

百余年来珠江口及邻近西部海域有机碳来源及其埋藏记录^{*}

雷菲^{1,3}, 李志阳^{1,3}, 张杰^{1,3}, 陈蔚芳², 贾国东¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 台湾中央研究院地球科学研究所, 台湾 台北 115; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要:对珠江口外和粤西沿海的两个具百余年沉积历史的柱状样进行了基于支链与类戊二烯甘油四醚 (glycerol dialkyl glycerol tetraether, GDGT) 化合物比值的 BIT (branched and isoprenoid tetraether) 指标分析, 该指标指示的是沉积有机质中陆源土壤来源有机质的相对输入贡献。结果发现, BIT 值在两个柱状样中都小于 0.26, 显示水生有机质是沉积有机质的主要来源。BIT 时间序列在两个柱状样中表现出一致的变化趋势: 大约在 1940 年代以前, BIT 保持在相对稳定的高值, 此后表现出逐渐下降趋势, 1990 年以来下降趋势显著。这一下降趋势表明, 半个多世纪以来沉积有机质中陆源有机质的相对贡献是持续减少的, 或者水生有机质的相对贡献是持续增加的。在分析了陆源和水生有机碳沉积通量变化序列的基础上, 认为水生生产力对沉积有机质的相对贡献持续增大是 BIT 指数持续降低的主要原因。水生有机碳输出通量半个多世纪来的上升趋势及其与广东省 GDP 变化趋势的相似性表明, 陆地人类活动的不断增强导致了沿海水域营养化水平的不断升高。

关键词: BIT 指标; 沉积柱状样; 有机碳; 沉积通量

中图分类号: P736.21 文献标识码: A 文章编号: 1009-5470(2012)02-0062-05

Sources and burial of organic carbon in coastal sediments off Guangdong Province during the past century

LEI Fei^{1,3}, LI Zhi-yang^{1,3}, ZHANG Jie^{1,3}, CHEN Wei-fang², JIA Guo-dong¹

1. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Institute of Earth Science, Academia Sinica, Taipei 115, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Two sediment cores, covering histories of ca. one hundred years and located in coastal waters off Guangdong province, were analyzed for branched and isoprenoid tetraether (BIT) index based on glycerol dialkyl glycerol tetraether (GDGT) biomarkers. The index is an indicator of relative contribution of terrestrial soil organic carbon (SOC) to the total organic carbon (TOC) in the sediment. Our results revealed that BIT values were lower than 0.26 in the core sediments, indicating major contributions of aquatic organic carbon (AOC) to the TOC. BIT time series from the two cores showed similar patterns with stable and higher values before the 1940s, a gradual decreasing trend after the 1940s and a prominent decreasing trend since 1990. The decreasing trend suggests either a decrease in SOC or an increase in AOC. Based on the time series of the sedimentation flux of SOC and AOC, increasing contribution of AOC was inferred to be the main cause. The increasing sedimentation flux of AOC showed a similar pattern to that of the economic rise in Guangdong province, implying that the suggested rise of nutrient levels of coastal waters off Guangdong province could have been caused by the enhanced human activities.

Key words: BIT index; sediment core; organic carbon; sedimentation flux

收稿日期: 2011-02-21; 修订日期: 2011-04-21。卢冰编辑; 林强校对

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB421206); 国家自然科学基金项目(41061160498)

作者简介: 雷菲(1986—), 湖北省武汉市人, 硕士研究生, 从事海洋沉积有机地球化学研究。

通信作者: 贾国东。E-mail: jiagd@gig.ac.cn

^{*} 感谢 2009 年国家重点基础研究发展计划 CHOICE-C 夏季航次的所有随船人员。赵美训教授为此航次提供了箱式采样器。两位审稿人提供了有益的建议。

海洋沉积由于能够在水生和陆源有机质进行长期有效的埋藏和封存而成为一个十分重要的碳汇, 因而是全球碳循环的重要一环。研究海洋沉积中不同来源有机质的贡献, 无论对于了解陆地有机碳的海洋埋藏还是对于探究海洋生物泵的变化都具有重要意义。在人类活动排放 CO_2 持续上升, 低碳和减碳日益成为约束人类活动的重要因素的背景下, 对自然界本身碳循环过程的深入了解也将为人类活动提供科学有效的指导作用。

对沉积有机质来源进行定量估算的方法很多, 但到目前为止仍缺乏足够准确有效的方法。现有研究方法中往往以某一有机组分, 特别是可抽提组分(类脂物)中一些有较明确来源的生物标志物(正构烷烃、脂肪醇、脂肪酸、甾醇类、烯酮、甘油四醚类等)的相对比值来计算有机质的来源, 并产生了一些常用的指标, 在此不详细介绍。本文的工作主要是基于甘油二烷基甘油四醚类(glycerol dialkyl glycerol tetraether, GDGT)化合物比值的 BIT(branched and isoprenoid tetraether)指标。近年来的研究表明, 一类由厌氧细菌合成的支链 GDGTs(如图 1 中的支链 GDGT- , - , -)广泛存在于土壤之中^[1-2], 并且可通过河流输入沉积在近岸海区。这些化合物在一些河口和沿海地区, 如位于荷兰境内的莱茵河下游及河口区、非洲西海岸的刚果河河口冲积扇等, 都已有深入的研究报道^[1,3]。而另一类是具五(六)元环和类异戊二烯结构的 GDGT 化合物, 则主要产生于海洋古菌类生物, 特别是在海水中广泛存在的海洋浮游泉古菌(Marine Crenarchaeota, 可以占到海洋超微型浮游生物总量的 20%)^[4-5]。海洋浮游泉古菌的标志性化合物为含一个六元环的泉古菌醇(crenarchaeol, 即图 1 中的 GDGT-V)。于是有学者据此提出了一个新的指标——BIT, 用于指示沉积有机质中陆源土壤有机质的输入^[1]:

$$\text{BIT} = (C + C + C) / (C + C + C + C)$$

其中, C 代表各相应 GDGT 化合物(图 1)的相对含量。BIT 取值范围在 0—1 之间, 0 表示水体中有机物全部来源于海洋, 而 1 则代表陆源输入贡献了水体中的全部有机物。近年来, BIT 指标在国际上已经开始应用于第四纪以及近现代河口海岸带地区的陆源有机质输入的研究^[3, 6-9], 增加了人们对古环境和碳循环历史的进一步了解。

本文以广东沿海的两个短柱样为研究对象, 在具备了详细 ^{210}Pb 定年基础上对这两个短柱样进行了 GDGT 化合物分析。通过 BIT 参数给出了百余年来

来沉积有机质中海、陆来源有机碳的相对贡献及其沉积通量的变化历史, 以期为该海域的碳循环研究提供有益的资料。

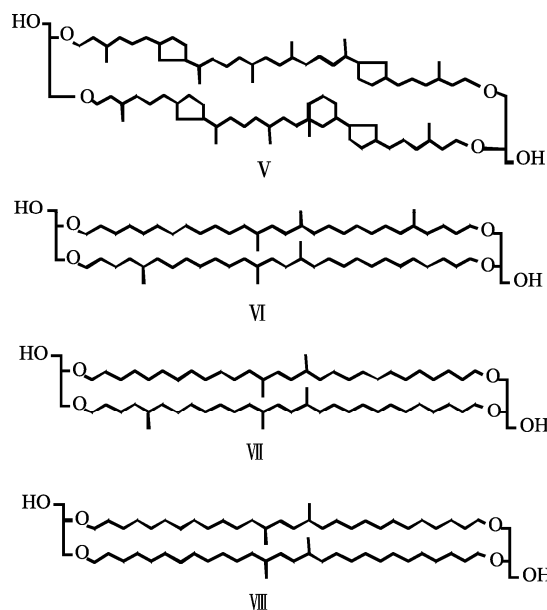


图 1 本工作中所涉及的 4 个 GDGT 类化合物结构式
Fig. 1 Structure of the four GDGTs involved in this study

1 材料与方法

本文分析的柱状样品用箱式采样器采自 2009 夏季, 采样点位置见图 2。其中 A8 孔位于伶仃洋外东南方向($21^\circ 48' \text{N}$, $114^\circ 12' \text{E}$), 水深 45m; E601 孔在珠江口以西位置($20^\circ 54' \text{N}$, $112^\circ 6' \text{E}$), 水深 53m。2 个钻孔均采用 ^{210}Pb 计年法定年, 分析测试在台湾中央研究院地球科学研究所完成。测试前对样品进行含水量分析, 计算每个样品的干容重, 然后装入专用的测试样盒密封, 用 γ 分析方法直接测量其中核素; 分析仪器为美国 ORTEC 生产的高纯锗探测器(Ortec HPGe GEM/Lo-Ax/GMX)。各探测器均以国际标准参考品(Standard Reference Materials, 如

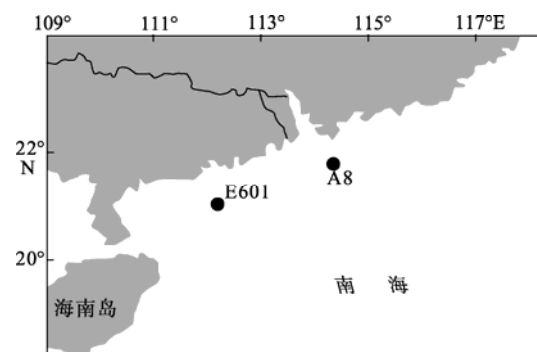


图 2 柱状样取样位置示意图
Fig. 2 Locations of sediment cores

NBS-4353、IAEA-133A、IAEA-327、IAEA-375 等进行能量、效率及质量(或体积)校正。图 3 为 2 个钻孔 A8 和 E601 的 ^{210}Pb 活度的垂直分布。利用稳定输入通量模式(constant flux of supply model, CFS)计算得到钻孔 A8 和 E601 的平均沉积速率分别为

$0.39\text{cm}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $0.54\text{cm}\cdot\text{a}^{-1}$ 。E601 孔过剩 ^{210}Pb 的衰减在 12cm 出现明显拐点, 显示后期的沉积速率明显增大。A8 柱状样在 50—52cm 处的沉积年龄为公元 1880 年; E601 柱状样在 28—30cm 处的沉积年龄为公元 1905 年。

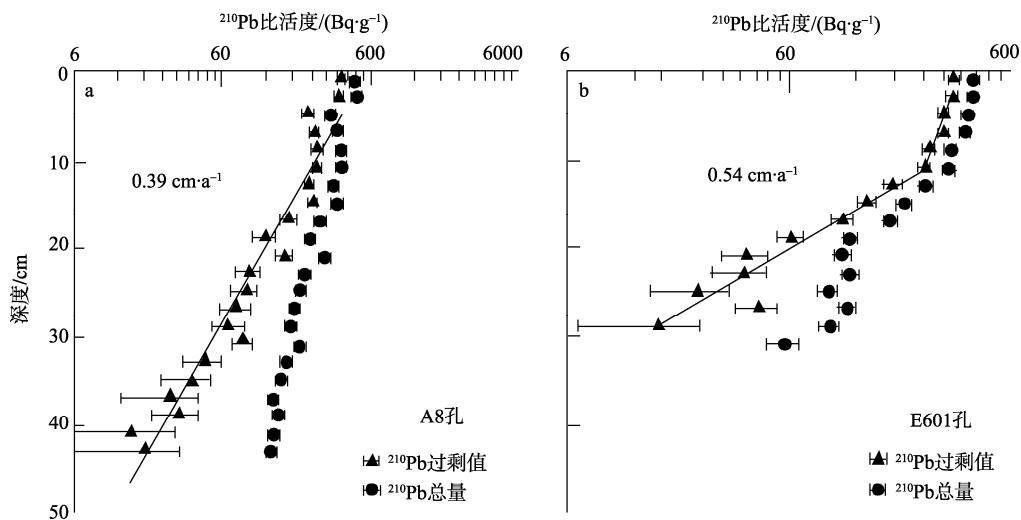


图 3 钻孔 A8(a)和 E601(b)的样品的 ^{210}Pb 活度的垂直分布
Fig. 3 Profiles of ^{210}Pb activity in the cores A8 and E601

每个沉积柱间隔 2cm 取样, 样品冷冻干燥后, 加入二氯甲烷和甲醇(1:1)的混合溶剂超声波萃取 6 次, 萃取液经旋转蒸发浓缩后进行柱色谱分离, 获得的极性组分氮吹干后加入正己烷和正丙醇(99:1)的混合溶剂, 用孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的有机相滤膜过滤后上机测试。分析所用仪器为高压液相色谱-质谱联用仪(Agilent 6410 LC-MS-MS); 色谱柱为氟基柱($2.1\text{mm}\times 150\text{mm}$, $3\mu\text{m}$; Grace, USA); 流动相采取梯度洗脱, 初始流动相为 99%的正己烷和 1%的正丙醇, 之后在 45min 内正丙醇的浓度增加至 1.8%, 流速为 $0.2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 扫描模式为单离子模式; 仪器设定参数、扫描离子和计算方法详见文献[1]。

为计算有机碳的沉积通量, 还对样品进行了总有机碳和总氮的分析测试。样品经 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸处理以去除碳酸盐, 然后在 Elementar 元素分析仪上分析 C、N 含量, 燃烧管温度设置为 920°C , 还原管温度设置为 600°C 。每 20 个样品内插一标样以监测仪器状态。本文给出的数据已换算回原始样品中的有机碳、总氮含量。

沉积通量的计算是基于如下公式:

$$\text{SF}_{\text{TOC}} = \text{TOC} \times \text{SR} \times \text{DBD} \quad (1)$$

其中, SF_{TOC} 表示总有机碳的沉积通量($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$), TOC 为总有机碳含量, SR 为沉积速率($\text{cm}\cdot\text{a}^{-1}$), DBD 为干密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。以沉积物中的 BIT 值代表沉积物

TOC 中陆源有机碳的份额, 二者相乘则可以出陆源有机碳的含量, 参考(1)式则可计算得出陆源有机碳的输入通量变化序列。扣除陆源有机碳的份额即得水生有机碳的份额, 水生有机碳沉积通量的计算与(1)式类似。

2 结果与讨论

两个柱状样的 BIT 时间序列如图 4 所示。BIT 值在 A8 孔变化于 0.16—0.26 之间, 在 E601 孔变化于 0.08—0.20 之间, 前者比后者平均偏高约 0.06。A8 孔 BIT 的相对高值表明该位置的有机质中陆地土壤来源的贡献相对要高一些, 这一推论是与 A8 孔位置靠近珠江口, 从而能够较多地接受陆源输入的情况相一致的。尽管如此, A8 孔 BIT 值最高只有 0.26, 表明土壤来源的有机质不是沉积有机质的主要贡献者, 有机质的主要来源是水生生物。沉积有机质的 C/N 比值也同样支持这一观点, A8 孔和 E601 孔的 C/N 比值变化于 5.5—7.0 之间(图 3), 是典型水生生物来源有机质的数值范围, 而与陆源土壤有机质的 C/N 比值相差较大(通常大于 15)。BIT 指标、总有机碳和总氮比 TOC/TN 都可以用来了解有机质的来源情况。从图 4 可以看出, BIT 指标存在趋势性变化, 随时间变化而变得越来越低; 而 TOC/TN 指标却未出现趋势性变化。在欧洲北海近岸沉积物的

BIT 指标与 TOC/TN 指标的比较研究中也曾发现二者不一致的现象, 显示 TOC/TN 对物源变化不太灵敏^[3]。我们认为二者的差异可能是由于 TOC/TN 是一个比较粗糙的指标, 在陆源贡献较少的情况下对陆源供应变化的敏感性较弱。这是因为总氮中同时存在有机和无机氮, 有机氮还存在优先降解的趋势等^[10], 因此在使用 TOC/TN 比值作为陆源影响较小的海洋沉积有机质的定量物源指标时存在一定困难, 而 BIT 指标在这方面显然具有很好的应用前景。

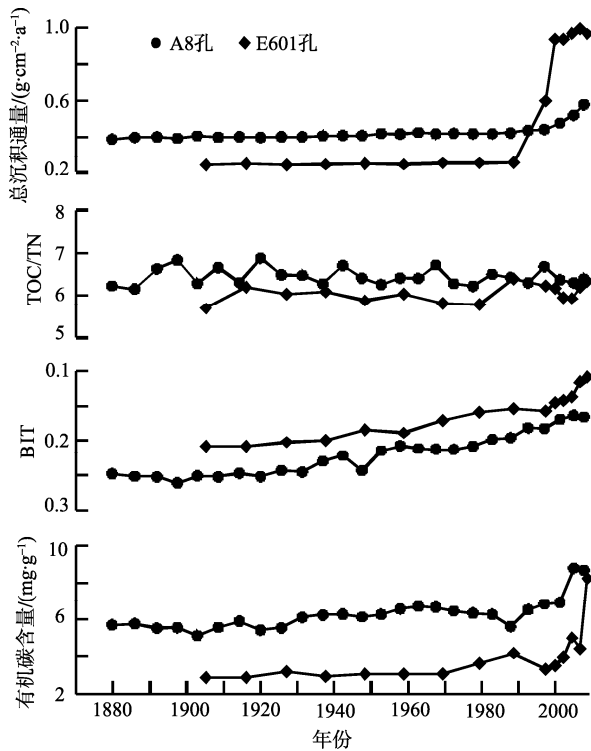


图 4 A8 孔和 E601 孔的 TOC 含量、BIT 值、TOC/TN 比值及总沉积通量的变化序列

Fig. 4 Temporal variations of TOC, BIT, TOC/TN ratio and total sediment flux from the cores A8 and E601

BIT 时间序列最明显的特征是两个柱状样表现出平行一致的变化趋势(图 4)。大约在 1940 年代以前, BIT 保持在相对稳定的高值, 此后表现出显著的下降趋势。这一下降趋势表明半个多世纪来沉积有机质中土壤来源有机质的相对贡献是持续降低的。那么, 陆源土壤有机质的输入通量是否也是持续降低的呢? 鉴于自 20 世纪 50 年代以来珠江流域水库和大坝等水利设施的大规模建设, 流域的输沙量呈现逐渐减小的趋势^[11], 有理由猜测, A8 孔和 E601 孔表现出的 BIT 降低趋势可能反映了流域土壤有机质入海通量逐渐减少的趋势。但两个孔的 TOC 的含量并未显示出减少的趋势(图 4), 其总沉积通量也同样没有减少。

图 5 显示的是陆源和水生有机碳输入通量的变

化情况, 其中陆源有机碳通量也未表现出减少的趋势, 在 1990 年代以前都保持在一个相对稳定的水平上, 而在 1990 年代后其通量显著增加。这一现象表明, 流域水利工程尽管导致了河流总输沙量的减少^[11], 但并未减弱土壤有机质的向海输出。这可能与流域的土壤侵蚀并未减弱, 以及有机质主要赋存于难于沉降的黏土级细颗粒物质有关。

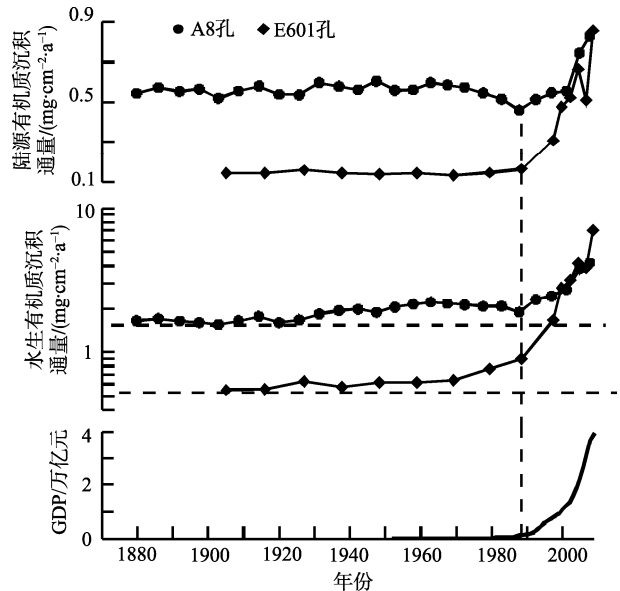


图 5 A8 孔和 E601 孔的水生和陆源有机质沉积通量的变化及其与广东省 1952—2009 年 GDP^[14]增长趋势的对比
Fig. 5 Temporal variations of sediment flux of aquatic and terrestrial organic carbon from the cores A8 and E601, and their comparisons with the 1952—2009 GDP of Guangdong province^[14].

既然两个柱状样中的 BIT 值多年来的降低趋势不能用土壤有机质输入通量的降低来解释, 那么另一合理的解释就是海洋本身生产的有机质呈现了持续的增大趋势。从水生有机碳沉积通量的变化序列(图 5)可以看出, 半个多世纪来两个柱状样水生有机碳的沉积通量都表现出逐渐增大的趋势, 尤其在 1990 年代后增大趋势明显加剧。而陆源有机碳通量在 1990 年代以前基本上没有增大趋势, 虽然之后也开始明显增大, 但其增加的速度显然小于水生有机碳通量增加速度。因此, 上述陆源和水生有机碳沉积通量变化趋势的差异, 或者说水生有机碳持续的相对比较高的沉积通量增加趋势, 应该是导致 BIT 值半个多世纪以来持续降低的主要原因。

本研究中水生有机碳沉积通量半个多世纪以来呈持续升高的趋势, 表明所研究水域初级生产力持续增大, 反映了广东沿海水域的营养化程度一直在不断升高, 而在 1990 年代后则呈加剧趋势。这一分

析结果与之前由不同研究方法对珠江口水域得出的研究结果基本一致^[10, 12-13]。值得指出的是, 1952 年以来的统计数据表明, 广东省国内生产总值(GDP)在 1988 年以前始终低于一千元人民币, 但此后呈快速增长的趋势, 2000 年越上万亿元大关, 至 2009 年(采样年)已达近四万亿元^[14](图 5)。这一变化趋势与本文得出的水生生产力变化趋势十分相似, 暗示沿海海洋环境营养水平持续升高趋势是与广东地区半个多世纪以来, 特别是近 20 余年来社会经济的持续高速发展密切相关的。工业生产产生的含氮磷废水、农业施肥导致的氮流失、生活污水中含有的大量营养物质等都对海洋环境产生了潜在的和现实的影响。近二三十年来沿海赤潮现象的频发趋势也正是这一影响的反映。需要指出的是, 尽管沿海营养化水平的不断升高是一个值得注意的负面海洋环境问题, 但水生有机碳沉积通量的增加表明, 高营养

盐水平也在客观上使海洋通过生物泵作用成为一个有效的碳汇途径。模拟结果也揭示出近海海域的富营养化趋势有可能使这些海域从大气 CO₂ 的碳源转变为碳汇^[15]。这一碳汇途径逐渐增强对区域乃至全球碳循环的影响应该在有关的碳源汇计算和趋势变化研究中得到客观评估和重视。

3 结论

运用 BIT 指标对珠江口外和粤西沿海的两个具百余年沉积历史的柱状样中陆源和水生有机质的相对贡献进行了定量估算, 在此基础上获得了其沉积通量的变化序列。发现水生有机碳输出通量半个多世纪来逐渐增大, 尤以 1990 年代以来的上升趋势更加显著。水生有机碳输出通量与广东省 GDP 变化趋势具有相似性, 这表明人类活动的不断增强可能导致了沿海水域营养化水平的不断升高。

参考文献

- [1] HOPMANS E C, WEIJERS J W H, SCHEFU E, et al. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 224: 107-116.
- [2] WEIJERS J W H, SCHOUTEN S, SPAARGAREN O C, et al. Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: Implications for the use of the TEX₈₆ proxy and the BIT index[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37: 1680-1693.
- [3] HERFORT L, SCHOUTEN S, BOON J P, et al. Characterization of transport and deposition of terrestrial organic matter in the southern North Sea using the BIT index[J]. *Limnology Oceanography*, 2006, 51(5): 2196-2205.
- [4] SCHOUTEN S, HOPMANS E C, SCHEFU E, et al. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new organic proxy for reconstructing ancient sea water temperatures?[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 204: 265-274.
- [5] KARNER M B, DELONG E F, KARL D M. Archaeal dominance in the mesopelagic zone of the Pacific Ocean[J]. *Nature*, 2001, 409: 507-510.
- [6] HUGUET C, SMITTENBERG R H, BOER W, et al. Twentieth century proxy records of temperature and soil organic matter input in the Drømmensfjord, southern Norway[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(11), 1838-1849.
- [7] SCHOUTEN S, OSSEBAAR J, BRUNNER G, et al. Transport of terrestrial organic matter to the deep North Atlantic Ocean by ice rafting[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38: 1161-1168.
- [8] KIM J H, LUDWIG W, SCHOUTEN S, et al. Impact of flood events on the transport of terrestrial organic matter to the ocean: A study of the Têt River (SW France) using the BIT index[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38: 1593-1606.
- [9] MENOT G, BARD E, ROSTEK F, et al. Early Reactivation of European Rivers During the Last Deglaciation[J]. *Science*, 2006, 313: 1623-1625.
- [10] JIA GUODONG, PENG PING'AN. Spatial and temporal signatures of sedimented organic matter in the Lingding Bay (Pearl estuary), Southern China[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82: 47-54.
- [11] 戴仕宝, 杨世伦, 蔡爱民. 51 年来珠江流域输沙量的变化[J]. *地理学报*, 2007, 62(5): 545-554.
- [12] 贾国东, 彭平安, 傅家谟. 珠江口近百年来富营养化加剧的沉积记录[J]. *第四纪研究*, 2002, 22: 158-165.
- [13] HU JIANFANG, ZHANG GAN, LI KECHANG, et al. Increased eutrophication offshore Hong Kong, China during the past 75 years: Evidence from high-resolution sedimentary records[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 110: 7-17.
- [14] 广东省统计局, 国家统计局广东调查总队. 广东统计年鉴: 2010[M]. 北京: 中国统计出版社, 2010: 667.
- [15] ANDERSSON A J, MACKENZIE F T. Shallow-water ocean: A source or sink of atmospheric CO₂?[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2004, 2(7): 348-353.