碳循环, 将会改写海洋沉积物有机碳“源”、“汇”的关系。不同类型粘土矿物的性质存在差异, 决定了吸附有机质量的多少, 蒙脱石的吸附量远大于伊利石的吸附量, 这可能是造成全球不同海域中有机碳“源”、“汇”变化的原因。海洋沉积物处于水圈、生物圈和岩石圈的交汇地带, 有机碳的差异和变化, 都会对全球碳循环及气候变化产生重要的影响。

关键词: 海洋沉积有机质, 粘土矿物类型, 吸附差异, 碳循环
中图分类号: P736.21 **文献标识码:** A

1 引言

在全球碳循环中, “源”、“汇”不平衡是科学界广为关注的问题, 从不同的角度进行了探索^[1-4], 试图解决“源”、“汇”不平衡的问题。海洋沉积物处于水圈、生物圈和岩石圈的交汇地带, 是有机质沉积和埋藏保存的重要环节, 并在全球碳循环过程中扮演着重要的角色。海洋沉积物自沉积以来, 经历了转化、迁移、成岩等复杂过程, 与之共生的有机质也将会发生相应的变化, 进而影响短周期循环碳的数量以及长周期循环碳的数量, 因此, 探讨海洋沉积物中有机质的保存可能是开启未知碳汇之谜的一把“金钥匙”。

海洋沉积有机质的聚集和保存受初级生产力^[5]、沉积速率^[6]、有机质埋藏率^[7]、底层水体的缺氧程度^[8]和水深^[9]等影响。但是, 近十年来的研究表明, 海洋沉积物中有机碳与细颗粒—粘土含量间

具有较好的相关性, 这提醒人们在关注有机质保存时, 更应重视海洋沉积物中粘土矿物类型、粘土与有机质结合方式以及不同结合方式有机质的稳定性的研究, 这可能是探寻世界范围内碳源和碳汇差异之谜的有效途径。为此, 本文将综合国内外的研究成果, 从有机—无机相互作用的角度出发, 探讨粘土对有机质的吸附和保护机制, 以及不同类型粘土矿物吸附有机质的差异, 试图从全新的角度阐释海洋有机质沉积、保存的过程, 开拓碳循环研究的新思路。

2 物理吸附

2.1 矿物表面对吸附的影响

在 20 世纪中后期, 人们已经注意到海洋沉积物中比表面积较大的细粒泥质沉积物中有机碳含量较高, 二者具有较好的线性相关性^[10-12], 并发现不论是在河口、潮间带、大陆架、大陆坡等大陆边缘的不同环境中, 还是在表层和浅层沉积物中, 有机碳均与

收稿日期: 2005-12-20, 修回日期: 2006-06-26.

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目“长江三角洲晚新生代锆石精细年代学对长江流域演化的示踪”(编号: 40576030)资助。
作者简介: 卢龙飞(1977-), 男, 甘肃西和人, 博士研究生, 主要从事沉积学与地球化学研究, E-mail: llf79712@163.com.

沉积物表面积间存在良好的线性关系,其变化范围为 $0.5 \sim 1.0 \text{ mgOC}/\text{m}^2$ 。矿物学的研究发现,沉积物主要由粘土矿物组成,碳酸盐岩和氢氧化物含量较小,这确立了粘土矿物与有机质间的密切关系,并推测有机质主要应吸附于粘土矿物表面。

对北美陆架钻孔岩芯和土壤样品的表面积和有机碳含量关系研究,发现矿物表面多数由 $<10 \text{ nm}$ 的微孔隙组成,90%以上的有机质存在于微孔隙中,并计算出矿物表面积每平方米的有机质吸附量为 $0.86 \text{ mg}^{[13,14]}$,进而提出了有机质的“单层被覆”假设,即有机质以单分子层的形式均匀地覆盖于矿物表面或填充在矿物颗粒间的微孔隙中,并用溶解态有机质的吸附加以解释。其他学者也发现有机碳含量与表面积保持良好的一致性($r=0.96$, $m=0.76 \text{ mgOC}/\text{m}^2$)^[15],在部分地区,二者的线性相关性稳定在 $2.3 \text{ mgOC}/\text{m}^2$ 左右,且不以矿物元素、有机分子和成岩过程的不同而变化,而且大多数有机质是吸附于矿物表面并由此受到保护。此外,还注意到矿物表面的物理吸附可能具有一定程度的选择性,如发现了大量吸附的硅藻细胞壁和个别糖类化合物,显示出较易吸附到矿物表面的趋势^[16]。

2.2 物理吸附的稳定性

尽管人们已认识到海洋沉积物中有机质与粘土矿物存在紧密的关系^[17-19],但这种关系对有机质保存问题仍存在很大争议。一部分人认为沉积有机质是选择性保存的结果^[20],而矿物吸附所起到的保护作用则非常微弱。另一部分人认为这是有机质与细粒沉积物具有相似的水动力性质以及有机质的低密度所造成的^[21]。还有一些学者提出初级生产力是控制大洋有机质保存的首要因素,而非矿物表面积的大小^[22-24]。

为验证矿物表面吸附的保护作用,Keil等(1994)做了吸附抗微生物分解及其稳定性的实验。用不同溶剂对海岸沉积物样品反复处理后发现,存在于其中数百年的有机质有 20%~50%被溶解和释放,释放出的溶解有机碳(DOC)迅速被溶液中喜氧细菌分解破坏,然而未释放出来的吸附有机质却仍然保存完好,并且沉积物中活泼的有机质,在矿物的保护下也能稳定存在,这充分肯定了沉积物的表面积在有机质保存中重要作用,而有机质本身的抗降解能力处于次要地位。新的研究表明粘土矿物的表面物理吸附是可逆的,随条件变化而变化,是一定条件下吸附与解吸附的动态平衡^[26-28]。

总的来看,粘土矿物表面对有机质的物理吸附

是可逆的,仅有部分被吸附的有机物质能受到很好的保护,沉积物中大量存在的有机质如何保存,仍是人们的关注和争论的焦点。

3 化学吸附

3.1 分析技术的发展

大量的研究表明,粘土矿物表面“单层吸附”的理论计算值与实际检测的有机质量不符^[29],同时还发现沉积有机质中 $m(\text{C})/m(\text{N})$ 值变化范围较大^[30],成为海洋沉积有机质保存研究的新问题。近年来,随着分析技术的发展,使人们探索有机质与粘土的结合方式和机制成为可能。高分辨率扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)^[31,32]等,可以获取纳米级($<10 \text{ nm}$)的清晰图像,能获得沉积物中有机质赋存状态与粘土矿物的微结构信息,当与能谱技术有效结合时,可进一步揭示无机元素与碳的结合关系。X-射线光电子谱(XPS)测试技术可以对样品表面 10 nm 厚度的元素进行定量分析,同时还可以给出元素 C 和 N 的成键信息^[33,34]。电子能量损失谱(EELS)与 XPS 功能相近,可精确地定量识别给定区域内样品的元素组成^[35],二者可相互结合和补充。这些技术在海洋沉积学领域的应用,开始将有机-矿物关系研究的重点转向研究沉积物微观结构以及粘土矿物和元素组成对有机质保存的控制方向上来,与此同时学者们也开始注重运用有机粘土化学理论对有机-粘土关系进行深入分析,其目的是揭示海洋沉积物中有机质与粘土矿物相互关系,探索沉积有机质的保存机制。

3.2 化学吸附的稳定性

对海洋沉积物及其上部水体中海洋雪花的研究发现,有机质主要以 3 种形式存在:不连续的泡状细胞物质和原生质;不规则的斑点状原生质与胞外物质;微生物细胞及其多糖类网状物质。前者主要分散在粘土矿物表面,后两者则主要缔合于薄层的絮状粘土矿物中^[36]。在深海环境也发现无定形有机质与粘土矿物紧密结合,形成“镶嵌”结构^[37]。总的来看,海洋沉积物中有机质与粘土关系密切,常构成微小的有机粘土聚集体颗粒,其有机质不仅吸附于粘土矿物表面,而且能够嵌入粘土矿物结构层内部。茹尔丹(Jurdain)河口沉积物的能透射电子显微镜(EFTEM)与 TEM 的对比图像显示,聚集体中有机质与粘土片状层形成规则的厚度小于 $<20 \text{ nm}$ 的交互层^[35]。这向人们预示,海洋沉积物有机碳含量与沉积物表面积间的线性相关性,

并非单纯由粘土矿物的物理吸附所致,可能与粘土矿物晶体键合大量有机质有关。

茹尔丹(Jourdain)河口沉积物的 EELS 分析结果还表明,有机质倾向于与钙共存,而钙质又属蒙脱石组分,反映出蒙脱石与有机质的共生性较强,而高岭石和伊利石次之^[25]。晚白垩系海相地层的研究发现,蒙脱石内部层间域是有机碳储存的重要场所,大量有机质吸附于蒙脱石层间,总有机碳含量大于15%^[38]。这些成果陆续证实了在海洋沉积物中粘土矿物化学吸附有机质的存在,同时也解释了 TEM 镜下的有机粘土微观特征。

沉积有机质与粘土矿物成键后,在粘土矿物层间和表面的定向排列具有结晶学的对称意义,能满足成键要求,稳定性增加^[39]。当有机质进入蒙脱石层间后,中、低浓度的 H_2O_2 也不能将其破坏^[40],升温至 350 °C 以后才逐步从层内驱赶出来^[41],表明粘土结合的有机质具有较强的稳定性。此外,粘土结合有机质形成的互层结构属纳米级尺度,可有效地隔离细菌和酶的侵入^[42],也可降低孔隙流体的渗入,抑制其矿化作用产生^[18],极大的延缓了有机质遭受氧化降解的速率。也有学者提出粘土矿物一旦吸附了有机质后,其表面将有利于有机分子的进一步凝聚,从而利于大的抗降解性宏观分子的形成^[43]。总之,化学吸附使有机质在沉积地层中有效保存是毋庸置疑的,并且从不同的角度都增加了有机质的稳定性,是今后值得研究的重要领域。

4 吸附的差异与碳循环

4.1 粘土吸附与有机质的输送

海洋水体中的有机质类型丰富多样^[44,45],其赋存状态和化学性质差异显著,因此不同类型有机质的沉降方式、过程以及在沉降过程中遭受的破坏程度也存在差异性。其中除少量大颗粒有机质(生物碎屑)可直接沉降外,其它形式的有机质均难以沉降。然而海洋水体中又有大量分散的粘土矿物,二者间能够发生絮凝作用从而促使它们共同沉降。溶解态和胶体有机质在水柱中主要与胶状粘土矿物通过絮凝作用形成絮凝体,颗粒态有机碳部分通过生物化学作用与粘土矿物结合成粪球粒和海雪^[46,47],部分先转化为溶解有机质后再与粘土矿物结合成絮凝体,从而在水柱中沉降。有机质与粘土矿物的结合一方面增大了沉降所必需的密度和体积,缩短了有机质在水体中的停留时间,另一方面结合后的复合体性质稳定,能有效地阻止有机质破坏作用的进

行,从而顺利地将水体中的有机质转至沉积物中。由此可见,粘土矿物不仅在水体有机质向沉积物转移过程中起着十分重要的输送作用,而且还在该过程中起着十分重要的保护作用。因此,粘土矿物是研究海洋水体与沉积物间有机碳循环过程的关键所在,其吸附过程为海水有机碳的沉积、保存奠定了基础。然而上述过程十分复杂,在水柱中沉降和测向迁移的过程中均能够发生,特别是在水—沉积物界面附近的再悬浮过程中又可能发生吸附—解吸附作用,因此对这一过程的探索还需要付出艰苦的努力。

4.2 矿物类型与有机质的吸附量

粘土矿物的类型和结构多样,且性质各异,因而吸附有机质的能力也存在差异。蒙脱石吸附能力最强,伊利石最弱,高岭石和绿泥石介于其中^[28]。蒙脱石属 2:1 型层状硅酸盐矿物,层间靠范德华力结合,结合力弱,有机分子(离子)克服范氏力而侵入层间较为容易,高岭石属 1:1 型层状硅酸盐矿物,层间结合力较强,有机质进入层间的难度较大,而伊利石无膨胀性,不具备层间容纳有机质的能力。因此,蒙脱石除外表面吸附外,内部层间域也是存储有机质的重要场所,高岭石和绿泥石层间吸附能力较弱,而伊利石则仅依赖于外表面吸附,这就导致了不同粘土矿物有机质吸附能力的差异。Weiss^[48]报导过 1 t 蒙脱石最大可吸附 620 kg 脂类化合物,土壤研究显示 1 t 蒙脱石可吸附 870 kg 腐殖质^[49],根据已测定的粘土矿物比表面积与 Mayer 统计的单位面积吸附有机质数量的结果^[24]推算,1 t 非膨胀型粘土矿物可吸附 25.8 ~ 60.2 kg 有机质,1 t 膨胀型粘土蒙脱石可吸附 600 kg 有机质。显然粘土矿物的吸附量是十分巨大的,特别是蒙脱石的吸附量比非膨胀性粘土高出一个数量级还要多,显示出极强的吸附能力。

现代海洋沉积物的调查表明,不同海区有机碳含量与沉积物比表面积的关系不同,如秘鲁大陆边缘有机碳含量和比表面积的关系值达到 2.3 mgOC / m^2 ^[49],而巴基斯坦陆架值却很低^[50]。矿物学研究表明,前者以蒙脱石为主,后者绿泥石含量较高。对美国怀俄明州和南达科他州晚白垩系海相地层进行研究后,发现泥岩中的蒙脱石直接控制着有机碳的含量,有机碳吸附量在 15% 以上^[38]。据此推断,当海域中有机质供给量一定时,若有蒙脱石存在可以吸附大量的有机质,而伊利石的存在其有机质的吸附量将急剧减少,这会造成全球不同海域中有机碳“源”、“汇”的变化。

4.3 吸附方式的差异与碳循环

粘土矿物以物理吸附和化学吸附方式与有机质相结合,有机质与粘土矿物相互结合方式以及有机质的存在方式都具有差异性,因此会影响海洋沉积物中有机质的稳定性。物理吸附以分子间引力为主,有机质常存在于粘土表面的超微孔隙中,因而与比表面具有极好的相关性^[51]。因孔径十分狭小阻止了水解酶的作用^[52,53]。化学吸附通过离子替代或水解作用而导致剩余净电荷形成的化学键而吸附有机质,可以有不同的结合方式,如配位交换、阳离子桥、水桥、离子偶极和阴阳离子交换等等^[54]。结合位置包括粘土矿物表面和内部层间域。Kennedy等^[28]在研究了美国怀俄明州和南达科他州晚白垩系坎佩尼阶海相地层后发现,蒙脱石的吸附量远大于绿泥石、高岭石和伊利石,证实有机分子不仅吸附于蒙脱石的表面,而且大量进入到蒙脱石的层间,蒙脱石层间有机质相对于外表面吸附的更容易得到保护,认识到内部层间域是有机碳储存的重要场所。

粘土吸附有机质不仅存在吸附方式的差异,也与有机质的性质、粘土矿物表面交换离子的类型、浓度和反应体系中水的含量、溶液的 pH 值以及粘土矿物等特征有关^[55]。Yaron-Marcovich等^[56]通过蒙脱石吸附苯甲基三甲胺的模拟实验发现, pH 值对吸附量有重要影响,低的 pH 值对应高的吸附量,在 2.74 附近时吸附量达到最大且性质稳定。研究还发现蒙脱石和高岭石对单一有机质的吸附量除受水体的 pH 值影响外,还受粘土矿物与有机质的相对比例以及金属阳离子浓度的影响,特别是多价离子,如 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 的存在可大大增加吸附量^[57]。当溶液中有多种有机质时,表现出吸附的选择性和优先性。土壤学家研究发现有机质可通过 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 为键桥与粘土矿物复合,以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为键桥的复合体稳定性较低,而以 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 为键桥的复合体稳定性较高^[58],可见土壤中粘土矿物与有机质的结合机制具有多样性,而不同的结合机制导致了有机质的稳定性的差异。尽管目前对海洋沉积物中有机质与粘土矿物的结合机制还不十分了解,但海洋沉积有机质与土壤有机质相似^[59],完全可推断海洋沉积有机质也是通过多种机制与粘土矿物化学复合的,从而也导致复合体有机质稳定性不同。

由于吸附方式和吸附机理不同,粘土吸附有机质的稳定性各异,吸附有机碳的循环周期也会表现出差异。物理吸附是可逆的,吸附和解吸速率在一定的温度、浓度条件下呈动态平衡^[52],因此在一定

条件下物理吸附的有机质可进入地层,而在一定条件下也会返回水体,因此可能主要参与年、十年或百年尺度的循环。化学吸附较为稳定,土壤中富里酸的平均年龄为 200 ~ 630 年,胡敏素的平均年龄为 780 ~ 3 000 年^[60,61],海洋沉积物埋藏后受到的氧化和微生物作用大大降低而热稳定性又较强,年龄应长于土壤有机质,据此推论,可能参与千年—万年尺度的循环,而膨胀型粘土层间吸附的有机碳最为稳定,可能主要参与百万年或更长时间的循环,后两者完全脱离了百年以内尺度的碳循环。

5 结 语

海洋沉积物中的有机质主要赋存与粘土中,而粘土矿物有不同的类型,与有机质的结合也有物理吸附和化学吸附等复杂的结合机制,同时又受 pH、离子浓度等多种因素的影响,这将导致海洋沉积物中有机质聚集量的差异以及有机质稳定性的差异,从而影响着海洋沉积有机质进行碳循环时间尺度的大小,可能是造成不同地区碳“源”、“汇”失衡的重要原因。因此,在全球碳循环研究中重视海洋沉积物的矿物类型,以及粘土与有机质结合方式具有重要的意义。

随着新技术的发展应用以及学科间更广泛的交流与合作,海洋有机质的沉积保存研究将朝着沉积有机质与粘土矿物的有机—无机相互作用方向发展,对二者结合机理的认识也将提升至更高的层次,这无疑可大大提高有机碳循环估算的精度,而这正是人们所迫切关注和期待的。

参考文献(References):

- [1] Battle M, Bender M, Sowers T, et al. Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the South pole [J]. *Nature*, 1996, 383: 231-235.
- [2] Caspersen J P, Pacala S W, Jenkins J C, et al. Contributions of land-use history to carbon accumulation in US forests [J]. *Science*, 2000, 290: 1448-1451.
- [3] Anderson L G, Olsson K, Chierici M. A carbon budget for the Arctic Ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycle*, 1998, 12: 455-465.
- [4] Akinremi O O, McGinn S M, McLean H D J. Effects of soil temperature and moisture on soil respiration in barley and fallow plots [J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1999, 79: 5-132.
- [5] Pedersen T F, Calvert S E. Anoxic versus productivity: What controls the maturation of organic rich sediments and sedimentary rocks? [J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1990, 74: 454-466.

- [6] Pelet R. A model of organic sedimentation on present day continental margin [J]. *Marine Petroleum Source Rocks*, 1987, 26: 167-180.
- [7] Stein R. Organic carbon and sedimentation rate. Further evidence for anoxic deep-water conditions in the Cenomanian/Turonian Atlantic ocean [J]. *Marine Geology*, 1986, 72: 199-209.
- [8] Demaison G, Moore G T. Anoxic environments and oil source bed genesis [J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1980, 64: 1179-1209.
- [9] Suess E. Particulate organic carbon flux in the ocean [J]. *Nature*, 1980, 288: 260-263.
- [10] Weiler R R, Mills A A. Surface properties and pore structure of marine sediments [J]. *Deep-sea Research*, 1965, 12: 511-529.
- [11] Suess E. Interaction of organic compounds with calcium carbonate. Organo-carbonate association in Recent sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, 37: 435-447.
- [12] Tanoue E, Handa N. Differential sorption of organic matter by various sized sediment particles in recent sediment from the Bejing Sea [J]. *Journal of the Oceanographic Society of Japan*, 1979, 35: 199-208.
- [13] Mayer L M. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 1271-1284.
- [14] Mayer L M. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments [J]. *Chemical Geology*, 1994, 114: 347-363.
- [15] Keil R G, Tsamakis E, Fuh C B, et al. Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: Hydrodynamic separation using SPLIT fractionation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 879-894.
- [16] Bergamaschi B A, Tsamakis E, Keil R G, et al. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 1247-1260.
- [17] Keil R G, Hedges J I. Sorption of organic matter to mineral surfaces and the preservation of organic matter in coastal marine sediments [J]. *Chemical Geology*, 1993, 107: 385-388.
- [18] Hedges J I, Keil R G. Sedimentary organic matter preservation: An assessment and speculative synthesis [J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49: 81-115.
- [19] Hedges J I, Oades J M. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27: 319-361.
- [20] Waveren I V, Visscher H. Analysis of composition and selective preservation of organic matter in surficial deep-sea sediments from a high-productivity area (Banda sea, Indonesia) [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1994, 112: 85-111.
- [21] Tyson R V. The genesis and palynofacies characteristics of marine petroleum source rocks [C]. Brooks J, Fleet A J, eds. *Marine Petroleum Source Rocks*. Geological Society Special Publications, 1987, 26: 47-67.
- [22] Pedersen T F. Sedimentary organic matter preservation: An assessment and speculative synthesis-A comment [J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49: 117-119.
- [23] Pedersen T F, Calvert S E. Anoxia versus productivity: What controls the formation of organic rich sediments and sedimentary rocks? [J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1990, 74: 454-466.
- [24] Caplan M L, Busin R M. Palaeoceanographic controls on chemical characteristics of organic-rich Exshaw mudrocks: Role of enhanced primary production [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 161-188.
- [25] Keil R G, Montlucon D B, Pahl F G, et al. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments [J]. *Nature*, 1994, 370: 549-552.
- [26] Henrichs S M. Sedimentary organic matter preservation: An assessment and speculative synthesis-A comment [J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49: 127-136.
- [27] Mayer L M. Sedimentary organic matter preservation: An assessment and speculative synthesis-A comment [J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49: 123-126.
- [28] Satterberg J, Arnason T S, Lessard E J. Sorption of organic matter from four phytoplankton species to montmorillonite, chlorite and kaolinite in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 81: 11-18.
- [29] Ransom B, Kim D, Kastner M, et al. Organic matter preservation on continental slopes: Importance of mineralogy and surface area [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 1329-1345.
- [30] Mayer L M. Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 207-215.
- [31] Anandarajah A, Dawn L. Numerical simulation of the microstructure and compression behavior of Eckernforde Bay sediment [J]. *Marine Geology*, 2002, 182: 3-27.
- [32] Ratner B D, Castner D G. Electron spectroscopy for chemical analysis [C]. Vickerman J C, ed. *Surface Analysis-The Principal Techniques*. New York: John Wiley, 1998: 43-98.
- [33] Smith G C. Compositional analysis by auger electron and X-ray photoelectron spectroscopy [C]. Riviere J C, Myhra S, eds. *Handbook of Surface and Interface Analysis*. New York: Marcel Dekker, 1998: 159-208.
- [34] Brandes J A, Lee C, Wakeham S, et al. Examining marine particulate organic matter at sub-micron scales using scanning transmission X-ray microscopy and carbon X-ray adsorption near edge structure spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 92: 107-121.
- [35] Furucawa Y. Energy-filtering Transmission Electron Microscope (EFTEM) and Electron Energy-loss Spectroscopy (EELS) Investigation of clay-organic matter aggregates in aquatic sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 735-744.
- [36] Ransom B, Bennett R H, Baewald R, et al. TEM study of in-

- Situ organic matter on continental margins: Occurrence and the "Mudclay" Hypothesis [J]. *Marine Geology*, 1997, 138: 1-9.
- [37] Pichevin L, Bertrand P, Boussafir M. Organic matter accumulation and preservation controls in a deep sea modern environment: An example from Namibian slope sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35: 543-559.
- [38] Kennedy M J, Pevear D R, Hill R H. Mineral surface control of organic carbon in black shale [J]. *Science*, 2002, 295: 657-660.
- [39] Wang Xingxin, Zhou Shuxin. Significance of organic-clay complexes chemistry in oil-gas creation [J]. *Geology Geochemistry*, 1991, 19(5): 3-8. [王行信, 周书欣. 有机粘土化学在油气生成研究中的意义 [J]. *地质地球化学*, 1991, 19(5): 3-8.]
- [40] Schulten H R, Leinweber P, Theng B K G. Characterisation of organic matter in an interlayer clay-organic complex from soil by pyrolysis-methylation-mass spectrometry [J]. *Geoderma*, 1996, 69: 105-118.
- [41] Cai Jingong. Organo-clay Complexes in Muddy Sediments and Mudstone [M]. Beijing: Science Press, 2004: 15-175. [蔡进功. 泥质沉积物和泥岩中有机粘土复合体 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 15-175.]
- [42] Salmon V, Denne S, Lallier-Verges E, et al. Protection of organic matter by mineral matrix in a cenozoic black shale [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 463-474.
- [43] Collins M J, Bishop A N, Farrimond P. Sorption by mineral surfaces: Rebirth of the classical condensation pathway for kerogen formation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 2387-2391.
- [44] Zhao Qiyuan. *Marine Geochemistry* [M]. Beijing: Geology Press, 1989. [赵其渊. 海洋地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 1989.]
- [45] Duan Yi, Cui Mingzhong, Luo Binjie, et al. Organic Geochemical Studies of sink particulate material in China sea area-II. Chemical significance of compositional features of ketone, aldehyde and alcohol compounds [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42(22): 894-898. [段毅, 崔明中, 罗斌杰, 等. 我国海洋沉降颗粒物质的有机地球化学研究 I-酮、醛和醇脂类化合物组成特征的地球化学意义 [J]. *科学通报*, 1997, 42(22): 894-898.]
- [46] Verdugo P, Alldredge A L. The oceanic gel phase: A bridge in the DOM-POM continuum [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 92: 67-85.
- [47] Lei Kun, Yang Zuosheng, Guo Zhigang. Sedimentation with Aggregation of suspended Sediment in a mud area of the north east China sea [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2001, 32(3): 288-295. [雷坤, 杨作升, 郭志刚. 东海陆架北部泥质区悬浮体的絮凝沉积作用 [J]. *海洋与湖沼*, 2001, 32(3): 288-295.]
- [48] Weiss. Organic derivatives of clay minerals, zeolites and related minerals [C]. *Organic Geochemistry, Methods and Results*. New York, 1969: 739-775.
- [49] Ruehwein R A, Ward D W. Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes [J]. *Soil Science*, 1952, 73: 484-492.
- [51] Schult S, Mangelserf K, Rullkötter J. Organic matter preservation on the Pakistan continental margin as revealed by biomarker geochemistry [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 1005-1022.
- [52] Zhao Xingyuan, Zhang Youyu. *Clay Mineral and Analysis of Clay Mineral* [M]. Beijing: Ocean Press, 1990: 37-56. [赵杏媛, 张有喻. 粘土矿物与粘土矿物分析 [M]. 北京: 海洋出版社, 1990: 37-56.]
- [53] Bock M J, Mayer L M. Mesodensity organo-clay associations in a near-shore sediment [J]. *Marine Geology*, 2000, 163: 65-75.
- [54] Arnarson T S, Keil R G. Mechanisms of porewater organic matter adsorption to montmorillonite [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 71: 309-320.
- [54] Yariv S, Cross H. *Organo Clay Complexes and Interactions* [M]. New York: Dekker, 2001: 39-111.
- [55] Xiaojuan F, Andre J, Simpson, et al. Chemistry and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surface [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36: 1553-1566.
- [56] Yaron-Marcovich D, Nir S, Chen Y. Fluoride adsorption-desorption on organo-clay [J]. *Applied Clay Science*, 2004, 24: 167-175.
- [57] Arnarson T S, Keil R G. Mechanisms of porewater organic matter adsorption to montmorillonite [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 71: 309-320.
- [58] Xu Jianmin, Hou Huishen, Yuan Keneng. Studies on organo-mineral complexes in soil: Sodium sulphate as extract to separate calcium-bound organo-mineral complexes in soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 25: 468-474. [徐建民, 侯惠珍, 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究: 分离钙键有机矿质复合体的抽提剂——硫酸钠 [J]. *土壤学报*, 1998, 25: 468-474.]
- [59] Heiges J I, Oades J M. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27: 319-361.
- [60] Scharpenseel H W, Ronsani C, Pietig F. Comparative age determination of different humic matter fractions: Isotopes and Radiation in soil organic matter studies [C]. *International Atomic Energy Agency*, Vienna, 1968: 67-73.
- [61] Campbell C A, Paul E A, Rennie D A, et al. Factors affecting the accuracy of the carbondating method in soil humus studies [J]. *Soil Science*, 1967, 104: 81-85.

Summary of Processes and Significance of Clay Minerals in Marine Sedimentary Organic Matter Preservation and in Global Carbon Cycle

LU Long-fei , CAI Jin-gong , BAO Yu-jin ,

LI Cong-xian , YANG Shou-ye , FAN Dai-du

(State Key Laboratory of Marine Geology , School of Ocean and Earth Science ,
Tongji University , Shanghai 200092 , China)

Abstract : In the past decade , a series of progresses have been achieved in interaction between marine sedimentary organic matter and clay minerals . Research advances are summarized in the preservation of marine sedimentary organic matter by clay minerals adsorption , and its significance in global carbon cycle is discussed thereafter . Adsorption of organic matter to clay minerals occurs everywhere in nature . Organic matter can be adsorbed not only by small intercrystalline mesopores with van der Waals force and chemical bonds , but also by interlayer spaces with surface bondage . Adsorption ability of clay minerals is related to types and structures , component and characteristic of organic matter , as well as physicochemistry condition of agential . It was suggested that clay minerals play an important role in protecting marine sedimentary organic matter by adsorption . Sedimentary and buried organic matter can be effectively protected from enzymes by decreasing mesopores of clay minerals after adsorption of organic matter . Being a tie between activity carbon reservoir and permanent carbon reservoir , clay minerals in marine sediments translate carbon of atmosphere and ocean reservoir with rapid cycle into lithosphere reservoir via adsorbing organic matter , leading to missing carbon sink . Thus , clay minerals control function of carbon source and sink of oceans and have great influence on global carbon cycle and climate change .

Key words : Clay minerals ; Marine sedimentary organic matter ; Adsorption ; Carbon cycle .

目 录

2006 第 10 期要目

黄河流域水资源演化规律与可再生性维持机理研究进展	-----	刘昌明
Re-Os 同位素组成测试方法及其应用进展	-----	杨红梅 , 凌文黎
中国隧道及井巷地震波法超前探测技术研究分析	-----	张平松 , 吴健生
末次盛冰期以来长江河口段河道演变研究综述	-----	曹光杰 , 王 建 , 屈贵贤
南海西沙海槽沉积物细菌多样性初步研究	-----	李 涛 , 汪品先