

讲座一

海洋生物地球化学研究的历史与现状

海洋中元素生物地球化学循环所经历的时、空尺度变化很大:

空间尺度上: 小 如 1cm^3 沉积物中所发生的溶解、沉淀、氧化、还原反应等

大 如陆地—海洋—大气圈之间物质的输送等

时间尺度上: 从几天 → 成百上千年 → 几十万至几百万年

沉降颗粒物从
上层水体的沉降

大洋环流

锰结核的生长

按其发展历史, 可分为4个阶段。

第一阶段: 化学计量学与原始模型

1950-1960s关于海洋化学组成的解释主要是静态的。

- 1、海水中主要离子的浓度是根据瑞典科学家Lars Sillen提出的热力学模型进行解释。
- 2、与生物过程相关的元素在海洋中的分布依据Redfield、等提出的计量关系来解释 (Redfield比值)。只有Riley (1953) 在解释大西洋深海营养盐、DO的分布时, 提出代谢速率是调控这些物质空间分布的重要过程。
- 3、已认识到生源要素 (NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、Cd、Zn等) 由表及底的增加及中深层水体中DO极小值的存在。

- 4、认识到颗粒物的沉降不仅是生源要素随深度增加的原因, 而且是太平洋深层水营养盐浓度高于大西洋的重要因素。
- 5、大洋环流模式被引入来解释元素的水平分布。
- 6、距Riley (1953) 提出代谢速率的重要性15年后, 形成了一维平流—扩散箱式模型。
- 7、认识到许多同位素可作为水团组成以及垂直、水平混合过程的示踪剂, 但未发展起来。

* 显然, 1970年以前, 化学海洋学的早期阶段几乎完全仅关注深海大洋化学物质的分布, 并用它们来解释全球大洋环流及代谢速率。

- 8、1970年以前，关于生物过程如何影响DOC和POC时空分布的问题几乎一无所知。其主要原因在于缺乏定量确定有机物输入、吸收和转化等过程速率的手段。当时测得的DOC、POC的深度分布显示，表层水中浓度略有升高，深层水中均匀分布，从而产生这样的观点：DOC、POC是很不活跃的，它在碳循环中几乎不起任何作用。
- 9、尽管当时对海洋中CO₂和O₂的循环有了一定的了解，但有关它们在气—海界面的交换主要由气体交换模型和碱度来确定，并未与生物生产力联系在一起。
- 10、初级生产力的测量已很普遍，但它们都有可能受到金属污染和DOC损失的影响而产生偏差。新生产力的概念已引入，但尚未与元素循环模式联系起来。

- 11、关于生物学过程如何影响海洋中痕量金属的化学性质，以及痕量金属含量如何影响生物生产力及生态结构均知之甚少。1975年以前，报告了许多海洋中痕量金属浓度与分布的报道，但不准确的数据以及矛盾的解解释比比皆是。当时几乎很少关心测量的精度问题，由于痕量金属洁净技术还未发展起来，金属的污染是一个主要问题。实验室中浮游生物的培养介质通常采用能“工作”的经验配方，对其化学组成并未有很好的了解。
- 12、营养盐限制的理论原理已初具雏形，但了解很不深入。


第二阶段：GEOSECS的十年

20世纪70年代进行的GEOSECS计划，其目的在于利用化学要素揭示深海大洋环流，同时利用20世纪60年代人工核爆试验输入海洋的放射性示踪物确定大尺度的水体混合速率。于70年代末、80年代初发展起来的沉积物捕集器技术使之获得更多的成果。

- 1、CaCO₃在沉降过程中仅部分溶解。深海大洋沉降颗粒物中POC/ CaCO₃ ~1，而表层沉积物中该比值约为0.1，证实沉积物—海水界面生物地球化学过程的重要性。
- 2、基于天然铀、钍衰变系放射性核素而建立的颗粒物清除、迁出模型开始发展起来。
- 3、沉积物捕集器与模型研究结果均表明，沉积物—水界面的输出通量仅是真光层有机物输出通量的很小一部分。


- 4、同位素的研究为揭示海洋中碳输出的机制提供了许多有价值的信息：

- (1) DIC δ¹³C 和 O₂ δ¹⁸O 的 profile 明显反映了生物生产力、颗粒物输出以及再矿化作用的影响。真光层中浮游生物对¹²C的优先吸收导致真光层中DIC¹²C的缺乏，富集¹²C的生源颗粒物的输出导致中深层的再矿化区域DIC富集¹²C；O₂ δ¹⁸O与之正好相反，即真光层中相对缺乏重同位素，中深层水体中相对富集重同位素。
- (2) 沉积在海底的生源CaCO₃被认为记录了表层水的同位素信号。发现海底有孔虫CaCO₃的同位素信号与深层水PO₄³⁻浓度相关，可作为深海营养盐浓度历史变化的指标。




5、对碳酸盐、SiO₂的溶解速率与机制进行了研究：

- (1) 此阶段获得的总碱度、总DIC的数据比以往任何时候来得多，且覆盖海域更广、精度更高。
- (2) 证明生物对NO₃的吸收和释放会影响海水的总碱度。
- (3) 海水中SiO₂是不饱和的，由硅藻、放射虫产生的生源蛋白石的溶解受控于动力学过程。
- (4) 沉积物中碳酸盐、SiO₂的累积速率受控于颗粒物“雨”的通量及其在沉积物中的溶解速率。




6、得益于痕量金属洁净技术以及高灵敏度分析测试技术的快速发展，第一次获得相对准确的痕量金属垂直分布图象：

- (1) 认识到部分痕量金属参与了主要的生物地球化学循环：
 - a) 发现Cd、Zn在海洋表层水中明显缺乏，而在深层水中高400~1000倍。
 - b) 太平洋深层水营养型元素比大西洋来得高，Cd高约3倍，Zn高约10倍。
 - c) 清除型元素Al在表层水中相对富集。
 - d) 太平洋深层水的Al比大西洋深层水低约50倍，这是所有元素中于盆地间差异最大的元素。
- (2) 有关痕量金属—生物相互作用的模拟实验侧重于分子、细胞水平上痕量金属的生物学效应。已采用化学性质相对了解的培养介质，并利用计算机模型确定痕量金属的形态。




第三阶段：上层海洋动力学过程的速率研究


- 1、20世纪80年代，海洋学家开始重视各种粒径的（胶体到大聚集体）颗粒物：
 - (1) 尽管小的“悬浮”颗粒物在数量上占据POC储库的主体，但数量稀少的大颗粒物才是决定POC从表层输送到海底的决定因素。
 - (2) 对颗粒物沉降速率与粒径、形状、密度等的关系进行研究
 - (3) 颗粒物组成的变化也有所认识，并被用于刻画颗粒物生物地球化学循环。如在开阔大洋，绝大多数颗粒物是生源的，即由浮游植物产生，被浮游动物、细菌所消耗。浮游动物的摄食可将小的藻类细胞“包裹”成较大的排泄物。大、小颗粒物的化学组成有明显差别，与颗粒物的来源和行为有关。放射性核素的研究证明大、小颗粒物之间的动态联系。



- (4) 动物的摄食可释放被捕食者细胞内的物质，为海水提供DOC和营养盐；微生物的降解作用可将颗粒物转化为DOC，与此同时，微生物又会吸收DOC进入体内。因此，POC与DOC之间存在双向的交换过程。
- 2、20世纪90年代，花费许多精力用于揭示海洋中痕量金属的形态：
 - (1) 认识到低浓度的有机络合物对于控制金属的形态具有重要意义，如>95%的Cu、Zn、Fe是与有机物络合的，但对这些络合物的来源与功能仍不清楚。
 - (2) 认识到Fe是HNLC区域的限制性营养盐。




- 3、80年代发展了许多可用于研究有机碳产生与再矿化的方法：
 - (1) 新生产力与颗粒有机碳通量的关系被重视
 - (2) 颗粒活性放射性核素²³⁴Th被证明是上层海洋颗粒物通量的理想示踪剂。
 - (3) 上层海洋DO浓度的季节变化已用来揭示O₂的产生速率
 - (4) 地球化学方法得到的颗粒有机碳输出通量与生物学培养方法得到的新生产力之间不一致，由此产生争论。
- 4、海洋生物泵在调控大气CO₂中的作用有了初步认识。
- 5、已获得绝大多数元素在海洋中的精确的分布图象。



第四阶段：对上层海洋动力学速率的综合性研究

80年代对光合作用速率与代谢速率的研究促使海洋化学家与生物学家联合起来，共同研究海洋生物泵的作用，由此诞生了JGOFS计划。

1. DOC从真光层的输出通量占总碳输出通量的20-40%。
2. 发现固氮作用是热带、亚热带海域真光层氮的重要来源之一
3. 可精确测定大气中的O₂/N₂比值，从而提供了定量确定海洋吸收人类来源CO₂通量的新方法。
4. 认识到必须结合海洋物理学过程，以准确揭示海洋通量的环境控制因素。



- 5、颗粒物沉降过程中会发生选择性降解，一些生源组分如氨基酸、糖类和脂肪类会被优先降解，剩下一些难降解的相对不活跃的成分。选择性的降解使得沉积物记录的信息与真实情况产生偏差。
- 6、认识到浮游植物的粒径结构影响到颗粒物的形成、沉降以及降解速率。
- 7、有关痕量金属—浮游生物相互作用的研究表明，海洋生物可以产生一些金属络合有机物，但对这些物质的结构仍不清楚；认识到痕量金属与其他必需元素对生物生产力的共同限制作用（Fe/NO₃⁻、Fe/N₂、Mn/光、Zn/CO₂）。
- 8、GCM模型结果与某些要素的实测结果仍有偏差。
- 9、亚热带海域上层水体营养盐的提供机制这一经典问题仍未解决
- 10、短期输送事件的作用仍未确定。



可预见未来：

GEOTRACE



An International Study of the Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Isotopes

目标

Developing a full understanding of the distribution and biogeochemical behavior of **trace elements and their isotopes** (TEIs) in seawater has the potential to provide unique insights into a wide range of oceanic processes. It will provide, for instance, understanding of the role that limiting micronutrients play in regulating ecosystem structure and oceanic production, and it will elucidate the mechanisms controlling the fate of contaminants added to the ocean by human activities. Certain TEIs, particularly natural radionuclides, can also be exploited to constrain rates of key processes regulating the marine carbon cycle. Other TEIs provide valuable insight into the mean velocity field and mixing processes in the ocean on timescales that are not readily amenable to direct measurements by more conventional methods. Furthermore, TEI distributions in marine sediments and other geological archives yield vital clues about an array of environmental conditions in the past (e.g., ocean productivity, circulation patterns and rates, ecosystems structure, continental weathering, hydrothermal activity, ocean anoxia, etc.).