

苟富刚. 长江古河谷早中全新世沉积物碳埋藏通量与来源解析[J]. 海洋学报, 2023, 45(4): 95–108, doi:10.12284/hyxb2023019

Gou Fugang. Analysis of carbon burial fluxes and sources in early to middle Holocene sediments of the Changjiang River palaeo-valley[J]. Haiyang Xuebao, 2023, 45(4): 95–108, doi:10.12284/hyxb2023019

# 长江古河谷早中全新世沉积物碳埋藏通量与来源解析

苟富刚<sup>1,2</sup>

(1. 江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210049; 2. 自然资源部地裂缝地质灾害重点试验室, 江苏 南京 210049)

**摘要:** 为了研究长江古河谷地区早中全新世沉积物的碳埋藏速率及来源, 进行了 ZK1 孔沉积物总有机碳 (TOC)、总氮 (TN) 及  $\delta^{13}\text{C}$  的测定, 结合 AMS<sup>14</sup>C (植物碎屑、贝壳) 测年、有孔虫及粒度数据, 分析了长江古河谷碳埋藏的时空分布特征与 TOC 来源。采用历史地理学、沉积地质学结合测年数据进行了年代地层划分, 自下而上分别为 U1 潮汐河道、U2 河口湾、U3 潮流砂脊和 U4 前三三角洲。沉积物受到水深、径流、河口余环流、潮流、波浪、风暴与再矿化等作用或因素影响, TOC 平均值为 0.41%, 低于长江河口表层沉积物基准值 0.46%。ZK1 碳埋藏通量 ( $\text{TOC}_{\text{BF}}$ ) 介于 7.4~110.5  $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$  之间, 差异较大。 $\text{TOC}_{\text{BF}}$  数值主要受控于沉积速率。 $\delta^{13}\text{C}$  与 TOC/TN (C/N) 投影点结果表明, TOC 来源表现为多源特征, 且整体表现为偏陆源特征。C/N 与  $\delta^{13}\text{C}$  线性拟合相关性高, 适合采用 C/N 与  $\delta^{13}\text{C}$  进行 TOC 来源的定量分析。基于 C/N 与  $\delta^{13}\text{C}$  采用三端源模型进行了 TOC 来源分析。U2、U3 沉积期处于全新世大暖期, 其海源碳与陆源碳较 U1、U2 沉积单元高, 这主要与海洋、陆地初级生产力的提高有关。ZK1 海洋浮游植物对 TOC 的贡献量平均值为 31%。河口浮游植物对 TOC 的贡献量平均值为 31%。陆源有机碳对 TOC 的贡献量平均值为 38%。整体来看, 陆源有机碳的贡献量大于河口浮游植物与海洋浮游植物的贡献量, 这与图解法的分析结果基本一致。

**关键词:** 有机碳; 有孔虫; 埋藏速率; 沉积环境; AMS<sup>14</sup>C

中图分类号: P736.21<sup>+</sup>2; P343.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2023)04-0095-14

## 1 引言

长江河口地区是典型的陆海相互作用区域, 水动力条件复杂, 受到长江径流水、苏北沿岸流、台湾暖流、黄海沿岸流和潮流等的影响, 沉积物的碳埋藏受到大河长江与海洋两个碳库的补给。河口地区沉积速率高, 是总有机碳 (TOC) 的堆积中心, 但不一定是埋藏中心<sup>[1]</sup>, 这与河口地区较强的水动力条件、陆源颗粒物长距离输运、水柱沉降过程中的降解及激发效应等有关<sup>[2-4]</sup>。再加上长江河口地区微生物含量高且水深不大, 再悬浮作用明显, 不同形态的碳在长江河口地区发生活跃的交换、转化与分配<sup>[5]</sup>。在长江口沉积碳汇过程中, 长江输入的陆源 TOC 大约 71% 在沉

积过程中发生矿化分解<sup>[6]</sup>。最终能“永久”保存下来进入底层沉积物的陆源 TOC 只有 30% 左右, 而海源 TOC 仅有 10% 左右<sup>[7]</sup>。

由于古老化石有机质的输送和埋藏, 在千年时间尺度以下不影响陆地和海洋碳汇<sup>[8]</sup>, 且现代河口表层沉积物有机碳的相关研究对地质历史时期的沉积物有机质来源研究有借鉴作用, 因此许多学者致力于长江河口全新世以来碳埋藏的研究, 相关研究主要集中在长江口表层沉积物碳埋藏<sup>[9-20]</sup>。长江河口地区由陆向海, C/N 比值 (总有机碳 TOC 与总氮 TN 的比值) 呈下降趋势,  $\delta^{13}\text{C}$  呈偏正趋势<sup>[8, 21]</sup>。陆源碳受到长江径流带到河口地区沉积, 形成了“夏储冬输”的格局<sup>[13]</sup>。长江干流夏季颗粒有机碳含量 (0.85%, 平均值) 低于

收稿日期: 2022-06-07; 修订日期: 2022-08-23。

基金项目: 中国地质调查局项目 (1212011220005); 江苏省自然资源厅项目 (JSZRHYKJ202106)。

作者简介: 苟富刚 (1985—), 男, 高级工程师, 主要从事特殊土体和环境地质方面的研究工作。E-mail: gougufang@foxmail.com

冬季有机碳含量(1.45%);长江干流夏季悬浮物稳定碳同位素  $\delta^{13}\text{C}$  值(-24.74%)大于夏季悬浮物稳定  $\delta^{13}\text{C}$  值(-24.83‰)。众多学者采用 C/N 和  $\delta^{13}\text{C}$  进行了有机质来源示踪、海平面重建、东亚季风变化分析与古环境演化等方面的研究。Lamb 等<sup>[22]</sup>采用 C/N 和  $\delta^{13}\text{C}$  进行了的海平面重建和沉积环境演化分析。Yang 等<sup>[23]</sup>与 Zhan 等<sup>[9]</sup>采用 C/N 和  $\delta^{13}\text{C}$  研究了长江三角洲河口地区晚第四纪以来海平面与东亚季风变化规律。王春禹等<sup>[11]</sup>和 Yao 等<sup>[24]</sup>基于三端元模型进行了长江口表层沉积中海源、土壤、陆源对有机碳的贡献量解析;张明亮等<sup>[25]</sup>采用 C/N 和  $\delta^{13}\text{C}$  数值,基于 Goñi 等<sup>[26]</sup>建立的三端元模型,进行了海洋浮游植物、河口浮游植物以及陆源有机质 3 种碳源对沉积物 TOC 的贡献量解析。叶君等<sup>[10]</sup>采用 C/N (摩尔比值)和  $\delta^{13}\text{C}$  数值,基于 Andersson<sup>[27]</sup>建立的三端元模型,进行了长江河口水体中颗粒碳来源分析,区分了河流、三角洲与海洋对长江河口水体中颗粒碳的相对贡献量。

目前,千年时间尺度碳埋藏的相关研究较少。碳

埋藏通量是碳循环研究的一项重要内容,碳埋藏通量的大小与沉积物沉积速率、碳含量及干密度有关。唐珉等<sup>[28]</sup>的研究认为长江河口地区土体有机碳含量受沉积环境影响较大。本文对千年尺度的海陆碳汇开展研究,在对沉积环境划分的基础上,进行了碳埋藏通量与碳来源分析,进而探讨有机碳及其同位素在长江河口地区古环境重建的指示意义。

## 2 地质背景

研究区位于扬子准台地东北缘。Li 等<sup>[29]</sup>将长江三角洲划分为长江三角洲主体、长江三角洲南翼平原区及长江三角洲北翼平原等 7 个分区。研究区位于长江三角洲主体区,地面标高 3~5 m,第四系厚度普遍超过了 200 m。根据苟富刚等<sup>[30-31]</sup>的研究,研究区全新世地层为一套海陆交互相地层,土体含盐量普遍较高,底界埋深约为 60~70 m<sup>[32]</sup>。本次研究布设的 ZK1 孔位于长江河口北翼平原(图 1),孔口高程为 3.3 m,其全新世沉积厚度为 63.8 m,基岩埋深约为 500~600 m。

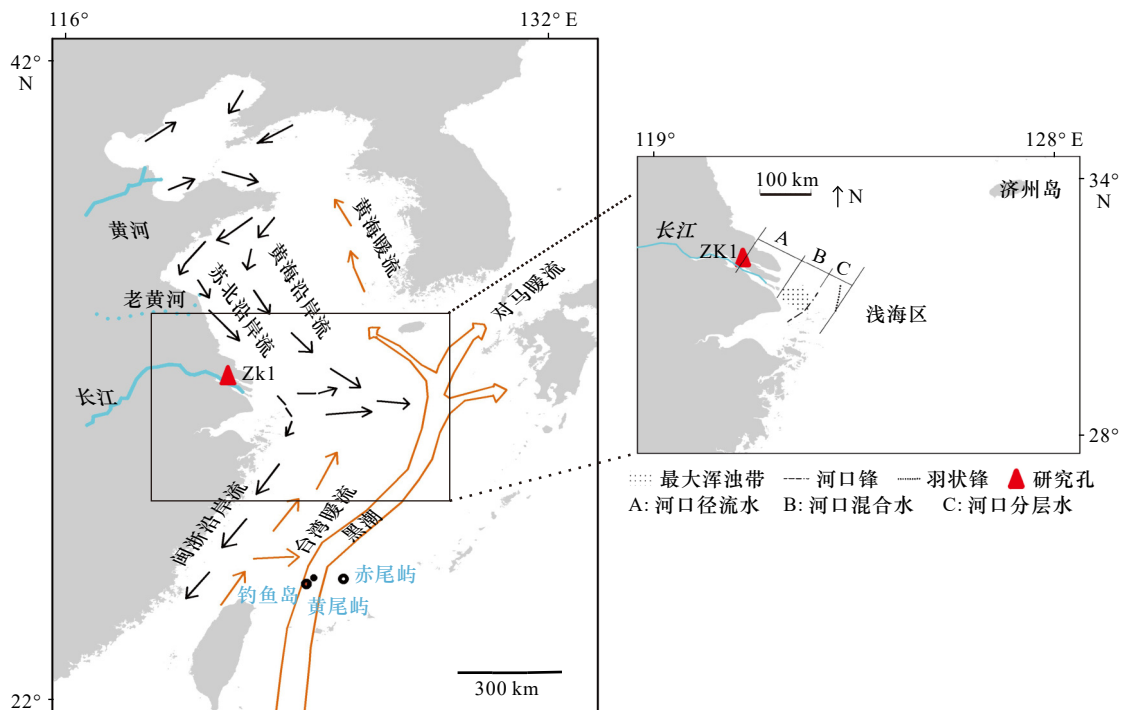


图 1 中国东部陆架区海流分布示意图及采样点位置(据文献 [33-34] 修改)

Fig. 1 The distribution of currents in the eastern shelf area of China and the location of sampling sites (modified from references [33-34])

## 3 样品采集及分析方法

### 3.1 试验方案

采集土壤总有机碳(TOC)、总氮(TN)、稳定碳同位素丰度( $\delta^{13}\text{C}$ )样品 45 件,采用元素分析仪-稳定同位素比值质谱联用仪测进行样品测试。具体测试步

骤见文献 [11]。 $\delta^{13}\text{C}$  分析精度优于 $\pm 0.1\%$ ,计算方法如下:

$$\delta^{13}\text{C} = R_{\text{样品}}/R_{\text{VPDB}} - 1, \quad (1)$$

式中, $\delta^{13}\text{C}$  为测试样品  $\delta^{13}\text{C}$  值; $R_{\text{样品}}$  为测试样品的  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比值; $R_{\text{VPDB}}$  为 VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) 标准物质的  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比值。

粒度测试:采集粒度样品 45 件,采样间距为 1 m。采用激光粒度仪进行粒度测试。

采集原状样品 20 件,进行土体干密度的测试。测试按照规范《土工试验方法标准:GB/T 50123-2019》进行。

微体古生物样品采集及测试。在 ZK1 孔采样微体古生物样品 45 件,采样深度范围为 18.0~63.0 m,采样间距为 1~2 m。有孔虫个体特征的鉴定主要参考文献 [35] 的属种描述。

AMS<sup>14</sup>C 测年。在 ZK1 孔选取了 8 件 AMS<sup>14</sup>C 测年样品,测年对象为无污染的贝壳、植物碎屑与螺壳。

### 3.2 分析方法

沉积物 TOC 埋藏速率计算。由沉积物 TOC 含量(%)、沉积速率 SR(cm/a)及干物质密度  $\rho_d$ (g/cm<sup>3</sup>)计算得到<sup>[36]</sup>。TOC<sub>BF</sub> 为 TOC 埋藏速率,单位为 g/(m<sup>2</sup>·a)。

$$\text{TOC}_{\text{BF}} = \text{TOC} \times \rho_d \times \text{SR}. \quad (2)$$

可以用线性回归模型分析沉积物 TOC 来源。选择 TOC 与 TN 进行拟合,如果两者具有较好的线性相关,则可以依据线性回归截距和 TN 平均含量大致估计沉积物 TOC 来源<sup>[37-38]</sup>。

根据 C/N 与  $\delta^{13}\text{C}$  数值分析 TOC 来源。本文采用基于物质守恒的端元混合方程来估算长江河口地区沉积物有机碳中海源、河口、陆源各端元含量<sup>[28]</sup>:

$$[\text{C}/\text{N}]_s = f_m \times [\text{C}/\text{N}]_m + f_i \times [\text{C}/\text{N}]_i + f_e \times [\text{C}/\text{N}]_e, \quad (3)$$

$$\delta^{13}\text{C}_s = f_m \times \delta^{13}\text{C}_m + f_i \times \delta^{13}\text{C}_i + f_e \times \delta^{13}\text{C}_e, \quad (4)$$

$$1 = f_m + f_i + f_e, \quad (5)$$

式中,  $[\text{C}/\text{N}]_s$  为样品 C/N 值;  $\delta^{13}\text{C}_s$  为样品  $\delta^{13}\text{C}$  值;  $f_m$ 、

$f_i$ 、 $f_e$  分别为海源、陆源以及河口有机碳所占比例;  $[\text{C}/\text{N}]_m$ 、 $[\text{C}/\text{N}]_i$ 、 $[\text{C}/\text{N}]_e$  为海源、陆源以及河口有机质 C/N 特征值;  $\delta^{13}\text{C}_m$ 、 $\delta^{13}\text{C}_i$ 、 $\delta^{13}\text{C}_e$  为海源、陆源以及河口有机碳  $\delta^{13}\text{C}$  特征值。海洋浮游植物 C/N 取值为 7.4,  $\delta^{13}\text{C}$  取值为 -18.0‰<sup>[39-41]</sup>; 陆源有机质 C/N 取值为 10.7,  $\delta^{13}\text{C}$  取值为 -27‰<sup>[26,41]</sup>; 河口浮游植物 C/N 取值为 5.2,  $\delta^{13}\text{C}$  取值为 -30.0‰<sup>[39,41]</sup>。

## 4 结果与讨论

### 4.1 年代序列建立与沉积环境划分

由于测年数据较少(表 1),结合沉积物的岩性、有孔虫种类及其含量、粒度特征及历史地理学,把早中全新世沉积环境划分为 4 个阶段(图 2),记为 U1、U2、U3 和 U4。

表 1 ZK1 孔 AMS<sup>14</sup>C 年代序列

Table 1 AMS<sup>14</sup>C chronological sequence of ZK1 hole

样品编号	深度/m	岩性	测年材料	校正年龄/(cal a BP)
ZK1-1	11.5	灰色粉细砂夹粉质黏土	植物碎屑	2 833
ZK1-2	28.7	灰色泥砂互层	贝壳	4 733
ZK1-3	34.2	灰色泥砂互层	贝壳	5 165
ZK1-4	36.8	灰色泥砂互层	贝壳	5 415
ZK1-5	44.4	灰色粉砂与黏土互层	植物碎屑	9 143
ZK1-6	55.0	灰色粉细砂与黏土互层	植物碎屑	9 790
ZK1-7	57.8	灰色细砂与粉质黏土互层	贝壳	10 450
ZK1-8	63.7	灰色粉质黏土夹粉砂	螺壳	12 230

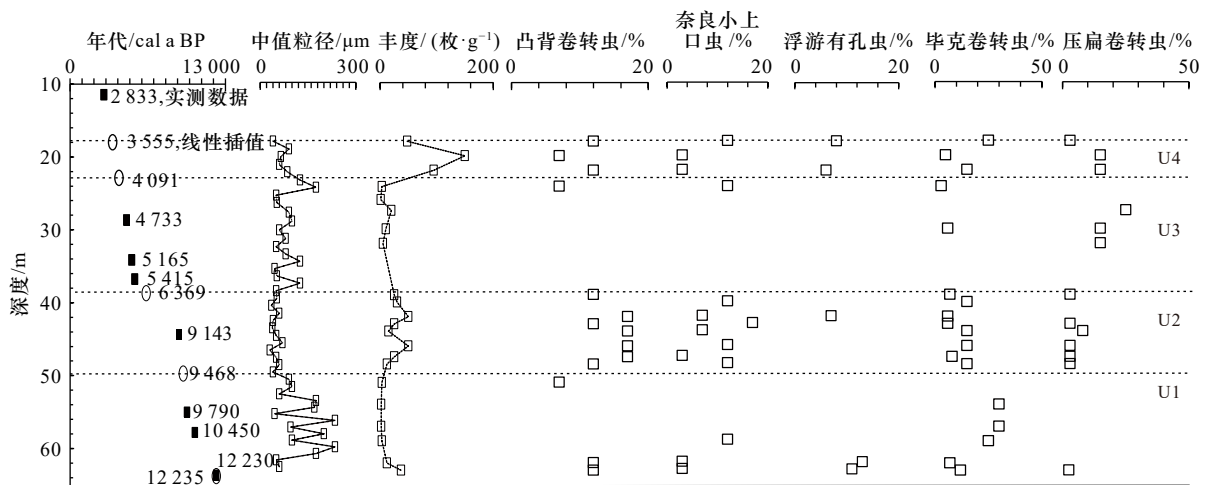


图 2 ZK1 孔沉积环境划分

Fig. 2 Deposition environment division of ZK1 hole

U1 沉积单元:沉积时间为 12 235~9 468 cal a BP,埋深为 63.8~49.7 m,沉积厚度为 14.1 m。岩性为灰色

黏土与灰色粉砂互层,夹砂砾。受到庙岛隆起及浙闽隆起的影响,打开了南黄海-苏北的沉降通道<sup>[42-43]</sup>。

受 MIS5 期海侵影响,海平面上升,海水大规模影响研究区,入海河流的径流坡度降低,在海水顶托下沉积物在近海区域以较高速率沉积。中值粒径表示粒径频数分布的中心趋向,中值粒径大体反映了沉积物的平均动能情况,常被用来作剖面粒度韵律曲线,作为岩性变化的基础,划分沉积相带。该单元中值粒径范围值为 45~235  $\mu\text{m}$ ,平均值为 128  $\mu\text{m}$ 。有孔虫对沉积环境具有良好的指示作用。毕克卷转虫含量 $\geq 20\%$ ,指示潮坪环境;毕克卷转虫含量介于 5%~15% 指示浅海陆架环境;毕克卷转虫含量 $< 2\%$  指示水深大于 20 m 浅海环境<sup>[44]</sup>。压扁卷转虫指示水深 20~50 m 的近岸浅海-浅海相<sup>[45]</sup>。有孔虫丰度为 2~37 枚/g,平均值为 10 枚/g。6 件样品中有 5 件发现广温广盐的沿岸浅水种毕克卷转虫(20.8%,括号内数值为平均含量)。6 件样品中有 1 件发现陆架水团代表种压扁卷转虫(2.5%)。6 件样品中有 3 件发现窄盐型有孔虫,有孔虫属种为奈良小上口虫(6.0%)与凸背卷转虫(10.3%)。6 件样品中有 2 件发现浮游有孔虫,平均含量为 12%。根据粒度及有孔虫测试结果分析,水动力条件变化较为剧烈,与下伏地层呈不整合接触。沿岸浅水种、陆架水团种、窄盐种等在 U1 沉积单元均有分布,结果历史地理学,把该阶段划分为潮汐河道环境。

U2 沉积单元:沉积时间为 9 468 ~ 6 369 cal a BP,埋深为 49.7~38.7 m,沉积厚度为 11.0 m。岩性为灰色黏土与灰色粉砂互层。中值粒径范围值为 30~70  $\mu\text{m}$ ,平均值为 48  $\mu\text{m}$ 。有孔虫丰度为 12~50 枚/g,平均值为 29 枚/g。8 件样品中均发现广温广盐的沿岸浅水种毕克卷转虫(10.9%)。8 件样品中有 6 件发现陆架水团代表种压扁卷转虫(3.8%)。8 件样品中有 7 件发现窄盐型有孔虫,有孔虫属种为奈良小上口虫(10.0%)与凸背卷转虫(14.9%)。8 件样品中有 1 件发现浮游有孔虫(7%)。多种指标指示该阶段为河口湾相沉积环境。

U3 沉积单元:沉积时间为 6 369~4 091 cal a BP,埋深为 38.7~22.9 m,沉积厚度为 15.8 m。岩性为灰色黏土与灰色粉砂互层。中值粒径范围值为 45~175  $\mu\text{m}$ ,平均值为 84  $\mu\text{m}$ 。有孔虫丰度为 1~20 枚/g,平均值为 8 枚/g。5 件样品中有 2 件发现广温广盐的沿岸浅水种毕克卷转虫(4.5%)。5 件样品中有 3 件发现陆架水团代表种压扁卷转虫(18.3%),说明沉积环境水深加大。5 件样品中有 1 件发现窄盐型有孔虫,有孔虫属种为奈良小上口虫(12.0%)与凸背卷转虫(7.0%)。未发现浮游有孔虫。多种指标指示该阶段为潮流砂脊沉积环境。

U4 沉积单元:沉积时间为 4 091~3 555 cal a BP,埋深为 22.9~18.0 m,沉积厚度为 4.9 m。岩性为灰色黏土与灰色粉砂互层。中值粒径范围值为 40~90  $\mu\text{m}$ ,平均值为 68  $\mu\text{m}$ 。有孔虫丰度为 48~150 枚/g,平均值为 98 枚/g。3 件样品均发现广温广盐的沿岸浅水种毕克卷转虫(15.0%)。3 件样品均发现陆架水团代表种压扁卷转虫(11.0%)。3 件样品均发现窄盐型有孔虫,有孔虫属种为奈良小上口虫(6.0%)与凸背卷转虫(10.3%)。3 件样品中有 2 件发现浮游有孔虫 *Globigerina* sp. 与 *Globigerinoides* sp.,未分类,平均含量为 7%。多种指标指示该阶段为前三三角洲相沉积环境。

#### 4.2 TOC 特征及埋藏通量

ZK1 孔 TOC 含量介于 0.26%~1.09%,平均值为 0.41%,变异系数为 0.289。偏度为 4.44,属于右偏态。峰度为 24.97,大于 3,正态分布曲线陡峭(图 3a)。采用偏度和峰度进行总体正态性检验,偏度与峰度检验均不符合正态分布(偏度检验值为 12.87,峰度检验值为 35.66,均大于 1.94)。

ZK1 孔位于长江河口地区,沉积物受到强水动力条件作用,比如径流、河口余环流、潮流、波浪和风暴等作用影响,促使沉积物再悬浮、与表层沉积物混合再沉积或暴露在氧化环境而发生有机碳的氧化分解;此外长江口微生物含量高,促使有机质再矿化,进而抑制了有机碳的保存<sup>[46]</sup>。大河河口附近是有机碳再矿化速率最高的地区<sup>[47]</sup>。长江口泥质区表层沉积物存在显著的再矿化作用,15 cm 以浅的沉积有机碳再矿化速率平均为 8.4 mmol/( $\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )<sup>[48]</sup>。有机碳保存率较低,一般只有 20% 左右<sup>[8]</sup>。在亚马孙河口三角洲,有机碳再矿化作用显著,只有 24% 左右的陆源有机碳被保存下来<sup>[49]</sup>。因此 ZK1 孔有机碳含量不是很高,低于长江河口表层沉积物基准值 0.46%<sup>[50]</sup>。

ZK1 孔干密度含量介于 1.36~1.69  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,沉积速率介于 0.20~1.65  $\text{cm}/\text{a}$ ,根据式(2)计算出碳埋藏通量  $\text{TOC}_{\text{BF}}$ ,结果如图 3b 和图 4 所示。

ZK1 孔碳埋藏通量  $\text{TOC}_{\text{BF}}$  介于 7.4~110.5  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ,平均值为 53.5  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ,变异系数为 0.577。偏度为 0.09,属于右偏态。峰度为 1.22,小于 3,正态分布曲线平坦(图 3b)。偏度检验符合正态分布(偏度检验值为 0.28,小于 1.94)。峰度检验不符合正态分布(峰度检验值为 2.67,大于 1.94),因此整体不符合正态分布。根据图 4 可以看出,  $\text{TOC}_{\text{BF}}$  数值主要受控于沉积速率。

U1 沉积单元:根据  $\text{TOC}_{\text{BF}}$  可以划分为两个单元 U1-1 与 U1-2。U1-1 单元 TOC 含量介于 0.36%~1.09%,

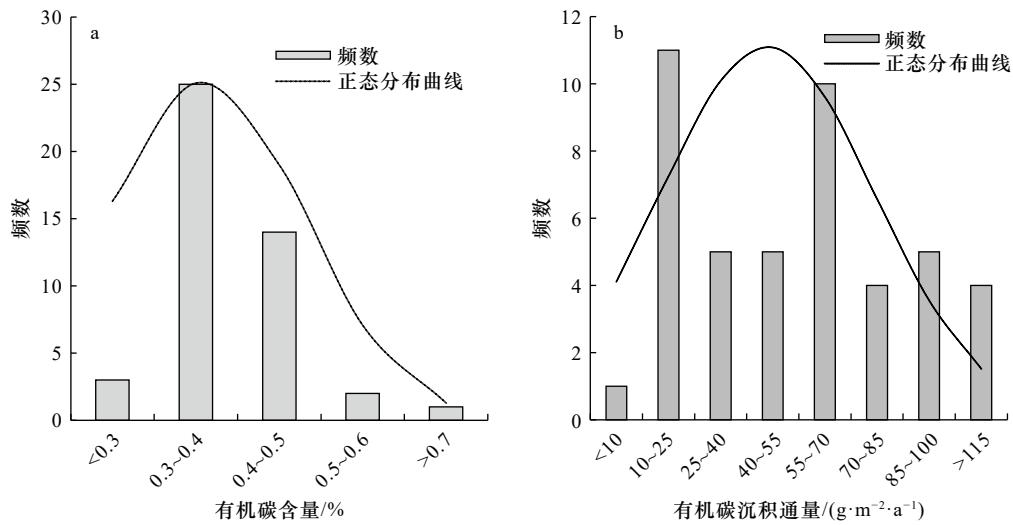


图3 有机碳含量与有机碳沉积通量分布特征

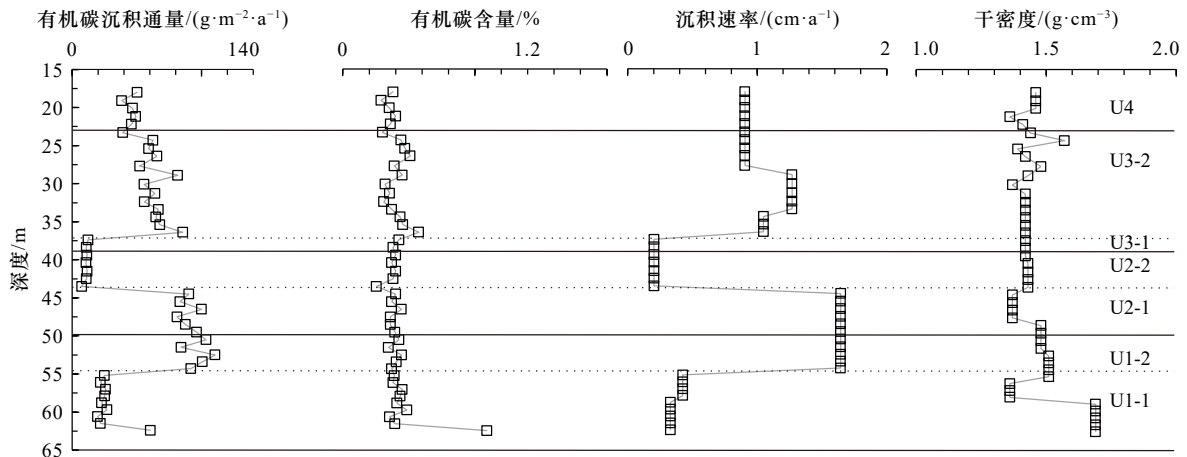
Fig. 3 TOC and TOC<sub>BF</sub> distribution characteristics

图4 不同沉积单元碳通量特征

Fig. 4 Carbon flux characteristics of different sedimentation units

平均值为0.49%，变异系数为0.470。TOC<sub>BF</sub>介于19.7~60.5 g/(m<sup>2</sup>·a)，平均值为27.8 g/(m<sup>2</sup>·a)，变异系数为0.451。U1-1沉积单元TOC<sub>BF</sub>与阿查法拉亚陆架TOC<sub>BF</sub>值28.4 g/(m<sup>2</sup>·a)接近<sup>[51]</sup>。U1-2单元TOC含量介于0.35%~0.45%，平均值为0.40%，变异系数为0.101。TOC<sub>BF</sub>介于84.2~110.5 g/(m<sup>2</sup>·a)，平均值为98.1 g/(m<sup>2</sup>·a)，变异系数为0.104。U1-2沉积单元TOC<sub>BF</sub>与大沽河口滨海湿地TOC<sub>BF</sub>73.2 g/(m<sup>2</sup>·a)接近<sup>[52]</sup>。

U2沉积单元：根据TOC<sub>BF</sub>可以划分为两个单元U2-1与U2-2。

U2-1单元TOC含量介于0.36%~0.44%，平均值为0.39%，变异系数为0.083。TOC<sub>BF</sub>介于81.1~100.1 g/(m<sup>2</sup>·a)，平均值为89.8 g/(m<sup>2</sup>·a)，变异系数为0.081。U2-1沉积单元TOC<sub>BF</sub>与大沽河口滨海湿地TOC<sub>BF</sub>73.2 g/(m<sup>2</sup>·a)接近<sup>[52]</sup>。U2-2单元TOC含量介于0.26%~0.40%，平均值为0.36%，变异系数为0.168。

TOC<sub>BF</sub>介于7.4~11.6 g/(m<sup>2</sup>·a)，平均值为10.5 g/(m<sup>2</sup>·a)，变异系数为0.167。U2-2沉积单元TOC<sub>BF</sub>与渤、黄海陆架区TOC<sub>BF</sub>值13.5 g/(m<sup>2</sup>·a)<sup>[53]</sup>、东海陆架区TOC<sub>BF</sub>值14.7 g/(m<sup>2</sup>·a)<sup>[3]</sup>较为接近，高于北黄海陆架区TOC<sub>BF</sub>值1.2 g/(m<sup>2</sup>·a)<sup>[54]</sup>、全球陆架沉积TOC<sub>BF</sub>值4.2 g/(m<sup>2</sup>·a)<sup>[55]</sup>。

U3沉积单元：根据TOC<sub>BF</sub>可以划分为两个单元U3-1与U3-2。U3-1单元TOC含量介于0.38%~0.43%，平均值为0.40%，变异系数为0.079。TOC<sub>BF</sub>介于11.0~12.2 g/(m<sup>2</sup>·a)，平均值为11.6 g/(m<sup>2</sup>·a)，变异系数为0.081。U3-1沉积单元TOC<sub>BF</sub>与渤黄海陆架区TOC<sub>BF</sub>值13.5 g/(m<sup>2</sup>·a)<sup>[53]</sup>接近。U3-2单元TOC含量介于0.30%~0.58%，平均值为0.41%，变异系数为0.145。TOC<sub>BF</sub>介于39.1~85.6 g/(m<sup>2</sup>·a)，平均值为63.1 g/(m<sup>2</sup>·a)，变异系数为0.189。U3-2沉积单元TOC<sub>BF</sub>与大沽河口滨海湿地TOC<sub>BF</sub>值73.2 g/(m<sup>2</sup>·a)接近<sup>[51]</sup>。

U4沉积单元：TOC含量介于0.29%~0.40%，平

均值为 0.36%, 变异系数为 0.116。TOC<sub>BF</sub> 介于 38.3~50.2 g/(m<sup>2</sup>·a), 平均值为 46.1 g/(m<sup>2</sup>·a), 变异系数为 0.102。U4 沉积单元为前三角洲沉积环境, TOC<sub>BF</sub> 与亚马孙河口外陆架区 TOC<sub>BF</sub> 值 58.2 g/(m<sup>2</sup>·a) 接近<sup>[49]</sup>, 但远低于黄河三角洲前缘相 TOC<sub>BF</sub> 值 1 762.0 g/(m<sup>2</sup>·a)<sup>[54]</sup>。

### 4.3 碳来源分析

#### 4.3.1 基于 C/N(TOC/TN)比值的碳来源分析

C/N 比值通常用来判断有机质的来源<sup>[56]</sup>。一般认为海洋藻类含有较高的蛋白质和脂类, C/N 比值小于 8 的沉积物为典型海洋有机质来源<sup>[57]</sup>。而陆生维管植物和挺水植物富含纤维素和木质素, 其 C/N 值一般大于 20<sup>[58]</sup>。C/N 比值大于 12 为陆源有机质<sup>[59]</sup>。考虑到从沉积物中完全分离有机氮非常困难, 因此常用 TN 含量代表有机氮含量。然而, 由于沉积物成岩过程中黏土矿物具有吸附效应, 细粒沉积物中含有较多的黏土矿物和表面负电荷, 容易吸附 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 可能会使 C/N 有所下降<sup>[58]</sup>。如果无机氮仅占 TN 的很小部分, 那么通常不会影响有机质来源的识别<sup>[59]</sup>。依据线性回归的截距和 TN 平均含量可大致估计沉积物 TOC 来源<sup>[37-38]</sup>。ZK1 孔沉积物的 TOC 与 TN 含量的回归分析结果表明 TOC 与 TN 相关性高, 相关系数为 0.728, 但截距数值与 TN 平均值的比值高达 53%(图 5), 远高于 Hu 等<sup>[37]</sup> 的数值 20%。表 2 为不同沉积单元 TOC 与 TN 的拟合参数统计表, 可以看出拟合式截距与 TN 平均值的比值较大, 最小值也大于 20%(表 2), 因此不建议单一采用 C/N 进行 TOC 来源分析。

沉积物 C/N 受有机质来源及其搬运、埋藏和成岩作用的影响。在搬运和沉积过程中主要受再矿化作用、沥滤作用、腐殖化作用、氧化作用。土体中有机质在微生物作用下再矿化, 生成 CO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等无

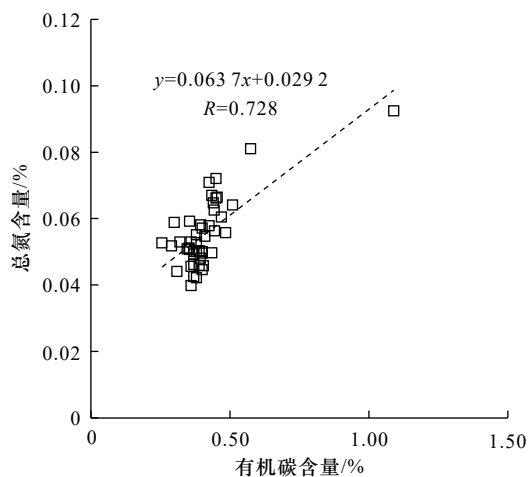


图 5 有机碳与总氮拟合特征

Fig. 5 TOC and TN fitting characteristics

表 2 不同沉积单元有机碳与总氮拟合特征

Table 2 TOC and TN fitting characteristics of different sedimentation units

沉积单元	拟合式	相关系数	TN 平均值/%	拟合式截距与 TN 平均值的比值/%
全部样本	$y = 0.0637x + 0.0292$	0.728	0.055	53
U1	$y = 0.059x + 0.0291$	0.848	0.056	52
U2	$y = 0.0345x + 0.0393$	0.302	0.052	75
U3	$y = 0.1054x + 0.0157$	0.751	0.059	27
U4	$y = -0.0229x + 0.0567$	0.192	0.045	126

机化合物或甲烷等简单有机化合物, 微生物通过固定外部氮源使 N 的含量增加, 加上有机碳的进一步呼吸, 造成 C/N 降低。可溶有机物通过数个月的沥滤作用, 造成 C 的损失速率小于 N 的损失速率, 导致 C/N 稍有提升<sup>[60]</sup>。有机质通过腐殖化作用生成更为复杂的有机物(腐殖质: 多酚、醌与类木质素等), 造成 C/N 降低。难溶物质(木质素等)的降解速率非常缓慢<sup>[61]</sup>, C 和 N 的损失速率几乎相同, 此阶段 C/N 基本稳定, 这个过程可持续数千年。有机质在输送过程中受氧化作用影响, 有机质在沉积再悬浮过程中被降解成营养盐或被转化为 CO<sub>2</sub>, 导致碳的损失, C/N 比值变小。

#### 4.3.2 基于图解法的碳来源分析

相比 C/N 值, 有机碳同位素组成不易受生物活动的影响, 更适合分析有机碳来源。植物碳利用途径的不同导致碳同位素分馏。植物通过光合作用吸收 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 合成有机质, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 CO<sub>2</sub> 从细胞间隙进入叶肉细胞时会遇到一定的阻力, 由于动力学分馏效应的影响, 质量较轻的 H<sup>12</sup>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>、<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 由于扩散速率快而更易被植物吸收<sup>[62]</sup>, H<sup>13</sup>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 在向植物气孔扩散过程中会发生同位素分馏。

当水体的 pH 处于 5 时, 此时水体中溶解的碳源以 CO<sub>2</sub> 为主; 当 pH 介于 7.5~8.0 时, 水体中溶解的碳源以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为主<sup>[63]</sup>。Maberly<sup>[64]</sup> 和 Xu 等<sup>[65]</sup> 的研究证实水体 pH 升高会导致溶解的无机碳含量降低, 进而抑制了碳同位素的分馏。大气中 CO<sub>2</sub> 作为植物的碳源, 其 δ<sup>13</sup>C 值约为 -7‰。长江口近海海水 pH 为 7.88~7.92; 海水 pH 变化不大, 一般在 8.0~8.5 之间。海水中的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子作为藻类最主要的碳源, 其 δ<sup>13</sup>C 约为 0‰<sup>[58]</sup>。当植物利用水中溶解的 CO<sub>2</sub> 进行光合作用时, 其 δ<sup>13</sup>C 组成偏轻(偏负), 与 C3 植物相类似; 当浮游植物利用 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 进行光合作用时, 其 δ<sup>13</sup>C 值偏重(偏正), 与部分 C4 植物 δ<sup>13</sup>C 的变化范围相重叠<sup>[66]</sup>。C3 循环(超过 90% 的植物为 C3 植物)时间长, 分馏大,

光合作用碳同化的途径主要通过卡尔文循环,大气中 $\text{CO}_2$ 被细胞吸收后经扩散发生动力分馏,所以C3植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 相对偏轻(偏负), $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-21\%$ ~ $-38\%$ ,平均为 $-27\%$ <sup>[67]</sup>。C4循环(少数植物为C4循环,如甘蔗、玉米和高粱等)时间较短,其同化 $\text{CO}_2$ 的速率比C3循环快1倍多,因此分馏较小(降低 $-7\%$ 左右), $\delta^{13}\text{C}$ 值相对偏重(偏正)。

ZK1孔 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-27.16\%$ ~ $-23.35\%$ ,平均值为 $-25.36\%$ 。整体表现为偏陆源特征,处于河口浮游

生物 $\delta^{13}\text{C}$ 值的尾部(偏正)。 $\delta^{13}\text{C}$ 值变异系数为0.025,说明 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围不大,较为稳定。偏度为 $-0.06$ ,属于左偏态。峰度为3.3,接近3,正态分布曲线较为平坦。采用偏度和峰度进行总体正态性检验,偏度、峰度检验均符合正态分布(偏度检验值为0.16,小于1.94;峰度检验值为0.70,小于1.94)。把ZK1孔 $\delta^{13}\text{C}$ 值与C/N值投影到图6中,分析有机质来源。投影点主要落在淡水藻类与淡水颗粒碳的范围区间,仅U3沉积单元1个点落入海洋藻类区间。

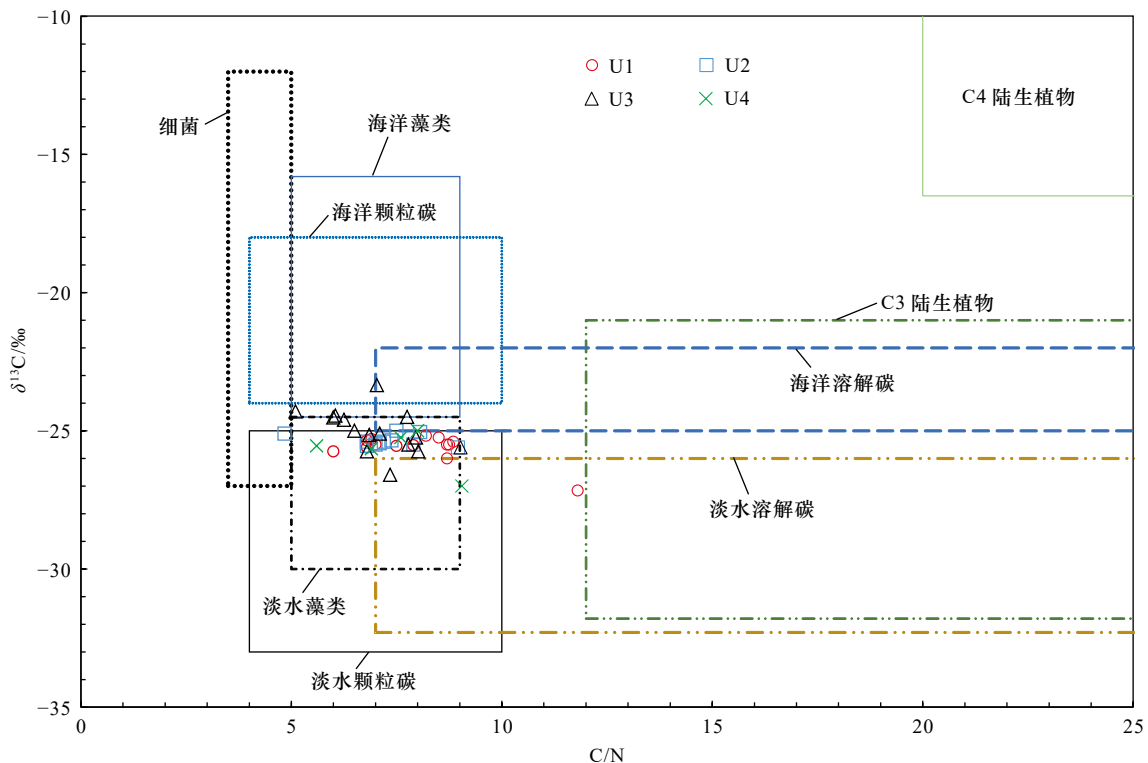


图6 细菌、藻类、水体与ZK1孔中 $\delta^{13}\text{C}$ 与C/N特征(根据文献[68]修改)

Fig. 6 Characteristics of  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N in bacteria, algae, water column and ZK1 hole (modified from reference [68])

从长江流域-长江河口-浅海区域,基于表层沉积物中C/N与 $\delta^{13}\text{C}$ 的统计结果,C/N值由河口径流水区域表层沉积物(11.0)-河口混合水(10.0)-河口分层水(7.1)-浅海(6.6)<sup>[12-20]</sup>逐渐减小; $\delta^{13}\text{C}$ 值由河口径流水区域表层沉积物( $-27.0\%$ )-河口混合水( $-23.2\%$ )-河口分层水( $-22.6\%$ )-浅海( $-21.1\%$ )逐渐增大(偏正)<sup>[12-20]</sup>。把ZK1孔 $\delta^{13}\text{C}$ 值与C/N值投影到图7中,分析沉积物形成时的水团特征。投影点主要落在流域输入区域沉积物与河口径流水区域沉积物的范围区间。U3沉积单元1个点落入3区相交区域(河口混合水区域、河口径流水区域与流域输入区域)沉积物范围区间。U3沉积单元1个点落入4区相交区域(流域输入区域、河口混合水区域、河口径流水区域

与流域输入区域)沉积物范围区间。

#### 4.3.3 基于三元模型的碳来源分析

以C/N与 $\delta^{13}\text{C}$ 做为示踪物对有机碳来源进行定性分析发现,研究的ZK1孔沉积物有机碳来源存在3种端元混合的可能,即海洋、河口浮游植物以及陆地有机质均对TOC有贡献。受生物地球化学作用影响,C/N与 $\delta^{13}\text{C}$ 在迁移和转化的过程中可能会发生改变,因此单独以C/N或 $\delta^{13}\text{C}$ 的某一种作为示踪物进行有机碳来源分析,定量分析结果会存在不确定性。当两种示踪物存在良好相关性的时候,可以将其联合用做有机碳来源定量分析<sup>[69]</sup>。

进行ZK1孔C/N与 $\delta^{13}\text{C}$ 的相关性分析,相关系数为 $-0.536$ ,相关性较张明亮等<sup>[25]</sup>的分析结果高;F

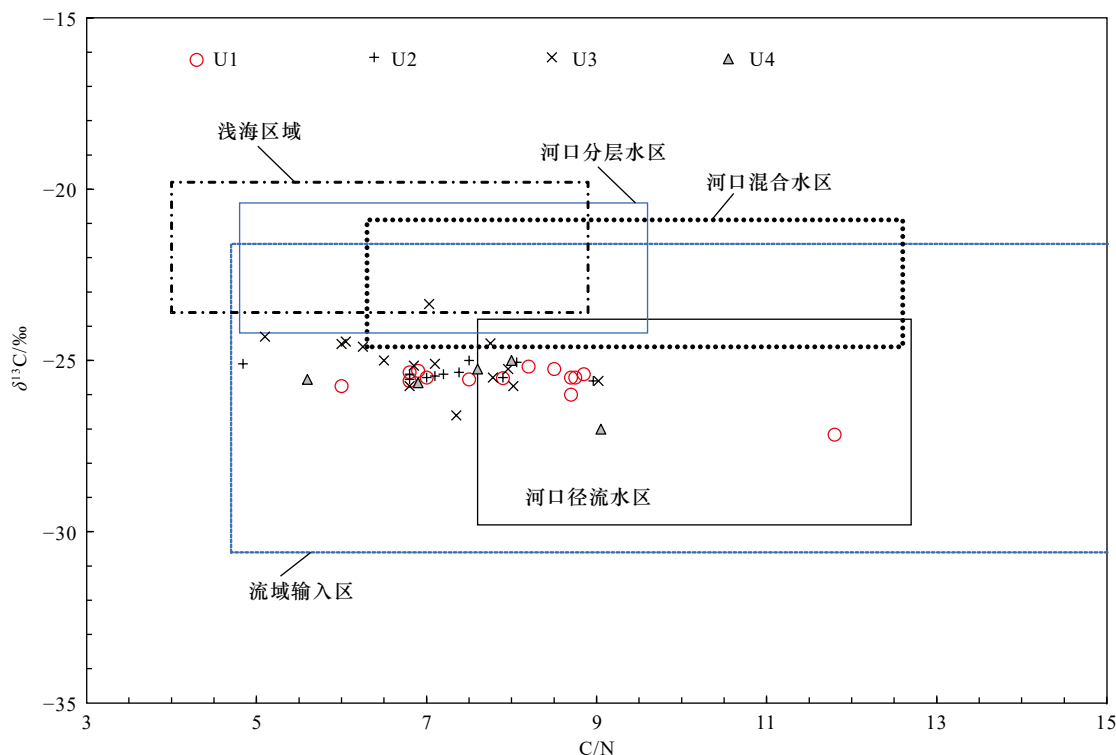


图 7 长江口不同沉积区域表层沉积物与 ZK1 孔沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  与 C/N 特征<sup>[12-20]</sup>

Fig. 7 Characteristics of  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N of surface sediments and ZK1 hole sediments in different depositional areas of the Changjiang River Estuary<sup>[12-20]</sup>

检验的 Significance F 为 0.000 18,  $p=0.005$  5, 远小于 0.05 (图 8), 因此可以采用 C/N 与  $\delta^{13}\text{C}$  进行 TOC 来源的定量分析。

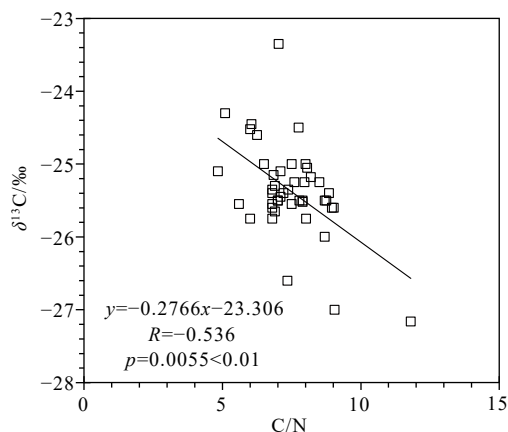


图 8 C/N 与  $\delta^{13}\text{C}$  线性拟合图

Fig. 8 C/N with  $\delta^{13}\text{C}$  linear fit plot

一般海洋浮游植物 C/N 多介于 5~9 之间, 符合 Redfield 比值<sup>[40]</sup>; 河口浮游植物 C/N 多介于 5.0~14.6<sup>[39]</sup>, 陆源土壤有机碳含量相对较高, 因此 C/N 要高于海源有机质, 一般介于 10~14; 陆源植物有机质由于富含木质素、棕黄酸、腐殖酸等高分子化合物, C/N 可以达 10~1 000<sup>[61]</sup>。ZK1 孔 C/N 值介于 4.8~11.8, 平均值为 7.4, 变异系数为 0.163 5, 变化较小。ZK1

孔 C/N 表现出 TOC 来源为多源。

一般海洋浮游植物生物  $\delta^{13}\text{C}$  特征值介于  $-21\text{‰} \sim -18\text{‰}$ <sup>[26]</sup>; 河口浮游生物  $\delta^{13}\text{C}$  特征值介于  $-35\text{‰} \sim -2\text{‰}$ <sup>[39-40]</sup>; 陆地 C3 植物  $\delta^{13}\text{C}$  特征值多介于  $-33\text{‰} \sim -22\text{‰}$ , 而陆地 C4 植物  $\delta^{13}\text{C}$  特征值偏正, 多介于  $-16\text{‰} \sim -9\text{‰}$ <sup>[70]</sup>。ZK1 孔  $\delta^{13}\text{C}$  值介于  $-27.16\text{‰} \sim -23.35\text{‰}$ , 变异系数为 0.025, 变化小。根据 Boutton 等<sup>[71]</sup> 提出的二端源模型, 可以根据  $\delta^{13}\text{C}$  值计算 C3 与 C4 植物对 TOC 的贡献量。根据计算结果进行统计分析, C3 植物对 TOC 的贡献量占比介于 72%~100%, 平均值高达 87%; C4 植物对 TOC 的贡献量占比介于 0%~28%, 平均值为 13%。

根据众多学者的研究成果, 取海洋浮游植物、河口浮游植物、陆源有机质 C/N 与  $\delta^{13}\text{C}$  特征值的平均值, 作为式 (3) 至式 (5) 的特征值。海洋浮游植物 C/N 取值为 7.4,  $\delta^{13}\text{C}$  取值为  $-18.0\text{‰}$ <sup>[39-41]</sup>; 陆源有机质 C/N 取值为 10.7,  $\delta^{13}\text{C}$  取值为  $-27\text{‰}$ <sup>[26, 41]</sup>; 河口浮游植物 C/N 取值为 5.2,  $\delta^{13}\text{C}$  取值为  $-30.0\text{‰}$ <sup>[39, 41]</sup>。

根据 C/N 与  $\delta^{13}\text{C}$  基于物质守恒的端元混合方程 (式 (3) 至式 (5)) 来估算沉积物中海洋浮游植物、河口浮游植物、陆源有机碳对 TOC 的贡献。其中有 5 个样本河口端元出现了负值, 1 个样本海源与陆源端元出现了负值, 结果无效。对有效结果进行统计分析, 见图 9。

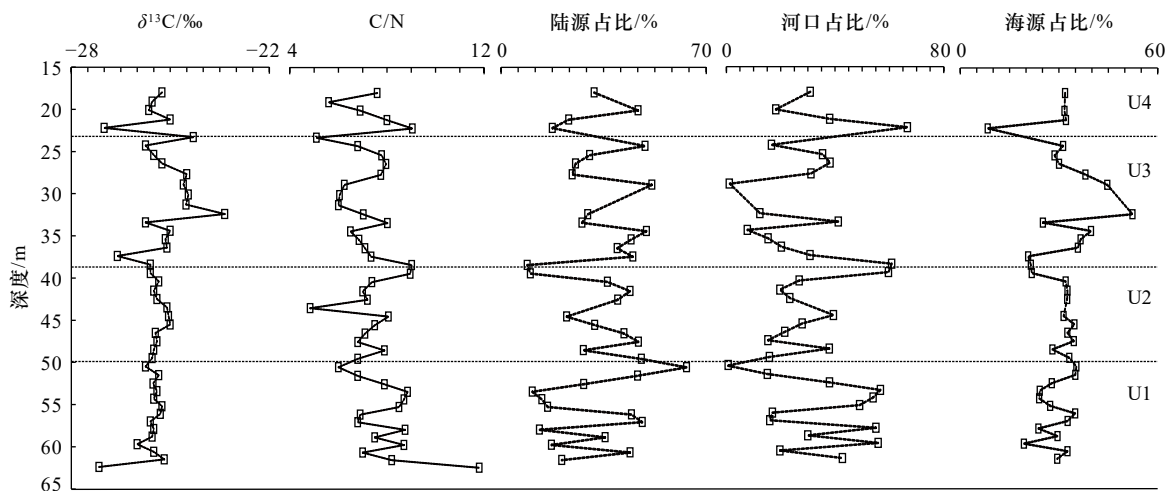


图9 有机碳来源占比分析

Fig. 9 Analysis of organic carbon sources as a percentage

ZK1 孔海洋浮游植物对 TOC 的贡献量介于 8%~52%，平均值为 31%，变异系数为 0.214。偏度为 -0.09，属于左偏态。峰度为 1.2，小于 3，正态分布曲线平坦。采用偏度和峰度进行总体正态性检验，偏度、峰度检验均符合正态分布（偏度检验值为 0.31，小于 1.94；峰度检验值为 0.35，小于 1.94）。

ZK1 孔河口浮游植物对 TOC 的贡献量介于 0%~67%，平均值为 31%，变异系数为 0.558，相交海源与陆源变异系数最大。偏度为 -0.35，属于左偏态。峰度为 0.71，小于 3，正态分布曲线平坦。采用偏度和峰度进行总体正态性检验，偏度检验符合正态分布（偏度检验值为 0.97，小于 1.94）。峰度检验不符合正态分布（峰度检验值为 3.30，大于 1.94），因此整体不符合正态分布。

ZK1 孔陆源有机碳对 TOC 的贡献量介于 18%~64%，平均值为 38%，变异系数为 0.311。偏度为 -0.09，属于左偏态。峰度为 0.95，小于 3，正态分布曲线平坦。采用偏度和峰度进行总体正态性检验，偏度检验符合正态分布（偏度检验值为 0.25，小于 1.94）。峰度检验不符合正态分布（峰度检验值为 2.93，大于 1.94），因此整体不符合正态分布。

4 个沉积单元中，U3 沉积单元海洋浮游植物对 TOC 的贡献量最高，U4 沉积单元贡献量最低；U4 沉积单元河口浮游植物对 TOC 的贡献量最高，U2 沉积单元贡献量最低；U2、U3 沉积单元陆源有机碳对 TOC 的贡献量高，U1、U4 沉积单元贡献量低。整体陆源有机碳的贡献量大于河口浮游植物与海洋浮游植物的贡献量。

#### 4.4 沉积环境演化对沉积物 TOC 的影响

在末次冰期期间，东黄海海平面大概在 20 000 a

BP 达到最低值，之后随着气候回暖，海平面逐渐上升，起始阶段(U1)沉积物迅速充填末次冰盛期时形成的巨大沉积空间，有机质降解慢，因此，高等植物碎屑在砂质沉积物中保存较好，C/N 较高<sup>[28]</sup>。之后海平面继续上升会导致 U2、U3 沉积单元水深较大，TOC 在水体的滞留时间变长，进而增加了 TOC 矿化量，不利于土壤 TOC 保存。此外，温度增加一般不利于 TOC 的保存<sup>[72]</sup>，U2、U3 沉积时期处于大暖期，相较于 U1、U4 沉积单元不利于沉积物 TOC 保存(图 10)。

U1 沉积单元：该阶段海平面处于上升阶段，水深约为 8~14 m，ZK1 孔沉积环境由河流相转变为潮汐

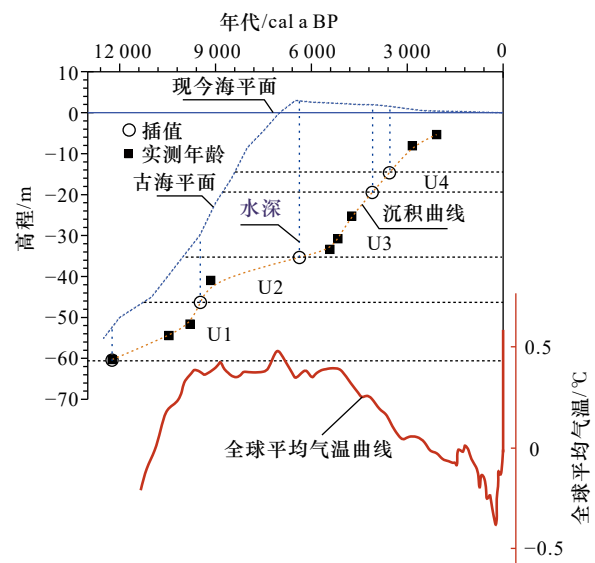


图 10 ZK1 孔土体沉积时的水深变化

Fig. 10 Water depth variation during deposition of ZK1 hole

海平面数据来自文献 [74-75]，气温曲线来自文献 [76]

Sea level data cited from the references [74-75], temperature curves cited from the reference [76]

河道相,此阶段 C/N 显著降低,平均值为 8.0(一般均小于 10), $\delta^{13}\text{C}$  由偏负逐渐偏正。该阶段沉积速率较高(图 10),可达 0.51 cm/a,在快速堆积情况下,陆源有机质保存率较高,有机碳含量(平均值为 0.45%) 在 4 个沉积单元中最高。海洋浮游植物对 TOC 的贡献量介于 19%~35%,平均值为 29%,变异系数为 0.180。河口浮游植物对 TOC 的贡献量介于 0%~57%,平均值为 35%,变异系数为 0.560。陆源有机碳对 TOC 的贡献量介于 19%~64%,平均值为 36%,变异系数为 0.400。海洋浮游植物对有机质贡献最小,陆源对 TOC 的贡献量稍高于河口浮游植物,这与采用无机元素组成揭示的物源来源一致,即该段沉积物源主要由长江携带而来<sup>[73]</sup>。

U2 沉积单元:该阶段海平面继续上升,ZK1 孔沉积环境由潮汐河道相转变为河口湾相,在高海平面期,水深最大达 38 m。由于水深较大,长江物源、河口浮游植物与海洋浮游植物要经过较长距离才能沉积保存,沉积速率(0.35 cm/a)在 4 个沉积单元中最低,再加上该阶段温度高(图 10),因此 TOC 含量较低,平均值仅为 0.38%,C/N 值进一步降低, $\delta^{13}\text{C}$  较 U1 沉积单元进一步偏正,显示海相属性增强。海洋浮游植物对 TOC 的贡献量介于 22%~35%,平均值为 31%,较 U1 沉积单元贡献量增加,这与 C/N 值的分析结果一致。河口浮游植物对 TOC 的贡献量介于 15%~60%,平均值为 29%,变异系数为 0.470。陆源有机碳对 TOC 的贡献量介于 19%~51%,平均值为 40%,变异系数为 0.260。三类碳源的贡献量以陆源最高,这与采用无机元素组成揭示的物源来源一致,即该段沉积物源主要由长江携带而来<sup>[73]</sup>。

U3 沉积单元:自该阶段起,海平面开始下降,ZK1 孔沉积环境由河口湾转变为潮流砂脊相。该阶段水深逐渐降低,在沉积单元末尾,水深约为 20 m,沉积速率(0.70 cm/a)较 U2 沉积单元提高了 1 倍,C/N 值进一步降低, $\delta^{13}\text{C}$  较 U2 沉积单元进一步逐渐偏正,显示海相属性增强。海洋浮游植物对 TOC 的贡献量介于 21%~52%,平均值为 34%,这与 C/N 值的分析结果一致。河口浮游植物对 TOC 的贡献量介于 0%~57%,平均值为 35%,变异系数为 0.560。陆源有机碳对 TOC 的贡献量介于 18%~54%,平均值为 40%,变异系数为 0.280。陆源有机碳对 TOC 的贡献量与 U2 单元持平。

U4 沉积单元:该阶段海平面继续下降,ZK1 孔沉

积环境由潮流砂脊相转变为前三三角洲相。该阶段水深逐渐降低,在沉积单元末尾,水深约为 15 m,沉积速率(0.91 cm/a)进一步提高,C/N 值较 U2、U3 沉积单元高, $\delta^{13}\text{C}$  也较 U2、U3 沉积单元高,显示海相属性减弱。海洋浮游植物对 TOC 的贡献量介于 8%~32%,平均值为 26%,变异系数为 0.450,较 U2、U3 沉积单元对 TOC 的贡献量低。河口浮游植物对 TOC 的贡献量介于 18%~67%,平均值为 38%,变异系数为 0.530。陆源有机碳对 TOC 的贡献量介于 25%~50%,平均值为 36%,变异系数为 0.310,陆源对 TOC 的贡献量最高。U2、U3 随着全球气温增加,降水量随之增加,陆地初级生产力提高,流域植被和土壤碳储量通常也会增加<sup>[77]</sup>,陆源输入到海洋的外源碳增加,U2、U3 陆源 TOC 含量占比较 U1、U4 沉积单元高。

## 5 结论

根据 ZK1 孔 TOC、TN 与  $\delta^{13}\text{C}$  测试结果,结合粒度数据及有孔虫数据、AMS<sup>14</sup>C 测年数据,对长江河口地区早中全新世的沉积环境、碳埋藏速率与碳来源进行了解析,获得了以下结论:

(1) ZK1 孔沉积物受多种作用或因素影响,TOC 含量不高,平均值为 0.41%,低于长江河口表层沉积物基准值 0.46%。TOC<sub>BF</sub> 介于 7.4~110.5 g/(m<sup>2</sup>·a) 之间,TOC<sub>BF</sub> 数值主要受控于沉积速率的影响。

(2) ZK1 孔沉积物的 TOC 与 TN 含量的整体回归分析,拟合式截距数值与 TN 平均值的比值为 53%,大于 20%;不同沉积单元的回归分析结果表明:拟合式截距数值与 TN 平均值的比值也较大,最小值也大于 20%,不建议采用单一 TOC/TN 进行有机质来源分析。

(3) ZK1 孔  $\delta^{13}\text{C}$  与 C/N 投影点主要落在淡水藻类与淡水颗粒碳的范围区间及流域输入区域沉积物与河口径流区域沉积物的范围区间,因此 ZK1 孔  $\delta^{13}\text{C}$  整体表现为偏陆源特征。

(4) ZK1 孔海洋浮游植物对 TOC 的贡献量介于 8%~52%,平均值为 31%;河口浮游植物对 TOC 的贡献量介于 0%~67%,平均值为 31%;陆源有机碳对 TOC 的贡献量介于 18%~64%,平均值为 38%。整体上陆源有机碳的贡献量大于河口浮游植物与海洋浮游植物,这与图解法的分析结果基本一致。全新世以来的海平面变化、温度变化是影响 TOC 含量与来源的关键影响因素。

## 参考文献:

- [1] Zonneveld K A F, Versteegh G J M, Kasten S, et al. Selective preservation of organic matter in marine environments; processes and im-

- pact on the sedimentary record[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(2): 483–511.
- [2] Kuzyakov Y, Friedel J K, Stahr K. Review of mechanisms and quantification of priming effects[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32(11/12): 1485–1498.
- [3] Hu Limin, Shi Xuefa, Yu Zhigang, et al. Distribution of sedimentary organic matter in estuarine-inner shelf regions of the East China Sea: implications for hydrodynamic forces and anthropogenic impact[J]. *Marine Chemistry*, 2012, 142–144: 29–40.
- [4] 高立蒙. 渤、黄海表层沉积物中有机碳的分布、来源与保存[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2016.
- Gao Liming. Distribution, sources and preservation of organic carbon in surface sediments of the Bobai Sea and Yellow Sea[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2016.
- [5] Li Penghui, Chen Ling, Zhang Wen, et al. Spatiotemporal distribution, sources, and photobleaching imprint of dissolved organic matter in the Yangtze Estuary and its adjacent sea using fluorescence and parallel factor analysis[J]. *PLoS One*, 2015, 10(6): e0130852.
- [6] 潘慧慧, 姚鹏, 赵彬, 等. 基于水淘选分级的长江口最大浑浊带附近颗粒有机碳的来源、分布和保存[J]. *海洋学报*, 2015, 37(4): 1–15.
- Pan Huihui, Yao Peng, Zhao Bin, et al. Sources, distribution and preservation of size-fractionated particulate organic carbon in the turbidity maximum zone of the Changjiang Estuary based on water elutriation[J]. *Haiyang Xuebao*, 2015, 37(4): 1–15.
- [7] Hedges J I, Keil R G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49(2/3): 81–115.
- [8] Blair N E, Aller R C. The fate of terrestrial organic carbon in the marine environment[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2012, 4: 401–423.
- [9] Zhan Qing, Wang Zhanghua, Xie Yan, et al. Assessing C/N and  $\delta^{13}\text{C}$  as indicators of Holocene sea level and freshwater discharge changes in the subaqueous Yangtze Delta, China[J]. *The Holocene*, 2012, 22(6): 697–704.
- [10] 叶君, 姚鹏, 徐亚宏, 等. 长江口盐度梯度下不同形态碳的分布、来源与混合行为[J]. *海洋学报*, 2019, 41(4): 15–26.
- Ye Jun, Yao Peng, Xu Yahong, et al. Distribution, sources and mixing behavior of different carbon species along a salinity gradient in the Changjiang Estuary[J]. *Haiyang Xuebao*, 2019, 41(4): 15–26.
- [11] 王春禹, 姚鹏, 赵彬. 长江口表层沉积物中正构烷烃的高分辨分布特征及有机碳来源解析[J]. *海洋学报*, 2020, 42(10): 1–13.
- Wang Chunyu, Yao Peng, Zhao Bin. High-resolution distribution of *n*-alkanes and source apportionment of organic carbon in surface sediments of the Changjiang River Estuary[J]. *Haiyang Xuebao*, 2020, 42(10): 1–13.
- [12] Wu Yanbo, Zhang Jing, Liu Sumei, et al. Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2007, 71(1/2): 13–25.
- [13] 茅昌平, 季峻峰, 罗郢, 等. 长江干流颗粒有机碳及其同位素组成的季节性输送特征[J]. *地学前缘*, 2011, 18(6): 161–168.
- Mao Changping, Ji Junfeng, Luo Yun, et al. Seasonal variation in the flux and isotopic composition of particulate organic carbon along the mainstream of the Changjiang River[J]. *Earth Science Frontiers*, 2011, 18(6): 161–168.
- [14] Liu M, Hou Lijun, Xu S Y, et al. Organic carbon and nitrogen stable isotopes in the intertidal sediments from the Yangtze Estuary, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52(12): 1625–1633.
- [15] Cai Deling, Han Yibing. Carbon isotopic composition and flux of particulate organic matter in the Changjiang River[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1998, 17(3): 337–342.
- [16] 吴丹丹, 葛晨东, 高抒, 等. 长江口沉积物碳氮元素地球化学特征及有机质来源分析[J]. *地球化学*, 2012, 41(3): 207–215.
- Wu Dandan, Ge Chendong, Gao Shu, et al. Carbon, nitrogen geochemical character and source analyses in Changjiang estuarine sediments[J]. *Geochimica*, 2012, 41(3): 207–215.
- [17] Zhu Chun, Wang Zhanghua, Xue Bin, et al. Characterizing the depositional settings for sedimentary organic matter distributions in the Lower Yangtze River-East China Sea Shelf System[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2011, 93(3): 182–191.
- [18] Wu Ying, Eglinton T, Yang Liyang, et al. Spatial variability in the abundance, composition, and age of organic matter in surficial sediments of the East China Sea[J]. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, 2013, 118(4): 1495–1507.
- [19] 高建华, 汪亚平, 潘少明, 等. 长江口外海域沉积物中有机物的来源及分布[J]. *地理学报*, 2007, 62(9): 981–991.
- Gao Jianhua, Wang Yaping, Pan Shaoming, et al. Source and distribution of organic matter in seabed sediments of the Changjiang River Estuary and its adjacent sea area[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2007, 62(9): 981–991.
- [20] 赵彬, 姚鹏, 潘慧慧, 等. 长江口表层沉积物中有机碳的来源、分布与成岩状态[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2015, 45(11): 49–62.
- Zhao Bin, Yao Peng, Pan Huihui, et al. Sources, distribution and diagenetic state of sedimentary organic carbon in the Changjiang Estuary[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2015, 45(11): 49–62.
- [21] Middelburg J J, Nieuwenhuize J. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary[J]. *Marine Chemistry*, 1998, 60(3/4): 217–225.
- [22] Lamb A L, Vane C H, Wilson G P, et al. Assessing  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios from organic material in archived cores as Holocene sea level and palaeoenvironmental indicators in the Humber Estuary, UK[J]. *Marine Geology*, 2007, 244(1/4): 109–128.
- [23] Yang Shouye, Tang Min, Yim W W S, et al. Burial of organic carbon in Holocene sediments of the Zhujiang (Pearl River) and Changjiang (Yangtze River) estuaries[J]. *Marine Chemistry*, 2011, 123(1/4): 1–10.
- [24] Yao Peng, Yu Zhigang, Bianchi T S, et al. A multiproxy analysis of sedimentary organic carbon in the Changjiang Estuary and adjacent

- shelf[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, 120(7): 1407–1429.
- [25] 张明亮, 姜美洁, 付翔, 等. 莱州湾沉积物有机质来源[J]. *海洋与湖沼*, 2014, 45(4): 741–746.  
Zhang Mingliang, Jiang Meijie, Fu Xiang, et al. The source of organic matter in the sediment of Laizhou Bay[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2014, 45(4): 741–746.
- [26] Goñi M A, Teixeira M J, Perkey D W. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA)[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2003, 57(5/6): 1023–1048.
- [27] Andersson A. A systematic examination of a random sampling strategy for source apportionment calculations[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 412–413: 232–238.
- [28] 唐珉, 杨守业, 李保华, 等. 长江三角洲冰后期沉积物的有机碳氮和有机碳同位素组成与古环境指示[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2006, 26(5): 1–10.  
Tang Min, Yang Shouye, Li Baohua, et al. Compositions of organic carbon and nitrogen and carbon isotope of postglacial sediments in the Yangtze River Delta and the paleoenvironment implication[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2006, 26(5): 1–10.
- [29] Li Congxian, Wang Ping, Sun Heping, et al. Late Quaternary incised-valley fill of the Yangtze Delta (China): its stratigraphic framework and evolution[J]. *Sedimentary Geology*, 2002, 152(1/2): 133–158.
- [30] 苟富刚, 龚绪龙, 张岩, 等. 长江河口深层软土含盐特征及其沉积环境分析[J]. *海洋学报*, 2022, 44(4): 12–22.  
Gou Fugang, Gong Xulong, Zhang Yan, et al. Salt characteristics and sedimentary environment analysis of deep soft soil in the Changjiang River Estuary[J]. *Haiyang Xuebao*, 2022, 44(4): 12–22.
- [31] 苟富刚, 龚绪龙, 杨露梅, 等. 长江河口百米以浅土体含盐特征及其沉积环境演化[J]. *现代地质*, 2022, 36(2): 462–473.  
Gou Fugang, Gong Xulong, Yang Lumei, et al. Salt content features and sedimentary environmental evolution in shallow-level (<100 m) soils from the Yangtze River Estuary[J]. *Geoscience*, 2022, 36(2): 462–473.
- [32] 苟富刚, 龚绪龙, 梅芹芹. 长江三角洲北岸土体工程地质层组划分及其应用[J]. *地质论评*, 2018, 64(1): 237–245.  
Gou Fugang, Gong Xulong, Mei Qinqin. The division and application of engineering geological strata groups of soil mass in north shore of the Yangtze Delta[J]. *Geological Review*, 2018, 64(1): 237–245.
- [33] Zhou Feng, Xue Huijie, Huang Daji, et al. Cross-shelf exchange in the shelf of the East China Sea[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2015, 120(3): 1545–1572.
- [34] Zhang Kaidi, Li Anchun, Huang Peng, et al. Sedimentary responses to the cross-shelf transport of terrigenous material on the East China Sea continental shelf[J]. *Sedimentary Geology*, 2019, 384: 50–59.
- [35] Lei Yanli, Li Tiegang. Atlas of Benthic Foraminifera from China Seas the Bohai Sea and the Yellow Sea[M]. Beijing: Springer-Verlag GmbH, Germany and Science Press, 2016: 1–399.
- [36] Smith R W, Bianchi T S, Allison M, et al. High rates of organic carbon burial in fjord sediments globally[J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8(6): 450–453.
- [37] Hu Jianfang, Peng Ping'an, Jia Guodong, et al. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl River Estuary and adjacent shelf, Southern China[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 98(2/4): 274–285.
- [38] Chen Xiaofeng, Chuai Xiaoming, Yang Liuyan, et al. Climatic warming and overgrazing induced the high concentration of organic matter in Lake Hulun, a large shallow eutrophic steppe lake in northern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 431: 332–338.
- [39] Canuel E A, Cloern J E, Ringelberg D B, et al. Molecular and isotopic tracers used to examine sources of organic matter and its incorporation into the food webs of San Francisco Bay[J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(1): 67–81.
- [40] Middelburg J J, Herman P M J. Organic matter processing in tidal estuaries[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 106(1/2): 127–147.
- [41] Ogrinc N, Fontolan G, Faganeli J, et al. Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 95(3/4): 163–181.
- [42] Liu Jianxing, Liu Qingsong, Zhang Xunhua, et al. Magnetostratigraphy of a long Quaternary sediment core in the South Yellow Sea[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2016, 144: 1–15.
- [43] Yi Liang, Deng Chenglong, Tian Lizhu, et al. Plio-Pleistocene evolution of Bohai Basin (East Asia): demise of Bohai Paleolake and transition to marine environment[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 29403.
- [44] 类彦立, 李铁刚. 奥茅卷转虫 *Ammonia aomoriensis* (Asano, 1951) 与毕克卷转虫 *Ammonia beccarii* (Linnaeus, 1758) (有孔虫) 的分类学以及在黄海分布的温盐深特征比较研究[J]. *微体古生物学报*, 2015, 32(1): 1–19.  
Lei Yanli, Li Tiegang. *Ammonia aomoriensis* (Asano, 1951) and *Ammonia beccarii* (Linnaeus, 1758) (foraminifera): comparisons on their taxonomy and ecological distributions correlated to temperature, salinity and depth in the Yellow Sea and the East China Sea[J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 2015, 32(1): 1–19.
- [45] 袁洁琼, 丁旋, 邹欣庆. 南海海辐射沙脊群表层沉积物中底栖有孔虫埋葬群分布特征及其环境意义[J]. *地学前缘*, 2020, 27(6): 276–288.  
Yuan Jieqiong, Ding Xuan, Zou Xinqing. Distribution of benthic foraminiferal taphocoenose in surface sediments and the environmental implication in the radial sand ridge of the South Yellow Sea[J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(6): 276–288.
- [46] Schmidt F, Hinrichs K U, Elvert M. Sources, transport, and partitioning of organic matter at a highly dynamic continental margin[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 118(1/2): 37–55.

- [47] Lansard B, Rabouille C, Denis L, et al. Benthic remineralization at the land-ocean interface: a case study of the Rhône River (NW Mediterranean Sea)[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, 81(4): 544–554.
- [48] 姚鹏, 郭志刚, 于志刚. 大河影响下的陆架边缘海沉积有机碳的再矿化作用[J]. *海洋学报*, 2014, 36(2): 23–32.  
Yao Peng, Guo Zhigang, Yu Zhigang. Remineralization of sedimentary organic carbon in river dominated ocean margins[J]. *Haiyang Xuebao*, 2014, 36(2): 23–32.
- [49] Aller R C, Blair N E, Xia Q, et al. Remineralization rates, recycling, and storage of carbon in Amazon shelf sediments[J]. *Continental Shelf Research*, 1996, 16(5/6): 753–786.
- [50] 何中发, 温晓华, 王丹妮, 等. 上海海岸带沉积物地球化学基准值特征[J]. *上海国土资源*, 2022, 43(1): 34–39.  
He Zhongfa, Wen Xiaohua, Wang Danni, et al. Characteristics of geochemical baseline of sediments in the Shanghai coast zone[J]. *Shanghai Land & Resources*, 2022, 43(1): 34–39.
- [51] Gordon E S, Goñi M A, Roberts Q N, et al. Organic matter distribution and accumulation on the inner Louisiana Shelf west of the Atchafalaya River[J]. *Continental Shelf Research*, 2001, 21(16/17): 1691–1721.
- [52] 侯雪景, 印萍, 丁旋, 等. 青岛胶州湾大沽河口滨海湿地的碳埋藏能力[J]. *海洋地质前沿*, 2012, 28(11): 17–26.  
Hou Xuejing, Yin Ping, Ding Xuan, et al. Carbon storage capacity in the Daguhe Wetland, Jiaozhou Bay of Qingdao[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2012, 28(11): 17–26.
- [53] Hu Limin, Shi Xuefa, Bai Yazhi, et al. Recent organic carbon sequestration in the shelf sediments of the Bohai Sea and Yellow Sea, China[J]. *Journal of Marine Systems*, 2016, 155: 50–58.
- [54] 赵广明, 叶思源, 丁喜桂, 等. 黄河三角洲全新世以来沉积环境的划分及各环境中碳埋藏速率的评价[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2014, 39(4): 451–461.  
Zhao Guangming, Ye Siyuan, Ding Xigui, et al. Sedimentary environmental partitioning of holocene strata and assessment of carbon burial rate of various paleo-environments in the Yellow River Delta[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2014, 39(4): 451–461.
- [55] Berner R A. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean; its geochemical and environmental significance[J]. *American Journal of Science*, 1982, 282(4): 451–473.
- [56] 刘瑞娟, 于培松, 扈传昱, 等. 南极普里兹湾沉积物中有机碳和总氮的含量与分布[J]. *海洋学报*, 2014, 36(4): 118–125.  
Liu Ruijuan, Yu Peisong, Hu Chuanyu, et al. Contents and distributions of organic carbon and total nitrogen in sediments of Prydz Bay, Antarctic[J]. *Haiyang Xuebao*, 2014, 36(4): 118–125.
- [57] Bordoivskiy O K. Accumulation of organic matter in bottom sediments[J]. *Marine Geology*, 1965, 3(1/2): 33–82.
- [58] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5/6): 213–250.
- [59] Prahl F G, Bennett J T, Carpenter R. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(12): 1967–1976.
- [60] Shigemitsu M, Watanabe Y W, Narita H. Time variations of  $\delta^{15}\text{N}$  of organic nitrogen in deep western subarctic Pacific sediment over the last 145 ka[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2008, 9(10): Q10012.
- [61] White D S, Howes B L. Nitrogen incorporation into decomposing litter of *Spartina alterniflora*[J]. *Limnology and Oceanography*, 1994, 39(1): 133–140.
- [62] Friend A D, Woodward F I. Evolutionary and ecophysiological responses of mountain plants to the growing season environment[J]. *Advances in Ecological Research*, 1990, 20: 59–124.
- [63] Benedict C R, Wong W W L, Wong J H H. Fractionation of the stable isotopes of inorganic carbon by seagrasses[J]. *Plant Physiology*, 1980, 65(3): 512–517.
- [64] Maberly S C. Diel, episodic and seasonal changes in pH and concentrations of inorganic carbon in a productive lake[J]. *Freshwater Biology*, 1996, 35(3): 579–598.
- [65] Xu Jun, Cao Te, Zhang Min, et al. Isotopic turnover of a submersed macrophyte following transplant: the roles of growth and metabolism in eutrophic conditions[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(21): 3267–3273.
- [66] 韩琼, 王宝利. 浮游植物稳定碳同位素分馏机制及环境应用[J]. *生态学杂志*, 2017, 36(5): 1436–1443.  
Han Qiong, Wang Baoli. Mechanisms of stable carbon isotope fractionation by phytoplankton and its environmental applications[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2017, 36(5): 1436–1443.
- [67] Osmond C B, Allaway W G, Sutton B G, et al. Carbon isotope discrimination in photosynthesis of CAM plants[J]. *Nature*, 1973, 246(5427): 41–42.
- [68] Lamb A L, Wilson G P, Leng M J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material[J]. *Earth-Science Reviews*, 2006, 75(1/4): 29–57.
- [69] Graham M C, Eaves M A, Farmer J G, et al. A study of carbon and nitrogen stable isotope and elemental ratios as potential indicators of source and fate of organic matter in sediments of the Forth Estuary, Scotland[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2001, 52(3): 375–380.
- [70] Dai Jihong, Sun Mingyi. Organic matter sources and their use by bacteria in the sediments of the Altamaha Estuary during high and low

- discharge periods[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(1): 1–15.
- [71] Boutton T W, Archer S R, Midwood A J, et al.  $\delta^{13}\text{C}$  values of soil organic carbon and their use in documenting vegetation change in a subtropical savanna ecosystem[J]. *Geoderma*, 1998, 82(1/3): 5–41.
- [72] Gudasz C, Bastviken D, Steger K, et al. Temperature-controlled organic carbon mineralization in lake sediments[J]. *Nature*, 2010, 466(7305): 478–481.
- [73] 杨守业, 李从先, 赵泉鸿, 等. 长江口冰后期沉积物的元素组成特征[J]. 同济大学学报, 2000, 28(5): 532–536.  
Yang Shouye, Li Congxian, Zhao Quanhong, et al. Characteristics of element composition of postglacial sediment in the Changjiang Estuary[J]. *Journal of Tongji University*, 2000, 28(5): 532–536.
- [74] Hori K, Saito Y, Zhao Quanhong, et al. Sedimentary facies of the tide-dominated paleo-Changjiang (Yangtze) Estuary during the last transgression[J]. *Marine Geology*, 2001, 177(3/4): 331–351.
- [75] Song Bing, Li Zhen, Saito Y, et al. Initiation of the Changjiang (Yangtze) Delta and its response to the mid-Holocene sea level change[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 388: 81–97.
- [76] Marcott S A, Shakun J D, Clark P U, et al. A reconstruction of regional and global temperature for the past 11, 300 years[J]. *Science*, 2013, 339(6124): 1198–1201.
- [77] Lan Jianghu, Xu Hai, Liu Bin, et al. A large carbon pool in lake sediments over the arid/semiarid region, NW China[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2015, 34(3): 289–298.

## Analysis of carbon burial fluxes and sources in early to middle Holocene sediments of the Changjiang River palaeo-valley

Gou Fugang<sup>1,2</sup>

(1. Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210049, China; 2. Key Laboratory of Earth Fissures Geological Disaster, Ministry of Natural Resources, Nanjing 210049, China)

**Abstract:** In order to study the carbon burial rates and sources of early to middle Holocene sediments in the Changjiang River palaeo-valley area, the determination of total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and  $\delta^{13}\text{C}$  of sediments from ZK1 hole was carried out, and the spatial and temporal distribution characteristics and TOC sources of carbon burial in the Changjiang River palaeo-valley were analyzed by combining AMS<sup>14</sup>C (plant debris, shells) dating, foraminiferal and grain size data. Using a combination of historical geography and sedimentary geology combined with AMS<sup>14</sup>C data, the chronostratigraphic classification was carried out from bottom to top as tidal channel (U1), estuarine bay (U2), tidal sand ridge (U3), and pre-delta (U4). Sediments were influenced by the effects or factors of water depth, runoff, estuarine after-circulation, tidal currents, waves, storms and remineralization, and the mean value of TOC was 0.41%, which was lower than the surface layer of the Changjiang River Estuary. The ZK1 hole carbon burial flux ( $\text{TOC}_{\text{BF}}$ ) ranged from 7.4 g/(m<sup>2</sup>·a) to 110.5 g/(m<sup>2</sup>·a), with large variations. The  $\text{TOC}_{\text{BF}}$  values were mainly controlled by the sedimentation rate. The results of  $\delta^{13}\text{C}$  and TOC/TN (C/N) projection points indicate that there are TOC sources with multi-source characteristics, and the overall performance is partial to terrestrial sources. The linear fit correlation between C/N and  $\delta^{13}\text{C}$  was high, which allowed the quantitative analysis of organic matter sources using C/N and  $\delta^{13}\text{C}$ . The organic carbon source analysis was carried out based on C/N and  $\delta^{13}\text{C}$  using a three-terminal source model. The U2 and U3 depositional periods were in the Holocene Great Warm Period, and the sea-derived and land-derived carbon was higher than that of the U1 and U2 depositional units, which was mainly related to the increase of marine and terrestrial primary productivity. The mean contribution of marine phytoplankton to total organic carbon was 31% in ZK1 hole. The mean contribution of estuarine phytoplankton to total organic carbon was 31%; the mean contribution of terrestrial organic carbon to total organic carbon was 38%. Overall, the contribution of terrestrial organic carbon was greater than that of estuarine phytoplankton and marine phytoplankton, which was basically consistent with the analysis results of the graphical method.

**Key words:** organic carbon; foraminifera; burial rate; depositional environment; AMS<sup>14</sup>C