

刘舒薇, 田军, 李骁麟, 等. 海洋溶解有机碳储库的气候效应及其定量重建研究进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(4): 141-154.
LIU Shuwei, TIAN Jun, LI Xiaolin, et al. Research progress on climatic effects of marine dissolved organic carbon pool and its quantitative reconstruction[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(4): 141-154.

海洋溶解有机碳储库的气候效应及其定量重建研究进展

刘舒薇¹, 田军¹, 李骁麟², 杜金龙¹

1. 同济大学海洋地质全国重点实验室, 上海 200092
2. 厦门大学海洋生物地球化学全国重点实验室, 厦门 361100

摘要: 海洋溶解有机碳储库是地球碳循环的重要组成部分, 庞大的储量与缓慢周转的特征使其成为调节全球气候的关键缓冲系统。溶解有机碳储库在长时间尺度上的气候效应主要体现在海洋碳同位素的异常记录中。在定量重建研究方面, 数值模型的发展实现了对 DOC 生产-运输-降解过程的多尺度耦合模拟, 但理想的参数化方案 (如细菌转化效率、光降解速率等) 仍可以通过原位观测与培养实验进行优化, 以实现更符合现实的模拟结果。DOC 储库气候效应和地质演变定量研究仍然薄弱。未来可以聚焦单一重点环境参数, 比如溶解有机碳的表观降解系数, 提升模拟结果的精度和置信度, 重建长时间尺度上溶解有机碳库的地质演变, 为理解碳循环与气候变化的耦合关系提供新视角。

关键词: 溶解有机碳储库; 气候效应; 定量重建; 参数化方案; 地质演变

中图分类号: P736 文献标识码: A DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2025031001

Research progress on climatic effects of marine dissolved organic carbon pool and its quantitative reconstruction

LIU Shuwei¹, TIAN Jun¹, LI Xiaolin², DU Jinlong¹

1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China
2. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361100, China

Abstract: The marine dissolved organic carbon (DOC) reservoir is one of the most important parts of the Earth's carbon cycle. Its vast storage capacity and slow turnover rate make it a key buffering system for regulating global climate. The climatic effects of the DOC reservoir over long timescales are primarily reflected in anomalies recorded in marine carbon isotopes. The development of box models has enabled multi-scale coupled simulations of DOC production, transport, and degradation processes. However, ideal parameterization schemes, such as bacterial degradation efficiency and photodegradation efficiency, can still be optimized through in situ observations and culture experiments to achieve more realistic simulation results. Research on the climatic effects and geological evolution of the DOC reservoir remains quantitatively underdeveloped. Future studies shall focus on specific environmental parameters, such as the apparent degradation coefficient of DOC, to enhance the accuracy and confidence of simulations and facilitate the reconstruction of the geological evolution of the DOC reservoir over long timescales, offering new perspectives for understanding the relationship between carbon cycle and climate change.

Key words: DOC reservoir; climatic effects; quantitative reconstruction; parameterization scheme; geological evolution

地球碳循环在地球生命的演化进程中扮演着恒温器的作用, 让地表温度在合适的范围之内波动, 使地球成为一个宜居星球, 地球碳循环总体上与气候变化紧密关联, 如新生代的大气 CO₂ 浓度变

化在长期趋势上就与地表温度保持一致^[1], 晚更新世大气 CO₂ 浓度更是与大气温度和海水表层温度保持一致^[2-3]。在现代地表系统中, 陆地碳库约 2 100 Pg (1 Pg= 10¹⁵ g), 大气碳库约 600 Pg, 上层海洋碳库约

资助项目: 国家自然科学基金基础科学中心项目“海洋碳汇与生物地球化学过程研究”(42188102); 国家重点研发计划项目“新近纪晚期印太暖池区海道闭合与高纬冰盖演变的耦合机制研究”(2023YFF0803900); 国家自然科学基金重点项目“探索晚新生代太平洋中深层经向翻转流与气候演变冰期旋回的关系”(42030403); 海洋负排放 (ONCE) 国际大科学计划

作者简介: 刘舒薇(2000—), 女, 硕士研究生, 海洋科学专业, E-mail: 1487238496@qq.com

通讯作者: 田军(1974—), 男, 博士, 教授, 主要从事海洋地质、古海洋学研究, E-mail: tianjun@tongji.edu.cn

收稿日期: 2025-03-10; 改回日期: 2025-04-17. 张现荣编辑

700 Pg, 深部海洋碳库约 38 000 Pg^[4], 约 94% 的碳储存在海洋碳库中。

作为地球上最大的活性碳库, 海洋在全球碳循环中扮演重要角色, 在应对全球气候变化中发挥着重要作用。海洋中的碳以多种形式存在, 按化学形态可分为颗粒有机碳 (particulate organic carbon, POC) 溶解有机碳 (dissolved organic carbon, DOC)、颗粒无机碳 (particulate inorganic carbon, PIC)、溶解无机碳 (dissolved inorganic carbon, DIC)^[5]。其中溶解有机碳是最大的还原性碳库, 储量仅次于溶解无机碳库 (约 38 000 Pg C)。传统认识中的海洋储碳机制主要包括“溶解度泵”、“碳酸盐泵”和“生物泵”, 近十年来由中国科学家主导提出的“微型生物碳泵” (MCP), 也被认为是一种重要的海洋储碳机制, 即通过微生物主导的“微生物泵”, 海洋有机碳被转化为难以被降解的惰性溶解有机碳 (RDOC) 并长期储存在深海中^[6]。海洋中碳泵强度和效率由生物地球化学和物理过程共同控制, 与气候变化密切相关。

在地质时间尺度上, 利用大气 CO₂ 浓度、海表温度、海洋 pH 值等环境参数的重建记录研究古海洋碳循环, 可以为我们揭示气候演变的驱动机制打开一扇新的窗口。南极冰芯气泡保存了古大气的气体组成特征, 能提供大约 8 个冰期-间冰期旋回、约八十万年以来的大气 pCO₂ 记录^[2, 7-9], 而更老的记录则必须依靠替代性“指标”, 比如深海沉积物长链烯酮的碳稳定同位素 ¹³C 或浮游有孔虫钙质壳体的硼同位素 ¹¹B^[1], 但重建的精度远低于冰芯记录。

深海沉积物的碳稳定同位素 (^{δ¹³C}, 见公式 1) 可以用来定性或半定量指示海洋碳储库的变化, 式中

¹³C/¹²C 为物质中稳定碳同位素相对量的比值, 标准品为美国南卡罗莱纳州白垩系 Pee Dee 组拟箭石化石, 它的 ^{δ¹³C} 为 0。^{δ¹³C} 值为 -25‰ 时表示样品中的 ¹³C/¹²C 比标准中的低 2.5%。陆地和海洋之间约 330~694 Pg C 的交换可造成海洋 ^{δ¹³C} 变化约 0.31‰^[10]。

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{sample}} - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{standard}}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (1)$$

地球上不同的碳储库具有不同储量和 ^{δ¹³C} 值 (图 1)^[11], 因此碳在陆地、海洋、大气的迁移转化过程中, 不仅会改变不同储库中的碳总量, 还可能改变其 ^{δ¹³C} 值。这意味着即使我们无法直接分别重建两个时间点的碳储库变化, 也可以通过对某一储库的重复采样, 通过质量平衡计算推断出另一储库的碳量变化。

海洋碳循环的地质演变通常使用底栖和浮游有孔虫钙质方解石壳体的碳稳定同位素 (^{δ¹³C}) 示踪, 通常用钙质有孔虫壳体的碳同位素值代表有孔虫生命周期中周围海水的 ^{δ¹³C}^[12]。在冰期 (图 2A), 富含 ¹²C 的有机碳从陆地转移至海洋并转化为无机碳, 使记录中的 ^{δ¹³C} 值偏负。间冰期则进行相反运输过程 (图 2B), 温度升高, 负碳返回陆地, 海洋中的 ^{δ¹³C} 值增大。深海沉积记录中氧碳稳定同位素的周期性变化在过往的研究中往往用气候变化的冰期-间冰期旋回来解释, 但近些年的研究发现, 陆地和大气向海洋输入的 ¹²C 在某些时期无法满足冰期海洋 ^{δ¹³C} 的负偏程度^[10, 13]。当外部因素无法解释碳同位素的记录时, 有必要考虑海洋内部过程对海洋 ^{δ¹³C} 值的影响。冰期-间冰期海洋 ^{δ¹³C} 值的变化可以通过质量守恒进行计算, 以 20 ka 前的末次

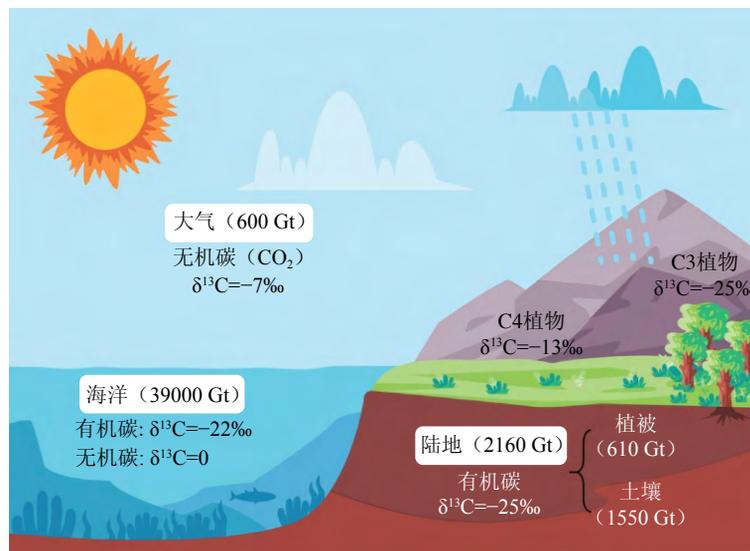
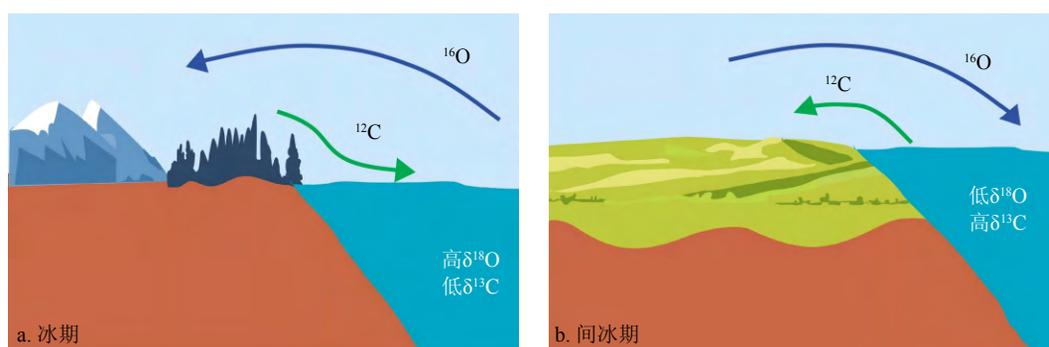


图 1 碳储库储量及 ^{δ¹³C} 平均值^[11]

Fig.1 Carbon storage capacity and the average value of ^{δ¹³C}^[11]

图 2 ^{12}C 和 ^{16}O 在冰期-间冰期的海陆转换^[11]Fig.2 Glacial transfers of ^{12}C and ^{16}O ^[11]

冰盛期 (Last Glacial Maximum, LGM) 为例, 北美和欧亚大陆大片地区的冰盖扩张, 全球植被覆盖面积减少, 陆地碳储量减少, 孢粉数据显示 LGM 时期相较于间冰期, 全球陆地碳储量约减少 15%~30%^[14], 在只考虑陆地和海洋之间碳交换的前提下, 假定陆地向海洋输入 25% 的碳 ($2160 \text{ Pg} \times 25\% = 540 \text{ Pg}$), 利用质量守恒公式可粗略计算出冰期海洋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (x) 为 -0.35‰ 。

结合各种不确定因素, $\delta^{13}\text{C}$ 值的范围大约为 $-0.21\text{‰} \sim -0.42\text{‰}$; 但在深海沉积记录中, 海洋 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏在很多时段超过了陆地向海洋转移的 ^{12}C 所能造成的负偏, 如 1 Ma 左右, $\delta^{13}\text{C}$ 接近 -1‰ , 推测应有其他海洋过程加入, 比如是否海洋内部的有机碳库变化会影响海水 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$? 有机碳库的 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 -22‰ , 理论上, 有机碳储库可以通过释放 ^{12}C 影响海水 $\delta^{13}\text{C}$, 进而参与海洋碳循环并对全球气候造成影响^[15]。

海洋有机碳超过 95% 为溶解有机碳 (DOC)。作为一种重要的储碳机制, 海洋 DOC 碳库受到越来越多的关注^[16-20]。溶解有机碳是一类高度复杂的有机分子集合, 现有的化学分析技术和光谱技术难以全面表征其元素组成和结构特征^[21]; 同时, 惰性溶解有机碳在海洋中的停留时间可以达到约 16 ka^[22], 复杂且稳定的组分使研究者很难通过实验或持续观测揭示 DOC 在海洋中的变化过程。考虑到海洋中溶解有机质复杂的生产过程, 有学者从降解机制入手对 DOC 储库进行研究, 在海洋中, 光降解和生物/微生物降解是碳矿化的重要途径, 这两个过程在溶解有机质 (DOM) 的分解过程中相互耦合^[23], 但目前开展的 DOC 储库研究均缺乏连续时间上的定量约束。利用数值模拟手段揭示长时间尺度上 DOC 储库气候效应的定量研究仍然匮乏, 而且模型参数缺乏考证或考虑不全面。因此, 利用古海洋学替代性指标揭示 DOC 储库的地质演变^[24-25] 将有利

于准确认识海洋碳循环与气候演变的相互关系。

1 现代海洋溶解有机碳的分类和全球分布

1.1 溶解有机碳的分类

溶解有机物是地球上最大的可交换有机储库之一。它的操作定义为可以通过孔径为 $0.7 \mu\text{m}$ 的玻璃纤维过滤器的有机质^[26]。作为海洋溶解有机物的主要成分, 全球海洋 DOC 的碳含量大约为 $662 \pm 32 \text{ Pg C}$ ($1 \text{ Pg C} = 1 \times 10^{15} \text{ g C}$), 是海洋中颗粒有机碳储量的二十倍左右^[27], 是海洋中最大的生物活性碳库之一, 与大气的碳储量在同一数量级^[28-29]。DOC 在海洋中的年龄与其分解速率呈负相关, 在海洋中停留越久的 DOC 降解速率越低, 难以分解的 DOC 大部分储存在深海中。表层海洋中, DOC 以高达 $28 \text{ Pg C} \cdot \text{a}^{-1}$ 的速率产生^[30], 其中大部分是容易被生物利用的, 并在数小时至数天内通过呼吸作用转化为 CO_2 以支持微生物循环。由于其寿命短, 这种高度不稳定的 DOC 几乎是不可观测; 在海洋系统中, 95% 以上的 DOC 都不具备这样的生物可利用性, 无法快速再矿化, 并在整个海洋中积累^[31]。

Hansell 等^[30] 根据 DOC 在海洋中的停留时间, 将其在广义上分为 4 大类: 不稳定溶解有机碳 (labile DOC)、半不稳定溶解有机碳 (semi-labile DOC)、半惰性溶解有机碳 (semi-refractory DOC)、惰性溶解有机碳 (refractory DOC), 其表观年龄 (或停留时间) 从几个月到数万年不等。

1.2 溶解有机碳的全球分布

自 20 世纪 80 年代末以来, 针对开放大洋中溶解有机碳的研究越来越受到重视。早期测定 DOC 浓度的仪器分析精度普遍较低, 但经过测量技术的

进步和标准物质的优化, DOC 的检测质量不断提高, 多年的积累已经形成现今分辨率较高的 DOC 数据库。我们采集了 NCEI (National Centers for Environmental Information from <https://www.ncei.noaa.gov/data/oceans/ncei/ocads/metadata/0227166.html>) 数据库中自 1994 年 1 月 1 日至 2021 年 5 月 29 日的全球海洋 DOM 数据 (其中 DOC 数据共计 99 829 条), 筛选 200 m 以浅以及 3 000 m 以深的 DOC 浓度数据, 做出全球表层海水和深层海水的 DOC 平面分布图 (图 3)。其中表层站位优先选取 0~50 m 真光层的数据, 没有则选取 50~200 m 混合层的数据, 并结合温盐剖面, 排除受上升流或温跃层影响的过渡层; 深层水作图需排除陆坡区受边界流或沉积物

再悬浮干扰的数据。同时选取大西洋、太平洋、印度洋中心的三条经向航段, 结合大洋内其他站位数据, 同深度同纬度处的数据取平均值, 作出垂向剖面图 (图 4), 并根据表 1 所述分类标准对水柱的 DOC 进行分类, 阐述它的分布特征。

1.2.1 大洋溶解有机碳平面分布特征

开阔大洋表层海水中 DOC 浓度高值出现在热带和亚热带地区 ($40^{\circ}\text{N}\sim 40^{\circ}\text{S}$, 图 3), 浓度范围约为 $70\sim 80\ \mu\text{mol}/\text{kg}$, 在该地区上层水体垂直分层明显, 生物泵效率较低, 有利于溶解有机碳的积累。与之对应的 DOC 浓度低值出现在亚极地和环南大洋地区 ($> 50^{\circ}$), 浓度范围约为 $40\sim 50\ \mu\text{mol}/\text{kg}$, 低温和光照的缺乏造成上层水体分层不显著, 低 DOC 浓

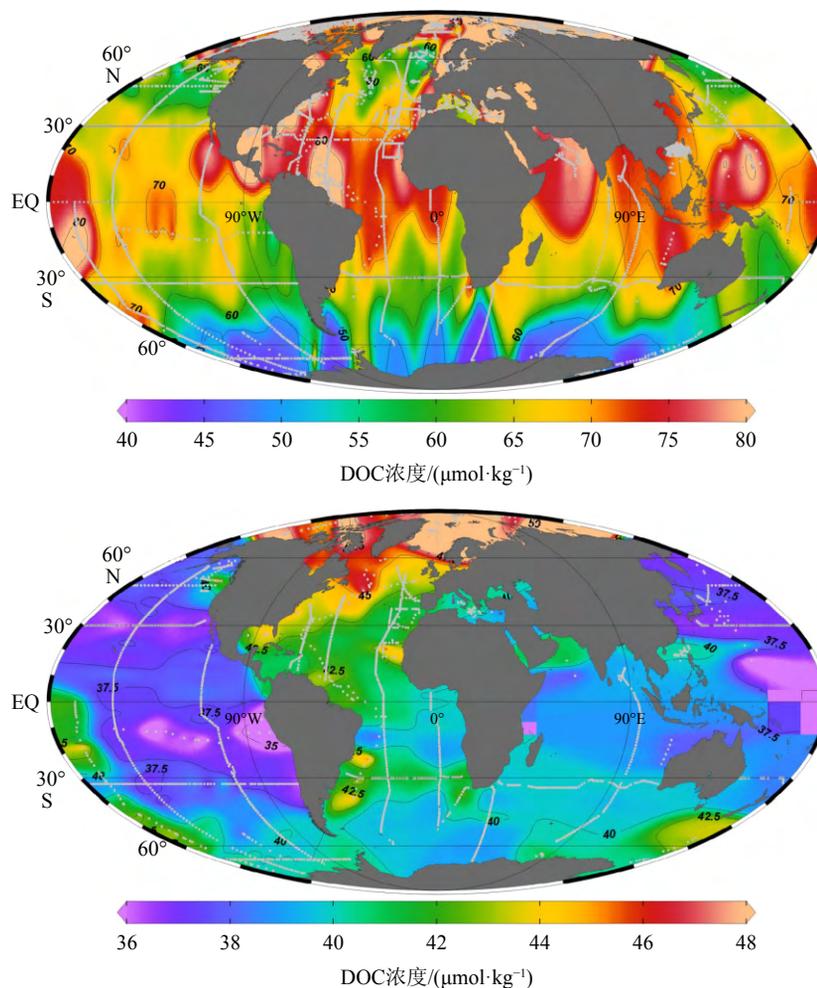


图 3 全球溶解有机碳平面分布图

上图: 表层水; 下图: 深层水。

数据来自 NCEI (National Centers for Environmental Information, <https://www.ncei.noaa.gov/data/oceans/ncei/ocads/metadata/0227166.html>); 筛选 200 m 以浅以及 3 000 m 以深的 DOC 浓度数据, 使用 Ocean Data View 作图 (Schlitzer, Reiner, Ocean Data View, <https://odv.awi.de>, 2025)。

Fig.3 Planar distribution of global DOC

Above: surface water, bottom: deep water. Data are from NCEI (National Centers for Environmental Information, <https://www.ncei.noaa.gov/data/oceans/ncei/ocads/metadata/0227166.html>), from which the DOC concentration data from depths shallower than 200 m and deeper than 3 000 m were selected and drawn using Ocean Data View (Schlitzer, Reiner, Ocean Data View, <https://odv.awi.de>, 2025).

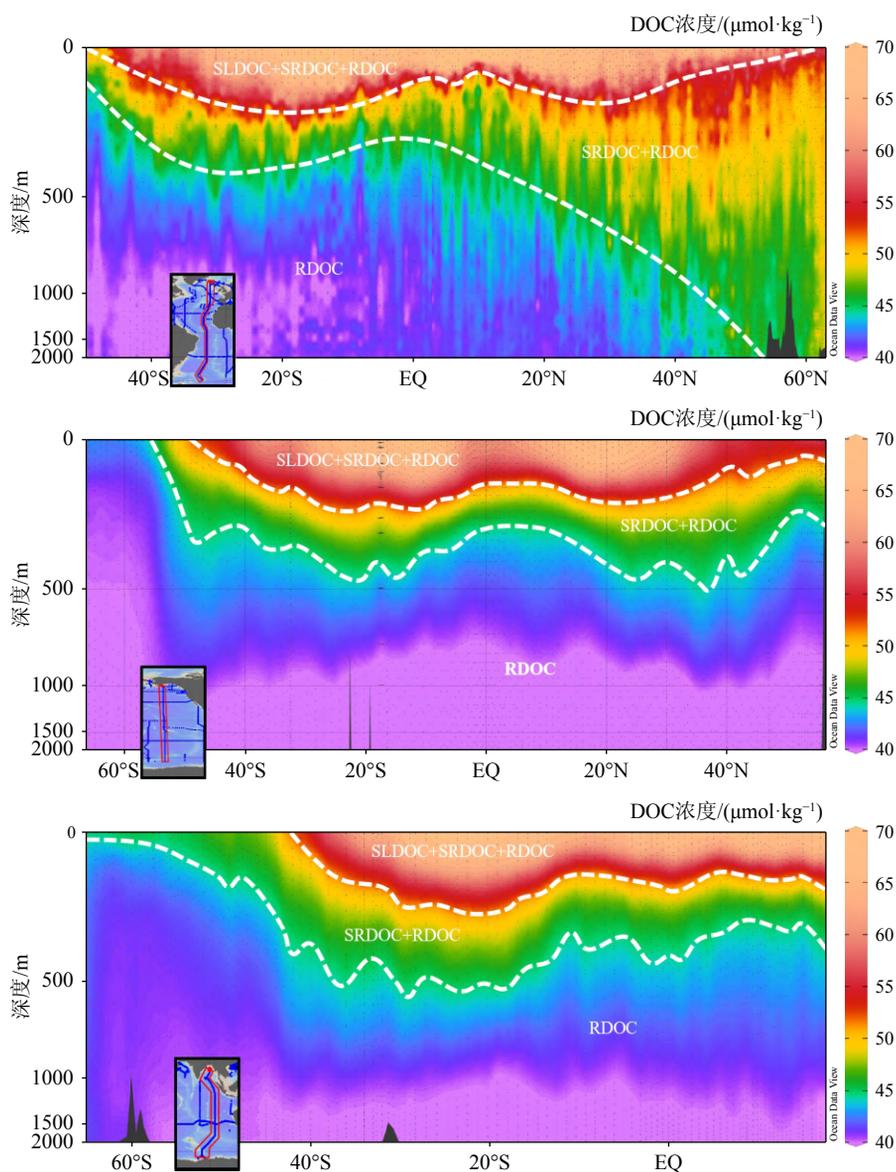


图 4 经向大西洋(上图)、太平洋(中间)和印度洋(下图) DOC 浓度垂向断面图

数据来自 NCEI(<https://www.ncei.noaa.gov/data/oceans/ncei/ocads/metadata/0227166.html>), 筛选大洋中心经向航段 DOC 浓度数据, 使用 OceanData View 作图 (Schlitzer, Reiner, Ocean Data View, <https://odv.awi.de>, 2025)。

Fig.4 Meridional vertical section plots of DOC concentration in the Atlantic (top), Pacific (middle), and Indian Ocean (bottom)

Data are from NCEI (National Centers for Environmental Information, <https://www.ncei.noaa.gov/data/oceans/ncei/ocads/metadata/0227166.html>) from which the DOC concentration data from meridional transects in the central ocean basins were selected and drawn using Ocean Data View (Schlitzer, Reiner, Ocean Data View, <https://odv.awi.de>, 2025).

度的深部海水易与表层海水混合, 降低了表层海水的 DOC 浓度。而高度分层的北冰洋上层水由于陆源输入大量有机质而具有与亚热带地区较为接近的 DOC 浓度^[32]。海洋深层水的 DOC 浓度平均值明显低于表层水, 且地域差异较小(约 10 $\mu\text{mol}/\text{kg}$), 可知在通过水柱下沉进入深海的过程中, 绝大部分 DOC 被消耗, 保留下来的 RDOC 具有很强的稳定性, 在河流通量大(如北冰洋)的地区可以观测到接近 50 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 的 DOC 浓度, 其余大部分地区的深

海 DOC 浓度为 40 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, 在很多过往的研究中也常用 40 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 代指全球深海的 DOC 浓度。

1.2.2 大洋溶解有机碳垂向分布特征

海洋 DOC 的垂向分布在 3 个大洋中均呈现表层浓度高、但随着深度增加浓度降低并逐渐趋于稳定的特点(图 4)。由于 DOC 在从上至下运输的过程中, 逐渐被海洋环境消耗, 惰性的组分最终沉降至海底并长期保存下来, 所以深海 DOC 的浓度相对保持不变。垂向上, RDOC 大部分分布在深海,

表1 溶解有机碳分类
Table 1 Classification of dissolved organic carbon

DOC类型	停留时间	储量
不稳定溶解有机碳, LDOC	几小时至几天	<200 Tg C
半不稳定溶解有机碳, SLDOC	几周至几个月	~600 Tg C
半惰性溶解有机碳, SRDOC	十年以上	~1400 Tg C
惰性溶解有机碳, RDOC	千年以上	~63000 Tg C

DOC中较不稳定的部分主要局限于中上层水域(约1000 m以上),而RDOC分布在整個水柱中,并在深海中占主导地位。

对于太平洋和印度洋,500 m以深海水中的DOC基本都为RDOC,而在大西洋20°N以北,较深的海水中也存在SRDOC。在三大洋的赤道两侧,均存在浓度大于60 μmol/kg的活性DOC水柱深度最大的现象,亚热带环流中累积SLDOC通过Ekman辐合带向各大洋盆输出,海洋中的Ekman层是由风驱动的摩擦层,是海洋上层受摩擦(涡流粘度)和科里奥利加速度影响的物理过程,可以输送富含DOC的水体下移至几百米深处^[22],其中环流中心富含DOC的水柱更深,造成三个大洋中均出现中低纬度涡旋DOC积累的现象。同时,深海中的RDOC随经向翻转环流流向逐渐消耗,从图4a可知,伴随北大西洋深层水(North Atlantic Deep Water, NADW)的形成,深层水团中的DOC浓度随着环流方向逐渐减小,在南极底层水(Antarctic Bottom Water, AABW)中可以观测到DOC的明显损耗。

2 海洋溶解有机碳储库的数值模拟研究方法——关键参数

数值模拟是当前开展海洋溶解有机碳储库定量研究的主要手段。由于温度是直接影响海洋溶解有机碳储量变化的环境因子,因此是重点考虑的物理参数,在诸多古海洋学指标中,精度最高、时间跨度最长、最连续的指标也是古温度。

温度对生物化学反应速率的影响可以用阿伦尼乌斯定律(Arrhenius Law)表示^[33]:如果将DOC的降解视为一个简单的化学反应过程,设反应所需的最低能量为活化能 E_a ,物质反应的温度敏感程度与反应温度有关,定量关系如公式(2)所示:

$$k_c = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad (2)$$

其中, k_c 为反应的温度敏感系数(yr^{-1}), A 为活化能不存在时的理论温度敏感系数(yr^{-1}), E_a 为反应所

需的活化能(J/mol), R 为通用气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为开尔文温度(K)。

大多数DOC降解研究都是基于Berner(1964)^[34]开发的一次方程,Lonberg等在此基础上使用指数衰减函数拟合DOC的降解,如公式(3)所示:

$$\text{DOC}(t) = b_1 \cdot e^{-k_c \cdot t} + b_2 \quad (3)$$

其中,DOC(t)为 t 时刻的DOC浓度, k_c 为温度敏感系数, b_1 为DOC碳库中的可降解部分, b_2 为DOC库中的惰性部分。

由上述公式可知,温度升高会促进DOC的降解。近年来有研究从温度变化入手,采用数值模拟手段定量估算温度升高时整个海洋的溶解有机碳储库变化。比如Lonberg等^[35]利用DOC循环模型发现,在全球海洋平均升温1°C时,SLDOC+SRDOC储层将减少 $7 \pm 1 \text{ Pg C}$ (约15%)。

除了温度之外,光降解也是海洋溶解有机碳数值模拟工作中的关键参数。太阳光不仅可以通过紫外线直接将有机碳降解为无机碳,还可以将大分子的有机物降解为生物更好利用的小分子有机质。但一般认为^[36],光降解只能在表层海水中对溶解有机碳库造成影响,因为真光层以下的海水无法收到紫外线照射。但在大洋环流作用下,海洋底层水会上涌至表层,因此,理论上太阳辐射量的改变在长时间尺度上也会影响海洋溶解有机碳储库的规模。

除了温度和光降解会影响海洋DOC的浓度变化,海水的酸碱度也会影响海洋DOC的浓度变化。研究表明,海洋酸化使浮游植物的固碳作用增强,DOC在表层水积累^[37-39]。但对DOC微生物降解的实验测量结果显示,随着海水中二氧化碳浓度的升高,降解的碳主要用于呼吸作用,而不是生物质生产^[40],进而减少海洋中的溶解有机碳储量。综上所述,由于DOC的产生和降解过程都随着海洋酸化而增强,因此很难确定酸碱度变化对整个海洋中溶解有机碳储库的影响。

此外,氧气是DOC降解过程中的主要电子受

体, 海水中溶氧的变化会直接对 DOC 的降解过程产生影响。缺氧和低氧环境下, DOC 降解的电子受体可能转变为硝酸盐和硫酸盐^[41], 导致有机质 (organic material, OM) 降解变慢, 进而导致海洋中 DOC 的积累。尽管先前的研究已经表明 O₂ 在控制 OM 循环中的作用, 但显然缺乏以 DOC 为重点的研究。由于沿海水域和公海的脱氧控制不同, 进一步的研究应确定这种差异如何影响 DOC 通量。

3 海洋溶解有机碳储库的气候效应

海洋溶解有机碳储库中超过 95% 的 DOC 是惰性的, RDOC 在海洋中的表观年龄相较于大洋环流周期而言非常老。由于 RDOC 周转缓慢, 在短时间尺度的研究中, 海洋溶解有机碳储库在全球碳循环中的作用过去被认为是有限的^[42]。但在最新的研究中, 越来越多的证据显示, 溶解有机碳储库在长时间尺度上会产生较明显的变化, 并在一定程度上调控海洋碳循环的地质演变, 进而对气候变化产生影响。

3.1 溶解有机碳库与碳同位素负偏

新元古代时期 (10 亿年~5.43 亿年前), 全球范围内碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 呈现大幅度变化, 发生了地质历史上最显著的沉积碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏事件, 持续时间近十个百万年 (575~565 Ma, 图 5), $\delta^{13}\text{C}$ 负偏超过 15‰^[43]。针对该 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏事件的机制及其环境效应, 学者们提出了两类假说。第一类假说将该事件归因于一次全球范围内的古海洋事件, 是地球独特的碳循环过程; 第二类假说被认可程度较高, 认为古海洋中大量不同种类的有机质被氧化释放出大量富含 ¹²C 的溶解无机碳, 导致了古海洋中 $\delta^{13}\text{C}$ 值负偏, 这些有机质包括陆地老碳^[44]、海洋富烃流体^[45] 和大规模的溶解有机碳^[16]。

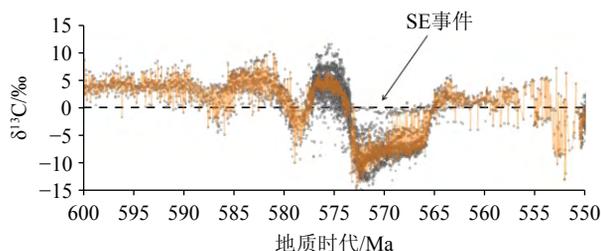


图 5 埃迪卡拉纪沉积碳酸盐碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 组成
 $\delta^{13}\text{C}$ 记录来自 Yang 等^[55]。

Fig.5 $\delta^{13}\text{C}$ record of Ediacaran sedimentary carbonates
Data is from Yang et al^[55].

在古新世-始新世极热事件 (Paleocene-Eocene Thermal Maximum, PETM) 期间, Sexton 等^[46] 分析底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 记录, 发现在整个始新世早期, 6 次短暂变暖事件都伴随着有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 的负偏。有学者将 PETM 时期海洋碳储库的大幅变动归因于海洋沉积物中天然气水合物的泄露, 其中富含的甲烷释放导致海水 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏^[47-48]。但根据质量守恒定律, 用来平衡大洋 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏的海洋沉积层中甲烷水合物 ($\delta^{13}\text{C}=-60\%$) 的体量只能带来约 650 Gt 的碳转移, 不足以造成 PETM 时期海洋 2~4 °C 的变暖, 特别是 PETM 事件中深海 6~7 °C 的升温, 需要 3000~6000 Gt 的碳释放^[49-50]。但是, 有机碳库的 $\delta^{13}\text{C}$ ($\text{C}_{\text{org}}=-25\%$) 在满足 PETM 时期大洋 $\delta^{13}\text{C}$ 相同幅度负偏的情况下, 可以允许更大储量的碳释放, 因此用有机碳储库来解释 PETM 时期大洋 $\delta^{13}\text{C}$ 的负偏似乎更为合理^[46,51]。尽管如此, 利用有机碳库解释 PETM 的大洋 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏仍然存在缺陷, 例如对现代海洋 DOC 储库的估值约为 662 Pg C, 比根据质量守恒定律计算出的造成 PETM 时期 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏需要释放的有机碳量 (约 1 600 Pg C) 要小很多。一种解释是, 在始新世的缺氧条件下, 海洋 DOC 储库扩大, 推动了足量的轻碳释放^[52-53], 且在具有缺氧环境的黑海深部 (>2 000 m), 观测到 DOC 浓度是全球深海水的 2.5 倍, 理论上也能满足 PETM 事件中深海的碳转移^[54]。虽然具有理论可能, 但目前关于始新世时期 DOC 储库的定量变化仍不明确, DOC 释放在始新世高温事件中的贡献仅仅停留在概念层面。

3.2 “40 万年偏心率难题”和溶解有机碳假说

3.2.1 溶解有机碳假说

“米兰科维奇理论”是迄今揭示气候变化冰期旋回规律最好的理论, 其核心思想可表述为一句话——“北纬 65 度夏季太阳辐射量的周期性变化控制地表气候的冰期旋回”。如果夏季的太阳辐射足够低, 冬季降下的积雪才得以累积成冰最后形成冰川^[56]。该理论强调地球轨道参数偏心率、斜率和岁差对北半球高纬太阳辐射的调控作用, 对解释新生代轨道尺度 (万年) 上的气候变化周期具有独特的优势。斜率和岁差是影响太阳辐射的主要轨道周期, 分布具有 40 ka 和 20 ka 的周期, 在海相和陆相的古气候记录中也对应存在连续稳定的 40 ka 和 20 ka 的强周期。偏心率具有典型的 100 ka 和 405 ka 周期, 其中 405 ka 周期是偏心率振幅变化的独特周期, 其形成来自太阳系中木星和金星近日点进动频

率的影响,由于木星的质量相对其他行星实在太,因此偏心率变化中的 405 ka 周期一直非常稳定,但偏心率对太阳辐射的贡献小于 1%,导致太阳辐射变化中的 405 ka 周期异常微弱,无法在一个线性的气候系统中产生以偏心率作为主导的周期性变化。早期受深海岩芯长度的限制,学术界发现晚更新世气候变化由 100 ka 偏心率周期主导,提出了 100 ka 周期难题,随着国际大洋钻探计划成功获得整个新生代的深海沉积记录^[57],发现水循环和碳循环中最连续稳定、最显著的周期是 405 ka 长偏心率周期。近二十年来的研究发现,水文循环和碳循环中的 405 ka 偏心率长周期是新生代、中生代、古生代乃至前寒武纪地质记录的主导周期^[58],这一发现是对米兰科维奇理论的巨大挑战。

国内学者发现,海洋中的 POC(颗粒有机碳)/DOC(溶解有机碳)比值主要依赖于营养盐,营养盐输入的增强在寡营养海洋中可促进营养激发态,增加海水中 POC/DOC 比值进而降低海水 $\delta^{13}\text{C}$ 值,而海洋碳储库的 405 ka 偏心率周期可能源于全球季风的变化,并可能在制造这样的营养激发态中发挥重要作用,并据此提出了“溶解有机碳假说”^[20]。该假说指出,在 405 ka 偏心率最大值时,低纬地区夏季辐射量最大,区域和全球的季节性增强,全球季风加强、降水增加,陆上化学风化作用增强,导致大洋中营养盐的输入增多,激发了大型真核浮游植物的生长,提高大洋的表层生产力,导致 POC/DOC 比值升高并降低海水的 ^{13}C ,这一过程是造成海洋碳循环 405 ka 周期的主要原因。CENOGRID 气候曲线的研究团队认可这一观点^[57],认为低纬过程比如季风系统是放大太阳辐射中微弱的 405 ka 周期信号的关键地内过程,国际大洋钻探 IODP2035 科学计划更是将探索全球季风演变的 405 ka 长周期的形成机制列为下阶段大洋科学钻探的关键科学目标。进一步研究发现,在 1.6 Ma 以前,气候记录和大洋 ^{13}C 响应 405 ka 偏心率周期的轨道驱动,1.6 Ma 之后,轨道变化对大洋碳储库的驱动作用被与冰盖相关的海洋过程所抑制,405 ka 周期拉长到 500 ka,但与低纬季风过程紧密关联的大洋碳储库变化始终领先冰盖变化。这些发现都是米兰科维奇理论的难题。

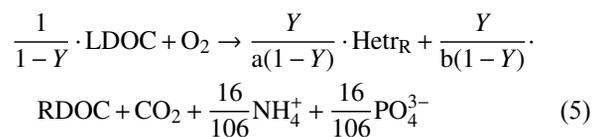
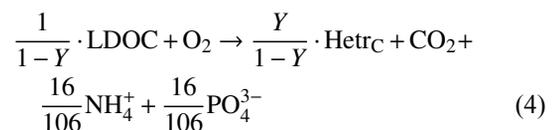
如果以晚第四纪锯齿状的大洋有孔虫 ^{18}O 曲线呈现出来的 100 ka 周期作为典型的冰期旋回,那么放眼整个新生代,大洋 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 以及低纬季风变化表现出来的超强 405 ka 偏心率周期就是典型的跨冰期旋回,由于偏心率对任何形式的太阳辐射贡

献都很微弱,这种跨冰期旋回的驱动机制就一定超越了传统的米兰科维奇理论,如果从新生代回看到中生代、古生代乃至前寒武纪,405 ka 偏心率周期是各种沉积记录的稳定节率,可作为地质演变的天文计时器,受其影响,气候的演变机制自然不同于我们长期以来局限于第四纪的认识^[58]。

3.2.2 溶解有机碳假说的初步验证

如前所述,溶解有机碳假说的核心是探讨更新世大洋 $\delta^{13}\text{C}$ 中显著的 400~500 ka 周期的形成机制。前人研究将 $\delta^{13}\text{C}$ 的这一长周期变化归因于陆源风化、海洋初级生产力、沉降雨比率等因素的变化^[20,59],后期海洋微生物碳泵概念的提出^[60],为解释这一现象提供了新的视角。

为了验证溶解有机碳假说,提出这一假说的团队,利用 Romaniello 等^[61]开发的高分辨率 1-D 中等复杂程度的箱式模型(ICBM),开展了初步的验证工作^[19]。该模式将全球海洋划分为高纬对流区、分层环流区和上升流区三个区域。该模型能够模拟的变量包括颗粒有机物(POMs)、溶解态示踪剂(包括磷酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐等)、LDOC、SLDOC 以及 5 个微生物功能群。本研究的修改是在原模型的基础上增加了碱度、RDOC 和 ^{13}C 组分。该模式中的 RDOC 从生产和消除两个方向进行约束。在 RDOC 的生产部分,将异养菌群分为传统菌群 Het_C 和生成 RDOC 的特殊菌群 Het_R 。二者均靠吸收海洋中的 LDOC 生存,如公式(5)和(6)所示:



其中, Y 为两种细菌的生长速率,氨盐和磷酸盐的系数满足 Redfield 比值^[62];式(6)中, $a=8$, $b=\frac{8}{7}$,这两个常数的设定基于当碳源耗尽时,能量被用来维持细胞的完整性而不是生长,细胞结构主动改变进而产生 RDOC^[63]。两种细菌的生长速率是 LDOC、 O_2 和 POC 浓度等环境因子的函数,用 Monod 方程表示:

$$\frac{\partial \text{Het}_\text{C}}{\partial t} = \text{Het}_\text{C} \cdot \mu_\text{C} \cdot \frac{\text{LDOC}}{K_\text{CL} + \text{LDOC}} \cdot \frac{\text{O}_2}{K_\text{O} + \text{O}_2} \cdot \frac{\text{TPP}}{\text{TPP} + \phi} \quad (6)$$

$$\frac{\partial \text{Het}_\text{R}}{\partial t} = \text{Het}_\text{R} \cdot \mu_\text{R} \cdot \frac{\text{LDOC}}{K_\text{RL} + \text{LDOC}} \cdot \frac{\text{O}_2}{K_\text{O} + \text{O}_2} \quad (7)$$

μ_C 和 μ_R 分别为常规菌群和产生 RDOC 的特殊菌群的
最大生长速率; K_{CL} , K_O 和 K_{RL} 为半饱和系数;
TPP 表示初级生产总量; ϕ 是归一化项, 可调谐以产
生合理的 RDOC 浓度, 数值为 $70 \text{ g C m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 。

而在 RDOC 的消除部分, 模式做了较为简单的
处理, 依据先前研究对不同类型溶解有机碳表观降
解时间的分类^[29], 将 RDOC 的表观降解时间设定为
16 ka。

在这一模型的基础上, 马文涛等^[19]模拟了
2 Ma 以来海水 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化。通过添加微生物环, 将
碳循环分成快循环和慢循环两个环路。营养盐和
生产力水平控制了碳循环的主要通路。模拟结果
显示风化加强, 营养盐输入增加会导致惰性溶解有
机碳 (RDOC) 浓度减小, 海水无机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 变轻, 生物
泵起更大作用; 而营养盐输入减弱时, RDOC 浓度
增加, $\delta^{13}\text{C}$ 变重, 微型生物碳泵起更大作用。0~2 Ma
地质时间段的模拟结果也显示 40~50 万年周期变
化受控于风化指标变化, 模拟的 $\delta^{13}\text{C}$ 相位和振幅都
与地质记录一致 (图 6), 模拟结果可以支持“溶解有
机碳”假说。该模拟结果表明, 细菌主导的 LDOC
向 RDOC 转换机制可能放大风化过程中的 40 万年
周期信号, 但论证过程回避了有关 RDOC 储库定量
重建的问题, 尤其是 RDOC 碳库如何响应辐射中微
量的偏心率信号? 在上述模拟工作中, 用四个公式
约束了细菌主导的 RDOC 生产过程, 但关于其降解
过程, 直接设定 RDOC 储库的表观降解时间为
16 ka。由于惰性溶解有机碳具有稳定性, 目前很难
采用实验手段复制其在深海中的降解过程, Hansell
等^[30]对 DOC 的分类和年龄划分也是基于模
拟手段, 缺乏现代观测与实验室手段。

溶解有机碳旨在揭示大洋碳循环长偏心率周
期的形成机制, 目前对大洋溶解有机碳储库定量研
究的缺失和定量手段的匮乏, 是进一步阐释其在长
时间尺度碳循环中贡献的最大阻力, 同时也有望成
为未来的研究热点。

4 海洋溶解有机碳地质储库的定量重建

尝试去定量某一时期的海洋溶解有机碳库, 需
要把海洋溶解有机碳库看作一个整体, 并分别从源
和汇两个方向去约束 (图 7)。

在海洋系统中, 溶解有机碳的主要来源大致可
以分为原生和外来两种, 其中原生的 DOC 大部分
来自于浮游植物在上层海水中的光合作用, 外来的
DOC 则分别由陆地系统和大气系统输送。细菌通

常被视为 DOC 的消费者, 但也有研究表明, 在细胞
分裂和病毒裂解的过程中也会有 DOC 产生^[66-67]。
而 DOC 的降解过程由上至下分别为上层水体中紫
外线对于 DOC 的光降解, 中层水体中的微生物降
解和非生物絮凝, 和底层热液喷口处存在的少量溶
解有机碳矿化。其中光化学反应和微生物降解主
导了海洋溶解有机碳的降解过程^[68]。

尽管海洋溶解有机碳存在上述多种过程的约
束, 但每个约束过程的定量重建却非常困难, 关于
海洋 DOC 储库规模发生剧烈变化这一基本前提,
尚未在定量化和机理性框架下得到明确评估^[70-71]。
最新研究中溶解有机碳储库定量重建的初步研究
结果出现了截然不同的两种观点。

Fakhraee 等^[70]基于海洋生物泵建立了海洋 DOC
的箱式模型用于捕捉海洋环流变化对 DOC 循环的
影响, 包括 8 个海洋箱 (图 8a): 大陆架、表层海水、
底层海水、深层海水、高纬下沉流、高纬上升流、
上升流斜坡、上升流表层。DOC 通过物理交换在海
洋区域之间运输。通过求解以下微分方程计算每
个海洋箱中 DOC 的浓度:

$$V_i \frac{dC_i}{dt} = F_{\text{Physical}} + F_{\text{Chem}} \quad (8)$$

其中, V_i 是 Box i 的体积, C_i 是 Box i 中溶解有机碳
的浓度, F_{Physical} 对应于所有物理传输通量的总和,
 F_{Chem} 是产生或消耗 DOC 的所有生物和非生物化
学反应的总和。例如, Box 1 中大陆架 DOC 浓度的
变化计算如下:

$$\frac{d\text{DOC}_1}{dt} = F_{\text{POC-DOC}} - F_{\text{DOC-DIC}} - F_{\text{Photo}} + F_{\text{Physical}} \quad (9)$$

其中, $F_{\text{POC-DOC}}$ 、 $F_{\text{DOC-DIC}}$ 、 F_{Photo} 、 F_{Physical} 分别
表示 POC 产生 DOC 的通量、DOC 转化为 DIC 的
通量、DOC 的光降解通量、所有进出盒子的物理传
输通量的总和。DOC 在箱子之间的物理运输速率计
算如下:

$$F_{\text{Physical},i,j} = K_{ij}(C_i - C_j) \quad (10)$$

其中, K_{ij} 表示海洋箱 “ i ” 与其相邻箱 “ j ” 之间的传
输动力学参数, C_i 和 C_j 分别是箱 i 和 j 中 DOC 的
浓度。

在所有情景下, 无论海水中的氧气分压 $p\text{O}_2$ 或
海洋表面生态复杂性增加引起的生物泵结构和效
率的如何变化, 模型中所有海洋区域的溶解有机碳
(DOC) 浓度均远低于 $300 \mu\text{M}$, 且所有区域 DOC 浓
度的最可能区间 (涵盖超过 95% 的结果) 均小于
 $100 \mu\text{M}$, 与现代海洋中的浓度非常接近。所以文章
认为, 整个地球历史上, 海洋 DOC 储层的大小一直

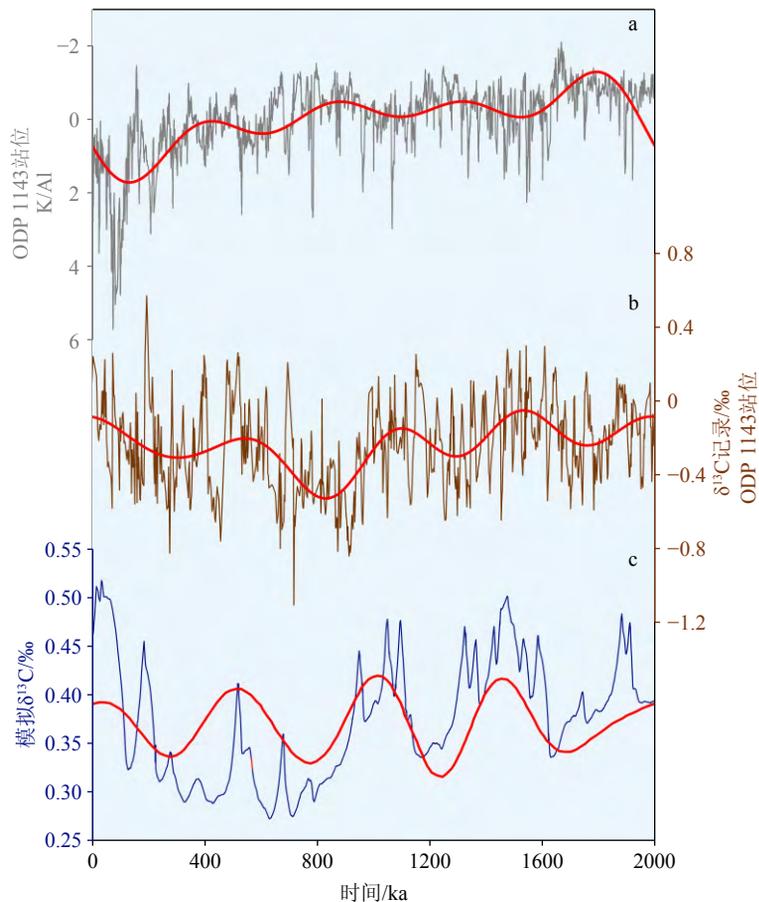


图6 0~2 Ma 大洋 $\delta^{13}\text{C}$ 模拟

a: ODP 1143 站 K/Al XRF 扫描结果^[64], 用于代表陆源风化和营养盐输入; b: ODP 1143 站底栖有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ ^[65]; c: 箱式模型模拟海水 $\delta^{13}\text{C}$ 结果。红色曲线为 40 万年滤波结果。

Fig.6 Modeled oceanic $\delta^{13}\text{C}$ variations for 0~2 Ma

a: Normalized K/Al record of ODP Site 1143^[64], b: detrended benthic foraminifera $\delta^{13}\text{C}$ data from Site 1143^[65], c: modeled global average DIC $\delta^{13}\text{C}$ from 0 to 2 Ma. Red lines are from 400-kyr filtering with 0.001 kyr^{-1} bandwidth.

相对恒定。

而 Gilchrist 等^[72]在针对末次冰盛期 (Last Glacial Maximum, LGM) 海洋 DOC 储库重建的工作中使用了 Minnesota 地球系统生物地球化学模型 (MESMO) 的最新更新版本, 该模型具有三维动态海洋模型、二维能量-水汽平衡大气模型和二维动力与热力学海冰模型。如图 8b 所示, MESMO 3c 模型将净初级生产力 (net primary production, NPP) 依据一个与初级生产、温度和真光层深度相关的颗粒输出比计算公式 $f_{(T,NPP)}$, 直接分配至溶解有机碳 (DOC) 和颗粒有机碳 (POC), 其中, POC 的占比 f_{POM} 用如下公式计算, DOC 占比则为 $1 - f_{\text{POM}}$:

$$f_{\text{POM}} = 3 \cdot (-0.01) \cdot T + 0.0582 \cdot \ln\left(\frac{1000 \cdot \text{NPP}}{Z_{\text{eu}}}\right) + 0.419 + 0.575 \quad (11)$$

其中, T 为海水温度 ($^{\circ}\text{C}$), NPP 为净初级生产力 (mol

$\text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$), Z_{eu} 为真光层深度 (m)。生成的 DOC 以 1000 : 7 的比例进一步分为半不稳定 DOC (SLDOC) 和惰性 DOC (RDOC), RDOC 通过光降解、背景降解和热液喷口作用消解成为无机碳; SLDOC 通过微生物降解消解为无机碳。其中光降解和微生物降解都是和温度相关的函数, 背景降解时间 τ_{bg}^{-1} 设定为 Hansell 模型^[30] 中 DOC 的表观降解时间 16 ka, 热液喷口作用的时间远小于模型的分辨率 0.05 a, 故在模型中可以忽略不计。而初级生产生成的 POC 在海洋内部由上至下不断分裂为 DOC 和较小的 POC, POC 分解为 DOC 的效率与温度和 O_2 利用率有关。模型结果显示, 相对于晚全新世, LGM 时的全球地表温度低 $5.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 全球海水表层温度低 $3.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 海洋 DOC 总碳库低 81 Pg C, 其中 RDOC 的下降幅度比 SLDOC 更大。

这两项研究都采用数值模拟的方法开展地质

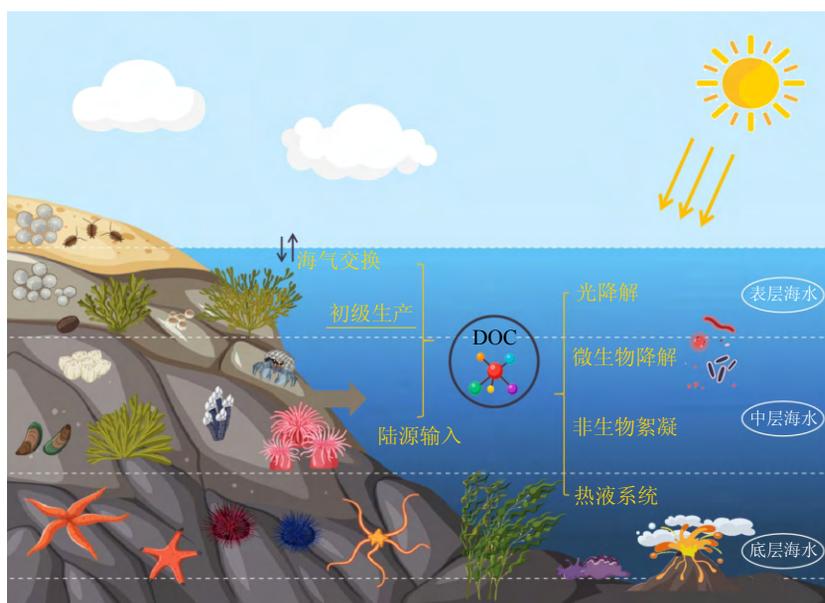


图 7 DOC 的源和汇^[69]

Fig.7 Sinks and sources of DOC^[69]

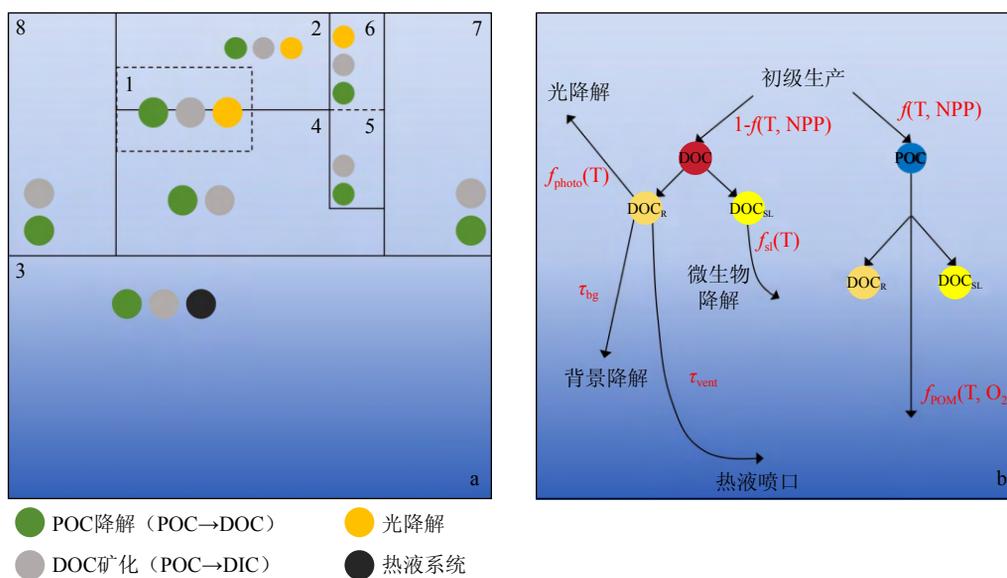


图 8 DOC 定量重建模型示意图

a: DOC 海洋-大气箱式模型示意图^[70], b: MESMO 3c 模型中 DOC 循环示意图^[72]。

Fig.8 Schematic diagram of the DOC quantitative reconstruction model

a: Schematic diagram of the ocean-atmosphere box model for DOC^[70], b: schematic diagram of DOC cycling in the MESMO 3c model^[72]。

历史时期溶解有机碳库的重建工作, 但是却得到完全相反的结论, 究其原因在于: ① 采用的数值模型不同; ② 模型中约束 DOC 浓度的过程不同, 二者的共同点是都考虑了真光层的光降解过程, 但 Gilchrist 的研究中设定光降解只是作用于惰性 DOC 的过程。Fakhraee 使用的箱式模型^[70]的优点是考虑了 DOC 在海洋中的物理传输, 而 Gilchrist 使用的 MESMO 3c 模型^[72]优点是分辨率较高, 且考虑了 DOC 的微生物降解过程; ③ 定量 DOC 变化方程中

的参数不同, 例如在 Fakhraee 等的研究中, 光降解常数为定值 0.5 d^{-1} , 而在 Gilchrist 等的研究中, 光降解时间是和温度相关的函数。两个研究在重建过程中存在的共同问题是都忽略了大气系统和陆地系统对海洋溶解有机碳的影响。

5 总结与展望

海洋溶解有机碳作为海洋系统中生物与微生物

物沟通的桥梁,在海洋乃至全球碳循环中都扮演着重要的角色。但由于绝大部分的溶解有机碳都是惰性的且储存在深海,DOC碳储库很长一段时间都被认为是海洋中的“不变量”,但随着高质量长序列古海洋记录变得越来越丰富,海洋溶解有机碳储库在全球碳循环地质演变中的贡献及其气候效应开始被逐步揭示出来,海洋溶解有机碳储库的变化也被用来揭示大洋碳循环演变,尽管定量研究还远远不够,学术界对于DOC储库在地质历史时期发生了显著变化基本达成一致观点,认为海洋溶解有机碳储库在驱动全球极端生地化扰动中发挥了重要作用。但目前的研究仍存在一个亟待解决的关键问题:溶解有机碳储库大小发生变化的根本诱因尚未在定量理论框架中得到明确评估,在使用数值模拟手段重建DOC碳储库的研究中,研究者只能通过少量且置信度待考证的经验公式约束DOC浓度。对海洋溶解有机碳地质演变的定量研究需要在以下3方面得到改进:

(1)模式中的影响因子考虑不全。DOC的源基本只考虑浮游植物的初级生产过程,而忽略了陆源输出和海气交换过程。DOC的汇只考虑了表层水的光降解,而忽略了大洋翻转导致的深层海水上涌过程。

(2)利用数值模拟还原DOC碳储库的研究缺少参数验证,由于RDOC在海水中的停留时间过长,目前对其降解过程的讨论大多基于理论假设,缺乏实验室数据。现阶段精密仪器的发展已经可以实现痕量级有机碳的准确定量,且实验环境能严格排除盐度干扰、颗粒物吸附等现场干扰因素,所以实验技术有望在海洋DOC储库的重建工作中发挥重要作用。可行性的技术手段有:提高DOC检测的灵敏度,捕捉实验过程里样品中DOC浓度的微小变化;放大环境因素对DOC变化的影响,考虑选择单一变量,在实验室中经过处理放大效应,解决原位海洋中观测到海洋中RDOC的变化的难题;结合三维荧光光谱(EEMs)和傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)等分析技术揭示RDOC的分子组成与功能特征,为碳源解析和生物地球化学过程研究提供基础数据。

(3)目前的数值模拟工作都聚焦于某一特定时期,缺乏连续性,比如Fakhraee等重建了前寒武纪的海洋DOC浓度;Gilchrist等重建了末次冰盛期的海洋DOC碳库;Ma等^[19]则通过溶解有机碳库变化模拟更新世大洋¹³C的400~500 ka周期。这些研究中的模型均是根据某一特定地质历史时期的气候

态进行参数设置,同一套参数和模型并不一定适用于所有情形,这可能是针对海洋溶解有机碳储库是否发生显著变化这一科学问题出现分歧的重要原因,目前尚没有发现单一环境参数能在长时间尺度上反映溶解有机碳库的地质演变。

开展地质历史时期的海洋溶解有机碳储库大小的定量重建并揭示其演变规律,需要同时从源与汇两方面入手,其中温度和辐射量是影响DOC浓度最重要的影响因子,但现阶段的数值模式仍存在很多未考虑到的情形。利用古海洋学方法可以重建海水温度变化的时间序列,并结合天文学重建的太阳辐射变化的时间序列,或可实现连续长时间尺度上对海洋溶解有机碳储库的定量重建。

参考文献 (References)

- [1] Rae J W B, Zhang G Y, Liu X Q, et al. Atmospheric CO₂ over the past 66 million years from marine archives[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2021, 49: 609-641.
- [2] Petit J R, Jouzel J, Raynaud D, et al. Climate and atmospheric history of the past 420, 000 years from the Vostok ice core, Antarctica[J]. *Nature*, 1999, 399(6735): 429-436.
- [3] Jian Z M, Wang Y, Dang H W, et al. Warm pool ocean heat content regulates ocean-continent moisture transport[J]. *Nature*, 2022, 612(7938): 92-99.
- [4] Sigman D M, Boyle E A. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide[J]. *Nature*, 2000, 407(6806): 859-869.
- [5] 王海洋, 王威. 温室气体的“牢笼”: 海洋惰性溶解有机碳库 [J]. *科学中国人*, 2017: 132-134. [WANG Haiyang, WANG Wei. The “cage” of greenhouse gases - the inert dissolved organic carbon pool of the ocean[J]. *Scientific Chinese*, 2017: 132-134.]
- [6] 焦念志. 海洋固碳与储碳: 并论微生物在其中的重要作用 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2012, 42(10): 1473-1486. [JIAO Nianzhi. Carbon fixation and sequestration in the ocean, with special reference to the microbial carbon pump[J]. *Scientia Sinica Terrae*, 2012, 42(10): 1473-1486.]
- [7] Augustin L, Barbante C, Barnes P R F, et al. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core[J]. *Nature*, 2004, 429(6992): 623-628.
- [8] Etheridge D M, Steele L P, Langenfelds R L, et al. Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, 101(D2): 4115-4128.
- [9] Lorius C, Jouzel J, Raynaud D, et al. The ice-core record: climate sensitivity and future greenhouse warming[J]. *Nature*, 1990, 347(6289): 139-145.
- [10] Peterson, C D, Lisiecki L E, Stern J V. Deglacial whole-ocean $\delta^{13}\text{C}$ change estimated from 480 benthic foraminiferal records[J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2014, 29(6): 549-563.
- [11] Ruddiman W F. *Earth's Climate Past and Future*[M]. 3rd ed. New

- York: W. H. Freeman and Company, 2013: 215-232.
- [12] Ravelo A C, Hillaire-Marcel C. Chapter eighteen the use of oxygen and carbon isotopes of foraminifera in paleoceanography[J]. *Developments in Marine Geology*, 2007, 1: 735-764.
- [13] Oppo D W, Raymo M E, Lohmann G P, et al. A $\delta^{13}\text{C}$ record of Upper North Atlantic deep water during the past 2.6 million years[J]. *Paleoceanography*, 1995, 10(3): 373-394.
- [14] Peng C H, Guiot J, Van Campo E, et al. The vegetation carbon storage variation in Europe since 6000 BP: reconstruction from pollen[J]. *Journal of Biogeography*, 1994, 21(1): 19-31.
- [15] Follett C L, Repeta D J, Rothman D H, et al. Hidden cycle of dissolved organic carbon in the deep ocean[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(47): 16706-16711.
- [16] Rothman D H, Hayes J M, Summons R E. Dynamics of the Neoproterozoic carbon cycle[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2003, 100(14): 8124-8129.
- [17] Peltier W R, Liu Y G, Crowley J W. Snowball Earth prevention by dissolved organic carbon remineralization[J]. *Nature*, 2007, 450(7171): 813-818.
- [18] Swanson-Hysell N L, Rose C V, Calmet C C, et al. Cryogenian glaciation and the onset of carbon-isotope decoupling[J]. *Science*, 2010, 328(5978): 608-611.
- [19] Ma W T, Wang P X, Tian J. Modeling 400-500-kyr Pleistocene carbon isotope cyclicity through variations in the dissolved organic carbon pool[J]. *Global and Planetary Change*, 2017, 152: 187-198.
- [20] Wang P X, Li Q Y, Tian J, et al. Long-term cycles in the carbon reservoir of the Quaternary ocean: a perspective from the South China Sea[J]. *National Science Review*, 2014, 1(1): 119-143.
- [21] Jiao N Z, Luo T W, Chen Q R, et al. The microbial carbon pump and climate change[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2024, 22(7): 408-419.
- [22] Hansell D A, Carlson C A, Repeta D J, et al. Dissolved organic matter in the ocean: a controversy stimulates new insights[J]. *Oceanography*, 2009, 22(4): 202-211.
- [23] Amado A M, Cotner J B, Cory R M, et al. Disentangling the interactions between photochemical and bacterial degradation of dissolved organic matter: amino acids play a central role[J]. *Microbial Ecology*, 2015, 69(3): 554-566.
- [24] Porcal P, Koprivnjak J F, Molot L A, et al. Humic substances-part 7: the biogeochemistry of dissolved organic carbon and its interactions with climate change[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2009, 16(6): 714-726.
- [25] Guo H F, Chen X, Yao H W, et al. Quantifying the pattern of organic carbon burial through Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2[J]. *Earth-Science Reviews*, 2024, 257: 104903.
- [26] Williams P M, Druffel E R M. Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean[J]. *Nature*, 1987, 330(6145): 246-248.
- [27] Pan D L, Liu Q, Bai Y. Review and suggestions for estimating particulate organic carbon and dissolved organic carbon inventories in the ocean using remote sensing data[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, 33(1): 1-10.
- [28] Hansell D A, Carlson C A. Deep-ocean gradients in the concentration of dissolved organic carbon[J]. *Nature*, 1998, 395(6699): 263-266.
- [29] Hansell D A, Carlson C A, Schlitzer R. Net removal of major marine dissolved organic carbon fractions in the subsurface ocean[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26(1): GB1016.
- [30] Hansell D A. Recalcitrant dissolved organic carbon fractions[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2013, 5: 421-445.
- [31] Wagner S, Schubotz F, Kaiser K, et al. Soothsaying DOM: a current perspective on the future of oceanic dissolved organic carbon[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2020, 7: 341.
- [32] Dittmar T, Kattner G. The biogeochemistry of the river and shelf ecosystem of the Arctic Ocean: a review[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 83(3-4): 103-120.
- [33] Arrhenius S. Über die reaktionsgeschwindigkeit bei der inversion Von Rohrzucker Durch Säuren[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1889, 4U(1): 226-248.
- [34] Berner R A. An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28(9): 1497-1503.
- [35] Lønborg C, Álvarez-Salgado X A, Letscher R T, et al. Large stimulation of recalcitrant dissolved organic carbon degradation by increasing ocean temperatures[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2018, 4: 436.
- [36] Anesio A M, Granéli W. Photochemical mineralization of dissolved organic carbon in lakes of differing pH and humic content[J]. *Archiv für Hydrobiologie*, 2004, 160(1): 105-116.
- [37] Engel A, Borchard C, Piontek J, et al. CO_2 increases ^{14}C primary production in an Arctic plankton community[J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(3): 1291-1308.
- [38] Zark M, Riebesell U, Dittmar T. Effects of ocean acidification on marine dissolved organic matter are not detectable over the succession of phytoplankton blooms[J]. *Science Advances*, 2015, 1(9): e1500531.
- [39] Bergen B, Endres S, Engel A, et al. Acidification and warming affect prominent bacteria in two seasonal phytoplankton bloom mesocosms[J]. *Environmental Microbiology*, 2016, 18(12): 4579-4595.
- [40] James A K, Passow U, Brzezinski M A, et al. Elevated $p\text{CO}_2$ enhances bacterioplankton removal of organic carbon[J]. *PLoS One*, 2017, 12(3): e0173145.
- [41] Canfield D E, Kristensen E, Thamdrup B. Aquatic geomicrobiology[J]. *Advances in Marine Biology*, 2005, 48: 1-599.
- [42] Baltar F, Alvarez-Salgado X A, Aristegui J, et al. What is refractory organic matter in the ocean?[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2021, 8: 642637.
- [43] 李超, 王海洋. 揭秘地质历史时期最大碳同位素负偏事件的本质 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2024, 54(3): 902-906. [LI Chao, WANG Haiyang. Uncovering the largest negative carbon isotope excursion in Earth history[J]. *Science China Earth Sciences*, 2024, 67(3): 885-889.]
- [44] Kaufman A J, Corsetti F A, Varni M A. The effect of rising atmospheric oxygen on carbon and sulfur isotope anomalies in the Neoproterozoic Johnnie Formation, Death Valley, USA[J]. *Chemical Geology*, 2007, 237(1-2): 47-63.

- [45] Lee C, Love G D, Fischer W W, et al. Marine organic matter cycling during the Ediacaran Shuram excursion[J]. *Geology*, 2015, 45(12): 1103-1106.
- [46] Sexton P F, Norris R D, Wilson P A, et al. Eocene global warming events driven by ventilation of oceanic dissolved organic carbon[J]. *Nature*, 2011, 471(7338): 349-352.
- [47] Lourens L J, Sluijs A, Kroon D, et al. Astronomical pacing of late Palaeocene to Early Eocene global warming events[J]. *Nature*, 2005, 435(7045): 1083-1087.
- [48] Nicolo M J, Dickens G R, Hollis C J, et al. Multiple early Eocene hyperthermals: their sedimentary expression on the New Zealand continental margin and in the deep sea[J]. *Geology*, 2007, 35(8): 699-702.
- [49] Panchuk K, Ridgwell A, Kump L R. Sedimentary response to Paleocene-Eocene Thermal Maximum carbon release: a model-data comparison[J]. *Geology*, 2008, 36(4): 315-318.
- [50] Zachos J C, Dickens G R, Zeebe R E. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics[J]. *Nature*, 2008, 451(7176): 279-283.
- [51] Dickens G R. Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 213(3-4): 169-183.
- [52] Falkowski P G, Katz M E, Knoll A H, et al. The evolution of modern eukaryotic Phytoplankton[J]. *Science*, 2004, 305(5682): 354-360.
- [53] Klaas C, Archer D E. Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: implications for the rain ratio[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16(4): 1116.
- [54] Ducklow H W, Hansell D A, Morgan J A. Dissolved organic carbon and nitrogen in the Western Black Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 105(1-2): 140-150.
- [55] Yang C, Rooney A D, Condon D J, et al. The tempo of Ediacaran evolution[J]. *Science Advances*, 2021, 7(45): eabi9643.
- [56] Milankovitch M. Mathematische klimalehre und astronomische theorie der klimaschwankungen[J]. *Handbuch Der Klimatologie*, 1930.
- [57] Westerhold T, Marwan N, Drury A J, et al. An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years[J]. *Science*, 2020, 369(6509): 1383-1387.
- [58] Tian J, Wu H C, Huang C J, et al. Revisiting the Milankovitch theory from the perspective of the 405 ka long eccentricity cycle[J]. *Earth Science*, 2022, 47(10): 3543-3568.
- [59] Russon T, Paillard D, Elliot M. Potential origins of 400–500 kyr periodicities in the ocean carbon cycle: a box model approach[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, 24(2): GB2013.
- [60] Jiao N Z, Zheng Q. The microbial carbon pump: from genes to ecosystems[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77(21): 7439-7444.
- [61] Romaniello S J, Derry L A. An intermediate - complexity model for simulating marine biogeochemistry in deep time: validation against the modern global ocean[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(8): Q08001.
- [62] Redfield A C. The biological control of chemical factors in the environment[J]. *Science Progress*, 1960, 11: 150-170.
- [63] Eichinger M, Kooijman S A L M, Sempéré R, et al. Consumption and release of dissolved organic carbon by marine bacteria in a pulsed-substrate environment: from experiments to modelling[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2009, 56(1): 41-54.
- [64] Tian J, Xie X, Ma W T, et al. X-ray fluorescence core scanning records of chemical weathering and monsoon evolution over the past 5 Myr in the southern South China Sea[J]. *Paleoceanography*, 2011, 26(4): PA4202.
- [65] Wang P X, Tian J, Cheng X R, et al. Major Pleistocene stages in a carbon perspective: the South China Sea record and its global comparison[J]. *Paleoceanography*, 2004, 19(4): PA4005.
- [66] Iturriaga R, Zsolnay A. Transformation of some dissolved organic compounds by a natural heterotrophic population[J]. *Marine Biology*, 1981, 62(2-3): 125-129.
- [67] Ogawa H, Amagai Y, Koike I, et al. Production of refractory dissolved organic matter by bacteria[J]. *Science*, 2001, 292(5518): 917-920.
- [68] Hansell D A, Carlson C A. *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*[M]. 2nd ed. New York: Academic Press, 2015: 65-126.
- [69] Lønborg C, Carreira C, Jickells T, et al. Impacts of global change on ocean dissolved organic carbon (DOC) cycling[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2020, 7: 466.
- [70] Fakhraee M, Tarhan L G, Planavsky N J, et al. A largely invariant marine dissolved organic carbon reservoir across Earth's history[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2021, 118(40): e2103511118.
- [71] Shields G A, Mills B J W, Zhu M Y, et al. Unique Neoproterozoic carbon isotope excursions sustained by coupled evaporite dissolution and pyrite burial[J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12(10): 823-827.
- [72] Gilchrist M D, Matsumoto K. Dynamics of the marine dissolved organic carbon reservoir in glacial climate simulations: the importance of biological production[J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2023, 38(7): e2022PA004522.