

翟晓辉, 王华伟, 夏天, 等. 渤、黄海表层沉积物有机碳的分布特征及影响因素研究[J]. 海洋学报, 2025, 47(1): 13–24, doi:10.12284/hyxb2025012

Zhai Xiaohui, Wang Huawei, Xia Tian, et al. Spatial distribution and influencing factors of organic carbon in surface sediments of the Bohai Sea and Yellow Sea[J]. Haiyang Xuebao, 2025, 47(1): 13–24, doi:10.12284/hyxb2025012

渤、黄海表层沉积物有机碳的分布特征及影响因素研究

翟晓辉^{1,2}, 王华伟², 夏天², 高建华³, 聂天亦², 游子骏², 宋秀青⁴, 李芯芯^{2,4*}

(1. 深圳市海洋发展研究促进中心, 广东 深圳 518052; 2. 南方科技大学海洋科学与工程系, 广东 深圳 518055; 3. 南京大学地理与海洋科学学院, 江苏 南京, 210023; 4. 上海市地震局上海佘山地球物理国家野外科学观测研究站, 上海, 201602)

摘要: 了解海洋沉积物有机碳的分布特征及其影响因素对深入探究全球碳循环机制并应对气候变化意义重大。本研究通过渤、黄海表层沉积物碳、氮、硫元素及其同位素 (TOC、TN、TS、S²⁻、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$) 测定, 结合比表面积、色素生物标志物、热重分析等, 阐明了沉积物有机碳的来源组成、分布特征及其主要约束机制。结果表明, 受水动力条件控制, TOC 和 TN 含量呈现近岸低、远岸高的分布特征, 且受沉积物比表面积显著影响。同位素端元分析结果表明沉积物中混合了陆地植物、土壤和海洋藻类有机碳。其中黄河口及辽东半岛近岸海域土壤输入影响较大, 有机碳碳反应指数较小; 而南黄海洋藻类影响较大, 有机碳碳反应指数较高。渤海及北黄海沉积物 TOC 与 TS 的显著相关性表明有机碳降解与硫酸盐还原过程密切相关, 较负的 $\delta^{34}\text{S}$ 表明沉积物-水界面的硫酸盐还原-硫化物氧化-海水硫酸盐扩散的循环过程, 暗示了该区域有机质有氧到无氧的降解过程, 其中色素降解潜在导致其与表层沉积物 TOC 之间相关性较弱。随着日益频发的藻华和水体缺氧效应, 未来研究需进一步关注海水水体氧化还原条件与表层沉积物元素循环的耦合关系, 这对理解大陆架沉积物有机碳埋藏具有重要意义。

关键词: 渤、黄海; 表层沉积物; 有机碳; 硫同位素; 色素; 热重分析

中图分类号: P593

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2025)01-0013-12

1 引言

近海碳循环是全球碳循环中最为复杂的环节之一。虽然近海区域面积仅占全球海洋总面积的 7%~10%, 但其对全球海洋初级生产力的贡献却占到 30%~50%, 其沉积物有机碳的埋藏量更是占到全球海洋的 80% 以上^[1-2]。近海沉积物有机碳的来源主要包括河流输入的陆源有机碳和上覆水体初级生产的海源有机碳^[3-4]。在微生物的降解作用下, 仅有约 30% 的陆源有机碳和 1% 的海源有机碳能够在长时间尺度上保存于沉积物中^[5-6]。因此, 深入了解近海

沉积物有机碳的分布特征及其影响因素对探究全球碳循环并应对气候变化具有重要意义。

海洋沉积环境复杂多变, 例如水动力状况、氧化还原条件、沉积和埋藏速率、微生物及其酶活性和温度等都会影响沉积物有机碳的组成和分布^[7-9]。自 20 世纪 80 年代以来, 大量学者就中国近岸海域开展了有关表层沉积物有机碳分布特征、来源组成及其影响因素的研究。例如, 渤海湾中西部和南黄海中部表层沉积物的有机碳含量较高 (>0.5%), 而渤海海峡与辽东湾的有机碳含量较低 (<0.2%), 表明了黄河输入和沉积物粒径的直接影响^[10], 也反映了沉积环境、氧化

收稿日期: 2024-01-05; 修订日期: 2024-08-12。

基金项目: 国家自然科学基金(42076029, 42276045); 深圳市海洋发展研究促进中心项目(SZDL2023000925); 上海佘山地球物理国家野外科学观测研究站开放课题项目(SSKP202202)。

作者简介: 翟晓辉(1981—), 男, 山东省滨州市人, 博士, 从事海洋环境科学和生态预警研究。E-mail: 10723672@qq.com

* 通信作者: 李芯芯, 研究员, 博士生导师, 主要从事海洋化学研究。E-mail: lixinxin@sustech.edu.cn

还原与生物化学过程的共同影响^[11]。渤、黄海表层沉积物有机碳中老化和化石碳的占比达到约 51%，且主要由黄河输入贡献^[12]。东海表层沉积物中同样混合了来自陆源和海源的有机碳，且经历了广泛降解^[13-14]。

虽然对沉积物有机碳循环已进行了多方面的研究，但由于近海水文状况和生物地球化学过程的复杂性，我国近海沉积物有机碳循环呈现明显的时空差异，关于沉积物有机碳反应活性，以及早期成岩过程，尤其是硫酸盐还原对有机碳埋藏的影响有待进一步研究。本研究以渤、黄海表层沉积物为研究对象，通过总碳、氮、硫元素和色素生物标志物分析，结合 C-N-S 多同位素分析技术以及区域大面积样品热重特征分析，从而探究沉积物有机碳的来源组成、分布特征、反应活性及其影响因素。本研究不仅有助于揭示有机碳循环过程，也有利于预测近海环境的演化趋势，能够为区域水环境、渔业资源的分布和变化提供可靠依据，为近海海洋碳汇的政策制定和相关管理提供理论基础。

2 研究区域与方法

2.1 研究区域

渤海是中国最大的内海，平均水深约 18 m，沿岸有黄河、海河、滦河、辽河等河流注入，其中黄河径流量和输沙量最大^[15]，2014 年夏季在渤海中部首次发现缺氧区^[16]。黄海位于中国大陆与朝鲜半岛之间，是半封闭性浅海，海底较为平缓，平均水深为 44 m。黄海在低能沉积环境或涡旋环流的作用下发育形成北黄海西部和南黄海中部等泥质区，其中南黄海中部泥质区由于受到黄海暖流的影响，具有较高的海洋初级生产力^[17]。

本研究于 2019 年 12 月到 2020 年 1 月期间搭乘国家自然科学基金委渤、黄海共享航次调查船，利用抓斗采泥器，共采集了 49 个表层(0~2 cm)沉积物样品，其中 14 个采自渤海，35 个采自黄海。采样站位如图 1 所示。

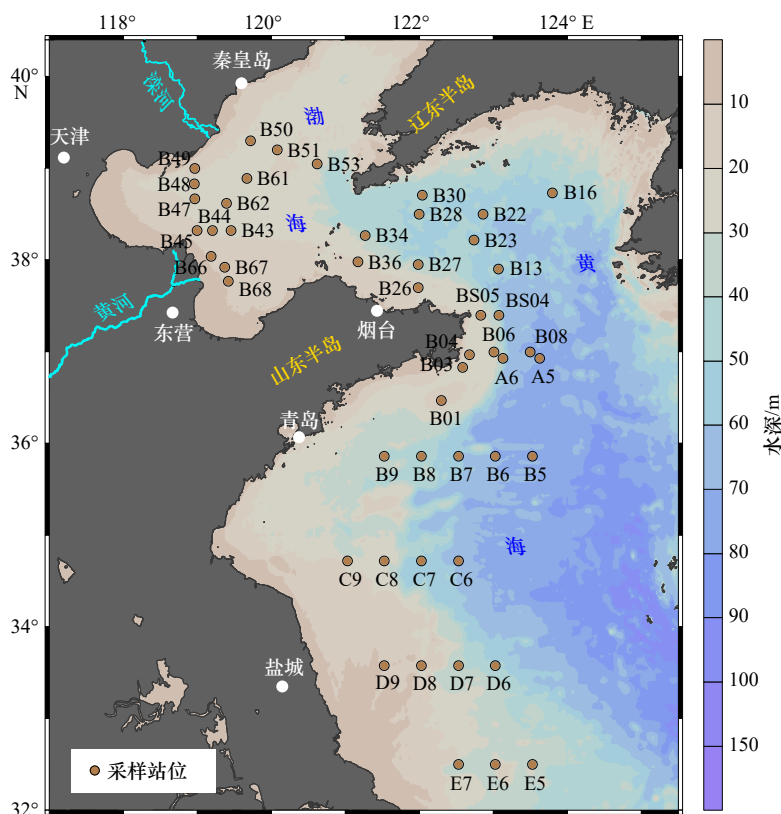


图 1 渤、黄海表层沉积物采样站位示意

Fig. 1 Sampling sites of the surface sediments in the Bohai Sea and Yellow Sea

2.2 分析方法

2.2.1 比表面积分析

为表征沉积物的物理特性，称取 1.0~1.5 g 冷冻干燥后的样品于玻璃蒸发皿中，在马弗炉中以 350℃ 煅烧 12 h 以去除沉积物中的有机组分。经脱气抽真

空后，300℃ 加热 3 h。待冷却至室温后使用全自动比表面积分析仪 (ASAP 2460, 麦克默瑞提克公司, 美国) 进行上机测试。

2.2.2 总有机碳、总氮及其同位素测定

称取约 20 mg 冷冻干燥且充分研磨后的沉积物

样品于银杯中,用浓盐酸蒸汽熏蒸以去除无机碳。然后使用锡杯进行包样,利用元素分析-同位素比值质谱仪(EA-IRMS)进行总有机碳(TOC)和总氮(TN)含量,以及稳定碳、氮同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$)组成分析。其中, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 分别以V-PDB和空气为标准,测试精度分别为 $\pm 0.1\text{‰}$ 和 $\pm 0.4\text{‰}$ 。

2.2.3 总硫、硫化物及硫同位素分析

称取冷冻干燥且充分研磨后的沉积物样品在 800℃ 燃烧,所得气体产物用元素分析仪分析得到总硫(TS)含量。称取一定量沉积物样品于反应容器中,在氮气保护下,利用铬还原法将产生的 H_2S 气体由 $\text{AgNO}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ 溶液吸收,反应产生 Ag_2S ,将提取的 Ag_2S 过滤干燥后,放入烘箱中烘干,进行称量并转移到塑料试管中。提取的 Ag_2S 固体使用玛瑙研钵研磨,之后称取适量样品与 V_2O_5 以1:2的比例混合后用锡杯包好,上机测试采用元素分析-同位素比值质谱仪(DELTA V PLUS)分析得到硫化物及硫同位素值,数据经国际标准物质(IAEA-S1, IAEA-S2, IAEA-S3)校正至VCDT国际标准,测试标准偏差小于 0.2‰ 。

2.2.4 色素分析

色素分析全程避光操作,具体步骤参照Chen等^[18]。简言之,称取约1g冻干且研磨后的沉积物样品于离心管中,加入5mL丙酮,充分混匀,并在冰水浴超声破碎。将处理后的样品置于冰箱中冷藏12h,使色素被充分萃取。然后,以4500r/min离心5min,并转移上清液至样品瓶中,通过氮气吹干后,加入100 μL 甲醇水溶液复溶后转入测试用进样瓶中,随后使用超高效液相色谱仪(UPLC, waters)分析。色素的定量以22种标准色素样品组成的混合物(DHI, 丹麦)为标准,并采用单标定量法,单位为 nmol/g OC 。

2.2.5 热重分析及碳反应指数

将约20mg冻干研磨后的沉积物样品置于氧化铝坩埚中,然后使用热重分析仪(TG)进行测试。设置以 10℃/min 的升温速度从 25℃ 加热至 1000℃ 。绘制有机碳质量损失与温度的关系图,将温度限定在 $200\sim 650\text{℃}$ 的范围内,以消除结合水和碳酸盐的干扰。通过热重分析,可将沉积物中总有机质(OM_{Total})分为活性有机质(OM_L , $200\sim 400\text{℃}$)和惰性有机质(OM_R , $400\sim 650\text{℃}$)。碳反应指数(CRI)用于表征有机质的降解活性^[19],其计算公式为: $\text{CRI} = \text{OM}_R / \text{OM}_{\text{Total}}$ ^[20]。CRI越高表明总有机质中的惰性组分比例越高,可以反映出总有机碳惰性越强,越难以被生物降解,反之则有机碳活性越强,越易于被生物降解。

2.2.6 端元分析

两参数三端元结合可用于追溯和评估沉积物中

有机碳的来源和相对贡献。即使用 $\delta^{13}\text{C}$ 和摩尔N/C来定量分析沉积物有机碳中C3植物、土壤和海洋藻类的端元比例。使用N/C比值而不是C/N比值,因为N/C作为陆源有机碳端元更为敏感。简言之,陆源C3植物的平均摩尔N/C为0.044(C/N: 22.7), $\delta^{13}\text{C}$ 约为 -29.10‰ ;而海洋藻类摩尔N/C大都介于 $0.111\sim 0.500$ 之间(C/N: 5~9),本研究采用0.155(C/N: 6.46), $\delta^{13}\text{C}$ 为 -20.50‰ ;陆地土壤摩尔N/C为0.080(C/N: 12.53), $\delta^{13}\text{C}$ 端元值为 -23.10‰ ^[21-22]。通过以下方程组计算各端元值:

$$\sum_1^i f_i = 1, \quad (1)$$

$$\sum_1^i f_i \times \delta^{13}\text{C}_i = \delta^{13}\text{C}_{\text{sample}}, \quad (2)$$

$$\sum_1^i f_i \times (\text{N/C})_i = (\text{N/C})_{\text{sample}}, \quad (3)$$

式中: f_i 是*i*端元的分数,*i*分别是C3植物、土壤、海洋藻类端元。

3 结果

3.1 比表面积

渤、黄海表层沉积物的比表面积为 $2.0\sim 37.0\text{ m}^2/\text{g}$ [$(16.9 \pm 9.5)\text{ m}^2/\text{g}$] (图2a),其中最高值出现在南黄海中部(B7站位),最低值位于北黄海东北部(B16站位)(图1)。总体上,渤海表层沉积物的比表面积 [$(22.4 \pm 8.7)\text{ m}^2/\text{g}$] 高于黄海 [$(14.9 \pm 8.9)\text{ m}^2/\text{g}$]。在渤海,表层沉积物的比表面积呈现近岸低,离岸高的趋势;在黄海,表层沉积物比表面积的高值区主要出现在北黄海西部和南黄海中部泥质区(图2a)。

3.2 总有机碳、总氮及其稳定同位素

渤、黄海表层沉积物中TOC和TN的含量范围分别为 $0.06\%\sim 1.23\%$ ($0.40\% \pm 0.28\%$)和 $0.01\%\sim 0.18\%$ ($0.05\% \pm 0.04\%$)。空间上,TOC和TN含量的分布具有高度相似性(图2b和c),且均与沉积物比表面积分布呈现一致性(图2a),即沉积物比表面积高的区域具有较高含量的TOC和TN。对比2012年、2015年、2016年和2017年夏秋季渤、黄海表层沉积物TOC含量(平均值分别为 0.43% 、 0.46% 、 0.46% 、 0.47%),本研究中TOC的含量略低,而空间分布趋势与前人研究结果一致^[8,23-26]。

渤、黄海表层沉积物的摩尔C/N范围为 $5.4\sim 22.4$ (10.0 ± 2.5 , 图2d),反映出该区域混合了来自陆源和海源的有机碳。整体上,渤海的摩尔C/N (10.8 ± 1.6)略高于黄海 (9.7 ± 2.8),且黄海具有更高的空间异质

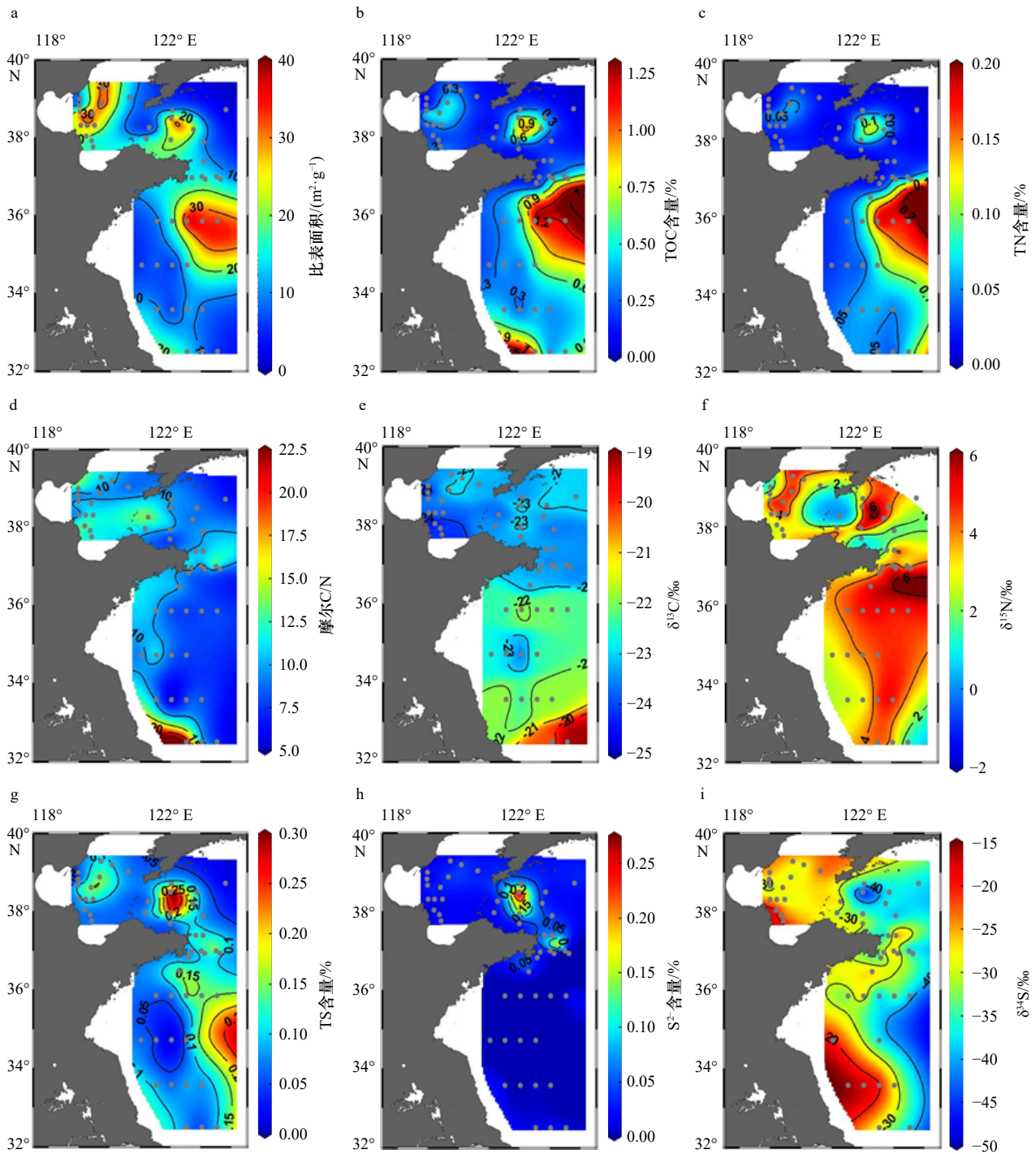


图2 渤、黄海表层沉积物的比表面积(a)、TOC含量(b)、TN含量(c)、摩尔C/N(d)、 $\delta^{13}\text{C}$ (e)、 $\delta^{15}\text{N}$ (f)、TS含量(g)、 S^{2-} 含量(h)和 $\delta^{34}\text{S}$ (i)的空间分布

Fig. 2 Spatial distributions of specific surface area (a), TOC content (b), TN content (c), molar C/N ratio (d), $\delta^{13}\text{C}$ (e), $\delta^{15}\text{N}$ (f), TS content (g), S^{2-} content (h), and $\delta^{34}\text{S}$ (i) in the marine sediments from the Bohai Sea and Yellow Sea investigated in this study

性。在渤海,表层沉积物的摩尔C/N自黄河口向渤海海峡方向上呈现高值,并且在西北部的滦河口附近也相对较高。而在黄海,除了靠近长江口呈现较高的摩尔C/N之外,山东半岛南部近海区域也显示出较高的摩尔C/N,而北黄海西部和南黄海中部区域摩尔C/N呈现出自西向东逐渐减小的趋势。

渤、黄海表层沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ ($-24.68\text{‰} \sim -19.06\text{‰}$)同样反映了陆源和海源有机碳的混合,与上述摩尔C/N的分析结果一致。渤海表层沉积物有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围为 $-24.68\text{‰} \sim -22.76\text{‰}$ ($-23.66\text{‰} \pm 0.58\text{‰}$),略低于黄海的 $\delta^{13}\text{C}$ ($-23.77\text{‰} \sim -19.06\text{‰}$)($-22.70\text{‰} \pm 0.98\text{‰}$)。在渤海和北黄海,表层沉积物有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$

整体变化幅度不大(图 2e)。南黄海表层沉积物有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 呈现从北向南逐渐增大的趋势, 最高值位于南黄海南部的 E5 站点。渤、黄海表层沉积物总氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 为 $-1.69\text{‰} \sim 5.58\text{‰}$ ($3.48\text{‰} \pm 1.68\text{‰}$)。 $\delta^{15}\text{N}$ 与比表面积分布模式大体相似, 分别在渤海中部、北

黄海西部以及南黄海中部呈现高值区(图 2a 和 f)。

3.3 总硫、硫化物和硫同位素

渤、黄海表层沉积物中 TS 含量为 $0.01\% \sim 0.29\%$ ($0.10\% \pm 0.05\%$), 整体与沉积物比表面积和 TOC 含量的分布相似, 即渤海中部、北黄海西部和南黄海中

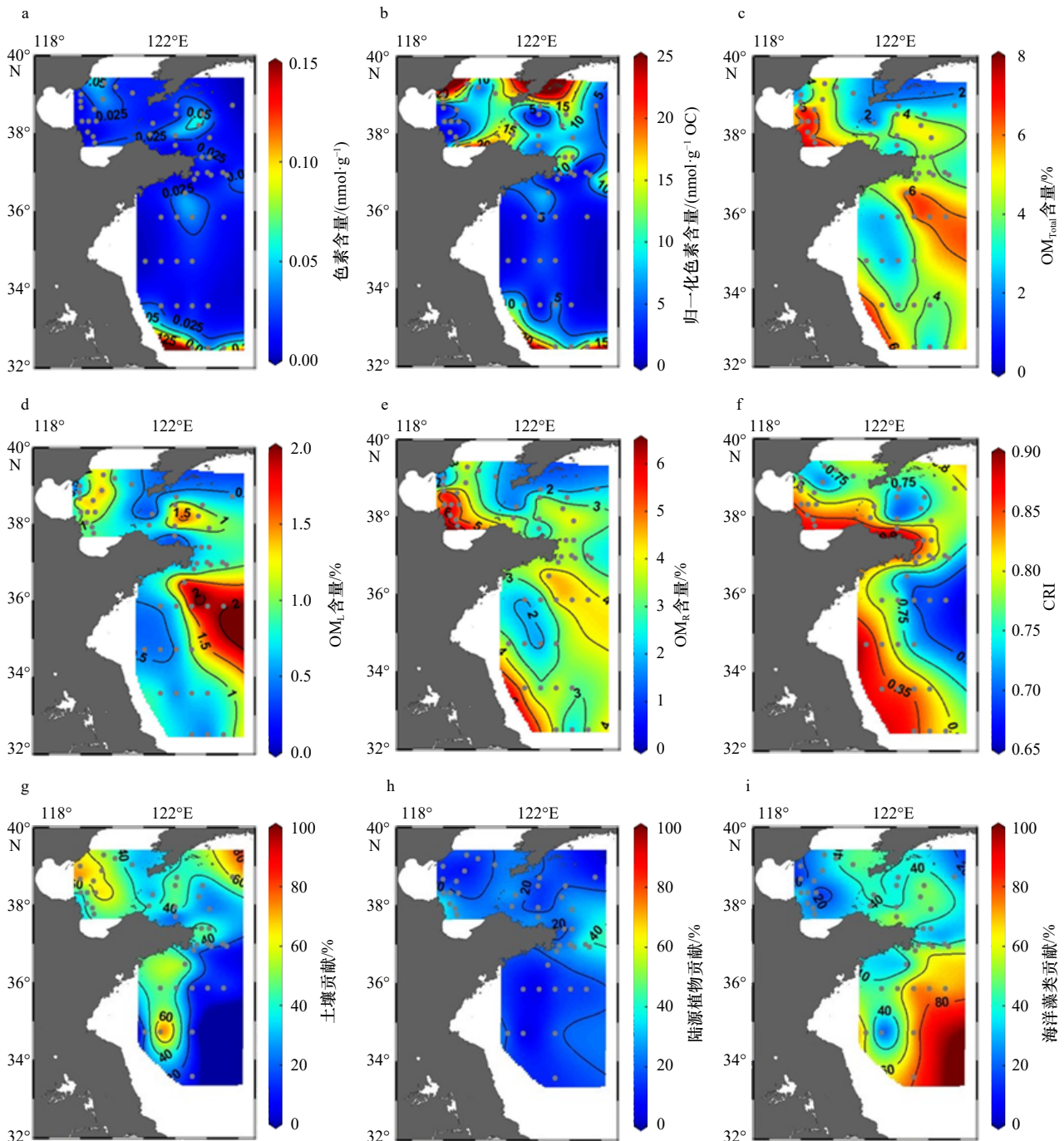


图 3 渤、黄海表层沉积物色素生物标志物、热重分析参数及来源贡献的空间分布

Fig. 3 Spatial distributions of pigment, thermo-gravimetric analysis parameters, and source contributions of the surface sediments in the Bohai Sea and Yellow Sea

a. 色素含量 (nmol/g); b. 归一化色素含量 (nmol/g OC); c. OM_{Total} 含量 (%); d. OM_{L} 含量 (%); e. OM_{R} 含量 (%); f. CRI;

g. 土壤贡献; h. 陆源植物贡献; i. 海洋藻类贡献

a. Pigment content (nmol/g); b. normalized pigment content (nmol/g OC); c. OM_{Total} content (%); d. OM_{L} content (%);

e. OM_{R} content (%); f. CRI; g. soil fraction; h. terrestrial vegetation; i. marine fraction

部泥质区呈现高值,而苏北近岸海域以及北黄海东北部总硫含量相对较低(图 2g)。渤、黄海表层沉积物中硫化物的含量为 0%~0.27%(0.03%±0.05%)。硫化物含量的高值区主要集中在北黄海西部泥质区和山东半岛东部近海区域(图 2h)。

沉积物 $\delta^{34}\text{S}$ 的变化范围为 -45.67‰~-15.63‰ (-29.75‰±6.79‰)。总体上, $\delta^{34}\text{S}$ 在渤海相对较高,北黄海相对较低,而南黄海存在明显自西向东逐渐下降的趋势,且低值区出现在南黄海中部泥质区(图 2i)。

3.4 色素生物标志物及碳反应指数

渤、黄海表层沉积物中色素的总含量为 0.002~0.135 nmol/g[(0.027±0.026)nmol/g],其中最高值位于靠近长江口附近的 E7 站位,而最低值出现在苏北浅滩近岸(C9 站位)(图 3a)。此外,在北黄海西部泥质区以及滦河口附近也呈现出相对较高的色素含量,而南黄海大部分区域色素的含量相对较低。利用沉积物中 TOC 的含量对色素进行归一化处理,可以发现在渤海、北黄海以及南黄海南部区域沉积物中,色素的归一化含量相对较高,尤其是滦河口附近、辽东半岛周边、山东半岛北部和东部以及长江口附近(图 3b)。然而,南黄海中部色素的归一化含量整体相对较低。渤海区域主要色素组成为脱镁叶绿素 *a*(43.2%)>叶绿素 *a*(27.5%)>岩藻黄素(11.4%)>脱植基叶绿素 *a*(5%)(图 4a);北黄海区域为脱镁叶绿素 *a*(54.8%)>岩藻黄素(20.1%)>脱镁叶绿素甲酯酸 *a*(12.2%)>玉米黄素(6.5%),叶绿素含量仅为 0.12%(图 4b);南黄海区域为脱镁叶绿素 *a*(27.7%)>叶绿素 *a*(20.1%)>脱镁叶绿素甲酯酸 *a*(19.6%)>岩藻黄素(18.5%)>新黄素(6.3%)(图 4c)。

通过热重分析测得的渤、黄海表层沉积物中 OM_{Total} 的平均含量为 4.39%±1.47%(1.90%~7.56%),其中渤海 OM_{Total} 的含量(5.30%±1.82%)略高于黄海(4.02%±

1.14%)。在空间上,沉积物 OM_{Total} 含量的高值区呈现在黄河口附近、北黄海西部、南黄海中部以及长江口附近区域,而辽东半岛近海和山东半岛南部近海等地存在明显低值区(图 3c)。沉积物中 OM_{L} 的含量为 0.36%~1.96%(0.92%±0.40%),其空间分布模式与沉积物的比表面积和 TOC 含量的分布高度相似(图 2a 和 b,图 3d)。与 OM_{L} 相比,沉积物中 OM_{R} 的含量为 1.54%~6.42%(3.47%±1.20%),其分布模式与 OM_{Total} 的含量一致(图 3e)。渤、黄海表层沉积物的 CRI 介于 0.68~0.88(0.79±0.05)。CRI 在黄河口附近、山东半岛近海以及苏北浅滩等近岸区域呈现高值区,而 OM_{L} 含量较高的区域呈现较低的 CRI 分布(图 3d 和 f)。

3.5 有机碳来源贡献

渤、黄海表层沉积物有机碳的端元贡献具有明显空间分布特征。相对而言,渤海、黄海近岸以及辽东半岛附近土壤有机碳贡献较大(图 3g),陆源植物贡献相对较低(图 3h),而离岸区域海源有机碳贡献最大(图 3i)。整体而言,渤海表层沉积物中土壤有机碳的平均贡献(54%±16%)高于黄海(37%~39%),而北黄海和南黄海海源有机碳的平均贡献更大,分别为 42%±10% 和 53%±25%(表 1)。南黄海东南部区域海源藻类贡献最大(图 3i)。

4 讨论

4.1 渤、黄海表层沉积物有机碳空间分布差异

从渤海到北黄海再到南黄海,表层沉积物有机碳含量逐渐升高(图 2b),这与前人研究的结果相一致^[8,10,12]。TOC 含量的空间分布与 TN 高度相似,均呈现近岸低、远岸高的特征,且最小值都出现在河口区域附近(图 2b 和 c)。长江口(约 0.26%)和伊拉瓦迪河口(约 0.5%)也都有类似的分布特征^[27-28],这主要是由于在河口附近较强的水动力环境使得有机碳沉积

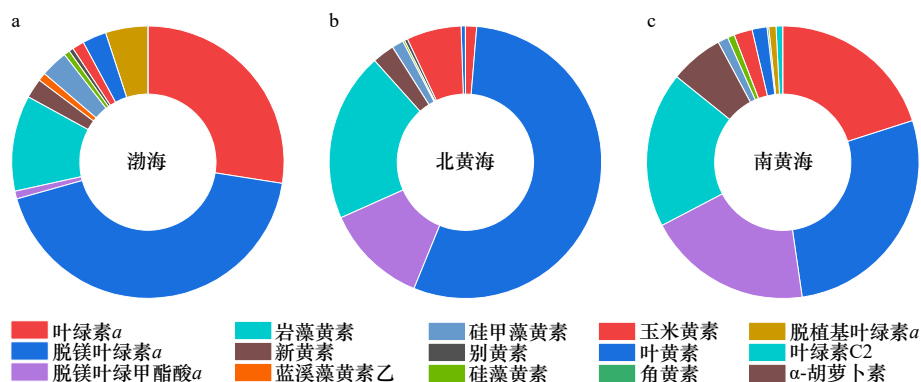


图 4 渤海(a)、北黄海(b)和南黄海(c)表层沉积物色素生物标志物组成及相对比例

Fig. 4 Pigment composition and relative proportion in surface sediments of Bohai Sea (a), northern Yellow Sea (b), and southern Yellow Sea (c)

表 1 渤、黄海表层沉积物有机碳端元分析结果

Table 1 Endmember mixing model results of the Bohai Sea and Yellow Sea

海区	陆源植物/%	土壤有机碳/%	海洋藻类/%
渤海	20 ± 8	54 ± 16	28 ± 11
北黄海	21 ± 7	37 ± 16	42 ± 10
南黄海	18 ± 11	39 ± 36	53 ± 25

较为困难, 导致河口即附近区域 TOC 和 TN 的含量较低。然而, 在珠江口(约 0.84%)、亚马孙河口(约 1.02%)和密西西比河口(1.8%), 由于水动力环境较弱, 有机碳能够沉积下来, 所以 TOC 含量相对较高^[29-32]。

TOC 和 TN 含量存在显著正相关($R^2=0.96, p<0.01$), 最靠近长江口的 E7 站位除外, 图 5a), 且回归线在 TN 轴上的截距近似为 0, 表明 TN 主要来自于有机质, 即总氮中无机氮的贡献极小。本研究中渤、黄海表层沉积物有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 相关性不显著, 且 $\delta^{15}\text{N}$ 呈现更大变异性, 表明有机质降解或外源输入影响了 $\delta^{15}\text{N}$ 的分布。有机质降解过程中, ^{15}N 亏损的组分优先降解, 使得残留下来的有机质出现 ^{15}N 的富集, 即 $\delta^{15}\text{N}$ 升高^[33]。人类活动, 如生活污水排放和水产养殖等, 所携带的高 $\delta^{15}\text{N}$ 的信号, 能够造成河口和海湾等局部区域 $\delta^{15}\text{N}$ 升高^[34]。例如, 波罗的海沉积物中逐渐升高的 $\delta^{15}\text{N}$ 是受到了污水排放的影响。本研究中, 尽管黄河口附近、北黄海西部和南黄海中部泥质区存在一定量的陆源贡献, 但其较高的 $\delta^{15}\text{N}$ (4‰~6‰, 图 2f) 可能受到了有机质降解作用的影响, 而渤海海峡以及南黄海东南部较低的 $\delta^{15}\text{N}$ (<2‰) 可能与浮游植物的固氮作用有关^[35-36]。同时 $\delta^{15}\text{N}$ 在近岸区域比如山东半岛南部的出现高值可能是与人类活动(污水排放和海产养殖)来源有关^[37-38]。

摩尔 C/N 与 $\delta^{13}\text{C}$ 呈弱负相关关系(图 5b), 说明总体上沉积物有机碳是典型的陆源和海源有机质混合贡献。除个别站位如 E5(-19.06‰, 位于南黄海东南部)等可能受到局部因素(如不同的浮游植物类群)的影响, 其他站位都可以利用三端元混合模型评估。结果表明, 渤、黄海表层沉积物中陆源土壤有机碳的平均贡献率为 43% ± 28%。该值略低于 Yu 等^[12] 运用 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\Delta^{14}\text{C}$ 的三端元混合模型的结果(~51% ± 14%), 主要归因于其额外考虑了岩源有机碳的贡献(~13% ± 6%)。Tao 等^[39] 通过少数站位利用 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\Delta^{14}\text{C}$ 三端元混合模型评估的陆源土壤有机碳的贡献为 36%~69%, 反映了旧黄河口侵蚀的影响。Hu 等^[10] 虽然未进行端元计算, 但从摩尔 N/C 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的有机碳来源分

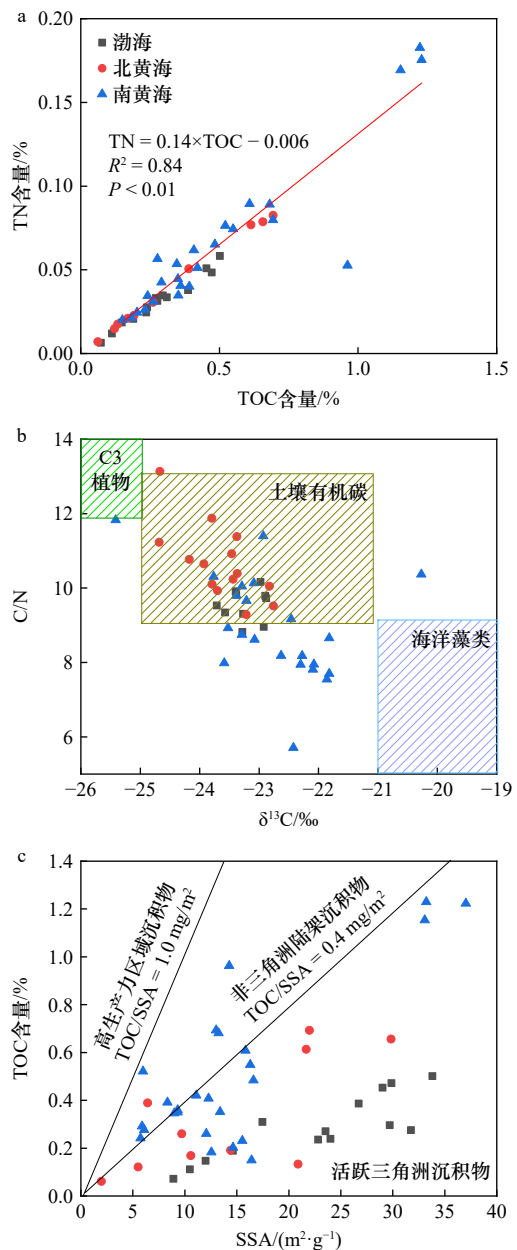


图 5 渤、黄海表层沉积物中 TOC 和 TN 含量关系 (a); C/N 与 $\delta^{13}\text{C}$ 关系 (b); TOC 含量和比表面积 (SSA) 间关系 (c)

Fig. 5 Correlation between TOC and TN contents (a); relationship between molar C/N and $\delta^{13}\text{C}$ (b); correlation between TOC content and specific surface area (SSA) (c)

两条黑色实线分别代表有机碳载荷为 1.0 mg/m^2 和 0.4 mg/m^2
Solid lines represent organic carbon (OC) load of 1.0 mg/m^2 and 0.4 mg/m^2 respectively

析中, 可以得出土壤有机碳和海源有机碳是渤、黄海表层沉积物有机碳的主要来源。空间分布上, 渤海区域土壤有机碳贡献较大(表 1), 考虑到黄河是渤、黄海最主要的陆源物质供应者, 并且黄河流域植被以 C3 植物为主, 因此黄河侵蚀使此区域土壤和植物贡献大于海洋藻类贡献。北黄海环山东半岛, 陆源植

物、海洋藻类贡献比渤海相对增加。南黄海距离陆地较远,导致陆源输入受限,而海洋藻类沉积贡献显著(图 3i,表 1)。

由于受有机碳来源和水动力条件影响^[12,39-40],渤、黄海表层沉积物中的 TOC 含量与比表面积总体上呈正相关关系(图 5c)。其中渤海和北黄海样品的 TOC/SSA 一般小于 0.4 mg OC/m²,与典型的水动力活跃的三角洲沉积物的有机碳和比表面积的关系性质相似,而南黄海样品不同,其 TOC/SSA 小于 1.0 mg/m²,在 0.4 mg/m² 左右浮动,与陆架沉积物的有机碳和比表面积的关系性质类似^[3,9]。Yu 等^[12] 研究指出渤、黄海表层沉积物 TOC/SSA 大多数小于 0.4~1.0 mg/m²,但并未细分渤海和黄海区域的差异。Yao 等^[28] 在长江口及近岸区域表层沉积物中同样得到了相似的有机碳负荷 [(0.41 ± 0.14) mg/m²]。机制上,大部分有机碳容易吸附于孔隙度更高、比表面积更大的细颗粒上^[41-42],这些不同细颗粒含量的沉积物造成近海有机碳含量随着沉积环境的变化而改变。Wang 等^[43] 通过对比沉积物中不同细颗粒含量对 TOC 含量影响的研究发现,细颗粒为主的沉积物中 TOC 含量较粗颗粒高 50% 左右,沉积物中细颗粒有利于有机碳的保存。因此渤、黄海表层沉积物的粒径分布可对有机碳的含量造成影响。

4.2 渤、黄海表层沉积物有机碳的早期成岩影响

渤、黄海表层沉积物中 TS 和硫化物含量高值区的分布与 OM_{Total} 和有机碳含量有明显一致性(图 2,图 3),反映了有机碳与硫的生物地球化学循环过程密切相关。TOC 与 TS 在渤海和北黄海区域具有显著相关性(图 6a),表明未降解的有机碳与硫酸盐还原并被硫酸铁固定的硫相关。此外,δ³⁴S 明显低于海水(21‰),表明硫酸铁硫主要来自于有机碳驱动的硫酸盐还原过程(SO₄²⁻ + 2CH₂O → H₂S + 2HCO⁻),而非硫酸盐驱动的甲烷无氧氧化过程(CH₄ + SO₄²⁻ → HCO⁻ + HS⁻ + H₂O)^[44]。在东海内陆架,Liu 等^[45] 研究的柱状沉积物上层同样表现出明显负偏的 δ³⁴S(约 -35‰),沉积物剖面更容易显示出有机碳驱动的硫酸盐还原过程。此外,C/S 与 C/N 以及 δ³⁴S 与 δ¹³C 没有显著相关性(图 6b 和 c),说明硫元素循环过程受河流输入以及人类活动等来源性影响较小。

渤、黄海表层沉积物 δ³⁴S 与 TS 含量有弱负相关趋势,且硫化物含量总体较低。而南黄海中部表层沉积物中硫化物含量低于检测限(图 2h),同时对应了较低的 δ³⁴S。在渤海、环山东半岛近岸以及南黄海西部较高的 δ³⁴S,暗示该区域有机碳的有氧降解、铁锰

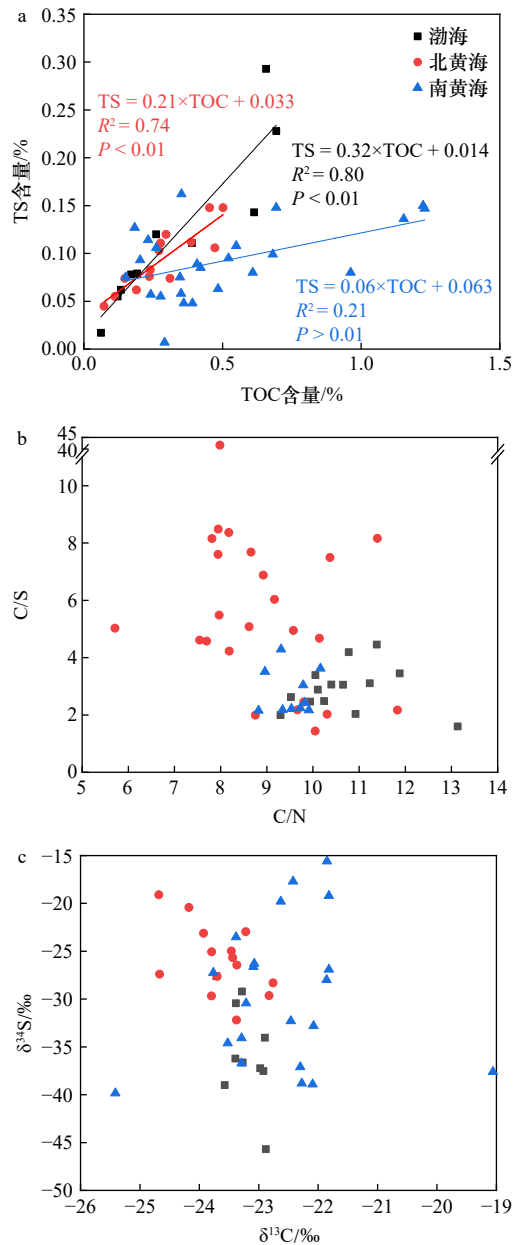


图 6 渤、黄海表层沉积物中 TOC 含量与比表面积的相关关系(a); C/S 与 C/N 的相关关系(b),以及有机碳的 δ¹³C 和 δ³⁴S 的相关关系(c)

Fig. 6 Relationship between TOC content and specific surface area (a), relationship between C/S and C/N (b), and relationship between δ¹³C and δ³⁴S (c) of organic matter in the surface sediments of the Bohai Sea and Yellow Sea

氧化,或者硫化物迅速氧化为硫酸盐过程。同时该区域是黄、渤海沿岸流主导的黄河沉积物输送的主要通道,结合较低的有机碳含量,能够反映该强烈水动力输送水团的氧化状态。一般而言,沉积速率也会影响 δ³⁴S,但研究区域的平均 δ³⁴S 无显著差异(图 6c),说明沉积速率的影响有限。

沉积物 δ³⁴S 的主要影响因素是海水 SO₄²⁻ 扩散及其

响,碳反应指数 CRI 较小;南黄海海源有机碳的贡献随着离岸距离增加而增加,碳反应指数 CRI 逐渐升高。偏负的 $\delta^{34}\text{S}$ 表明研究区域活跃的硫酸盐还原过程,而近岸海域较高的 $\delta^{34}\text{S}$ 反映了硫化物迅速氧化过程,暗示了水体的有氧条件。这使得色素有效降解,

潜在导致表层沉积物 TOC 与色素之间的弱相关性。随着气候变化和缺氧效应的不时发生,未来研究需进一步关注海水水体氧化还原条件与表层沉积物的元素循环的耦合关系,这对理解大陆架沉积物的有机碳埋藏具有重要意义。

参考文献:

- [1] Gattuso J P, Frankignoulle M, Wollast R. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems[J]. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 1998, 29: 405–434.
- [2] Hedges J I, Keil R G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49(2/3): 81–115.
- [3] Blair N E, Aller R C. The fate of terrestrial organic carbon in the marine environment[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2012, 4(1): 401–423.
- [4] Bao Rui, Van Der Voort T S, Zhao Meixun, et al. Influence of hydrodynamic processes on the fate of sedimentary organic matter on continental margins[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2018, 32(9): 1420–1432.
- [5] Dai Minhan, Su Jianzhong, Zhao Yangyang, et al. Carbon fluxes in the coastal ocean: synthesis, boundary processes, and future trends[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2022, 50(1): 593–626.
- [6] Burdige D J. Preservation of organic matter in marine sediments: controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets?[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 467–485.
- [7] Galy V, France-Lanord C, Beyssac O, et al. Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system[J]. *Nature*, 2007, 450(7168): 407–410.
- [8] Zhao B, Yao P, Bianchi T S, et al. Controls on organic carbon burial in the eastern China marginal seas: a regional synthesis[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2021, 35(4): e2020GB006608.
- [9] Bianchi T S, Cui Xingqian, Blair N E, et al. Centers of organic carbon burial and oxidation at the land-ocean interface[J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 115: 138–155.
- [10] 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.
- [11] 袁华茂, 吕晓霞, 李学刚, 等. 自然粒度下渤海沉积物中有机碳的地球化学特征[J]. *环境化学*, 2003, 22(2): 115–120.
Yuan Huamao, Lü Xiaoxia, Li Xuegang, et al. Geochemical characteristics of organic carbon in Bohai Sea sediments with natural grain size[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(2): 115–120.
- [12] Yu Meng, Eglinton T I, Haghypour N, et al. Contrasting fates of terrestrial organic carbon pools in marginal sea sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 309: 16–30.
- [13] 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.
- [14] Chen Yan, Hu Chun, Yang Guiping, et al. Variation and reactivity of organic matter in the surface sediments of the Changjiang Estuary and its adjacent East China Sea[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2021, 126(1): e2020JG005765.
- [15] 李志成, 魏皓, 张海彦, 等. 渤海夏季底层氧亏损分布的年际差异分析[J]. *海洋与湖沼*, 2021, 52(3): 601–613.
Li Zhicheng, Wei Hao, Zhang Haiyan, et al. The interannual difference in summer bottom oxygen deficiency in Bohai Sea[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2021, 52(3): 601–613.
- [16] 江涛, 徐勇, 刘传霞, 等. 渤海中部海域低氧区的发生记录[J]. *渔业科学进展*, 2016, 37(4): 1–6.
Jiang Tao, Xu Yong, Liu Chuanxia, et al. Report on the occurrence of hypoxia in the central Bohai Sea[J]. *Progress in Fishery Sciences*, 2016, 37(4): 1–6.
- [17] Shi Xuefa, Shen Shunxi, Yi H I, et al. Modern sedimentary environments and dynamic depositional systems in the southern Yellow Sea[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(S1): 1–7.
- [18] Chen Nianhong, Bianchi T S, McKee B A. Early diagenesis of chloropigment biomarkers in the lower Mississippi River and Louisiana shelf: implications for carbon cycling in a river-dominated margin[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 93(2/4): 159–177.
- [19] Kristensen E. Characterization of biogenic organic matter by stepwise thermogravimetry (STG)[J]. *Biogeochemistry*, 1990, 9(2): 135–159.
- [20] Smeaton C, Austin W E N. Quality not quantity: prioritizing the management of sedimentary organic matter across continental shelf seas[J]. *Geophysical Research Letters*, 2022, 49(5): e2021GL097481.
- [21] Meyers P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter[J]. *Chemical Geology*, 1994, 114(3/4): 289–302.
- [22] 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.
- [23] 刘军, 于志刚, 臧家业, 等. 黄渤海有机碳的分布特征及收支评估研究[J]. *地球科学进展*, 2015, 30(5): 564–578.
Liu Jun, Yu Zhigang, Zang Jiaye, et al. Distribution and budget of organic carbon in the Bohai and Yellow Seas[J]. *Advances in Earth Science*, 2015, 30(5): 564–578.
- [24] 孙书文. 渤海及邻近海域表层沉积物中木质素的分布特征及其陆源有机质示踪意义[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
Sun Shuwen. The distribution characteristics of lignin in surface sediments from the Bohai Sea and adjacent sea area and its significance in tracing terrestrial organic matter[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [25] 高寒凌, 邹立, 王凯, 等. 黄、渤海沉积物中陆源脂类有机质的组成分布与转化特征[J]. *海洋学报*, 2017, 39(2): 53–61.
Gao Hanling, Zou Li, Wang Kai, et al. Compositional distribution and transformation of terrestrial lipid organic matter in the sediments of the Yellow Sea and Bohai Sea[J]. *Haiyang Xuebao*, 2017, 39(2): 53–61.
- [26] 高立蒙, 姚鹏, 王金鹏, 等. 渤海表层沉积物中有机碳的分布和来源[J]. *海洋学报*, 2016, 38(6): 8–20.
Gao Limeng, Yao Peng, Wang Jinpeng, et al. Distribution and sources of organic carbon in surface sediments from the Bohai Sea[J]. *Haiyang Xuebao*, 2016, 38(6): 8–20.
- [27] Ramaswamy V, Gaye B, Shirodkar P V, et al. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic signatures in sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 111(3/4): 137–150.
- [28] 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.
- [29] Zhang Ling, Yin Kedong, Yang Yongqiang, et al. Distribution characteristics and sources of sedimentary organic matter in the Pearl River estuary and adjacent coastal waters, southern China[J]. *Journal of Earth Science*, 2013, 24(2): 262–273.
- [30] Li Xinxin, Zhang Zhaoru, Wade T L, et al. Sources and compositional distribution of organic carbon in surface sediments from the lower Pearl River to the coastal South China Sea[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, 122(8): 2104–2117.
- [31] Showers W J, Angle D G. Stable isotopic characterization of organic carbon accumulation on the Amazon continental shelf[J]. *Continental Shelf Research*, 1986, 6(1/2): 227–244.
- [32] Waterson E J, Canuel E A. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ analyses[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(4): 422–439.
- [33] Wu Ying, Dittmar T, Ludwiczowski K U, et al. Tracing suspended organic nitrogen from the Yangtze River catchment into the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107(3): 367–377.
- [34] Dan S F, Li Shengyong, Yang Bin, et al. Influence of sedimentary organic matter sources on the distribution characteristics and preservation status of organic carbon, nitrogen, phosphorus, and biogenic silica in the Daya Bay, northern South China Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 783: 146899.
- [35] Casciotti K L. Nitrogen and oxygen isotopic studies of the marine nitrogen cycle[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2016, 8(1): 379–407.
- [36] Liu Ting, Wang Fan, Michalski G, et al. Using ^{15}N , ^{17}O , and ^{18}O to determine nitrate sources in the Yellow River, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23): 13412–13421.
- [37] Liu Xingjian, Tang Dehao, Ge Chendong. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic composition in surface sediments from the southern Yellow Sea, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 150: 110716.
- [38] Xia Bin, Cui Yi, Chen Bijuan, et al. Carbon and nitrogen isotopes analysis and sources of organic matter in surface sediments from the Sanggou Bay and its adjacent areas, China[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, 33(12): 48–57.
- [39] Tao Shuqin, Eglinton T I, Montluçon D B, et al. Diverse origins and pre-depositional histories of organic matter in contemporary Chinese marginal sea sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 191: 70–88.
- [40] Hu Limin, Shi Xuefa, Guo Zhigang, et al. Sources, dispersal and preservation of sedimentary organic matter in the Yellow Sea: the importance of depositional hydrodynamic forcing[J]. *Marine Geology*, 2013, 335: 52–63.
- [41] Mayer L M. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(4): 1271–1284.
- [42] Keil R G, Tsamakis E, Fuh C B, et al. Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(2): 879–893.
- [43] Wang Qiang, Wen Yangxue, Zhao Bo, et al. Coastal soil texture controls soil organic carbon distribution and storage of mangroves in China[J]. *CATENA*, 2021, 207: 105709.
- [44] Morse J W, Berner R A. What determines sedimentary C/S ratios?[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(6): 1073–1077.
- [45] Liu Xiting, Fike D, Li Anchun, et al. Pyrite sulfur isotopes constrained by sedimentation rates: evidence from sediments on the East China Sea inner shelf since the late Pleistocene[J]. *Chemical Geology*, 2019, 505: 66–75.
- [46] Böttcher M E, Hespeneide B, Brumsack H J, et al. Stable isotope biogeochemistry of the sulfur cycle in modern marine sediments: I. seasonal dynamics in a temperate intertidal sandy surface sediment[J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2004, 40(4): 267–283.
- [47] Habicht K S, Canfield D E. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments[J]. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta, 1997, 61(24): 5351–5361.

- [48] Szymczak-Żyła M, Kowalewska G, Louda J W. Chlorophyll-*a* and derivatives in recent sediments as indicators of productivity and depositional conditions[J]. *Marine Chemistry*, 2011, 125(1/4): 39–48.
- [49] Li Xinxin, Bianchi T S, Yang Zuosheng, et al. Historical trends of hypoxia in Changjiang River estuary: applications of chemical biomarkers and microfossils[J]. *Journal of Marine Systems*, 2011, 86(3/4): 57–68.

Spatial distribution and influencing factors of organic carbon in surface sediments of the Bohai Sea and Yellow Sea

Zhai Xiaohui^{1,2}, Wang Huawei², Xia Tian², Gao Jianhua³, Nie Tianyi², You Zijun², Song Xiuqing⁴, Li Xinxin^{2,4}

(1. Shenzhen Marine Development Research Promotion Center, Shenzhen 518052, China; 2. Department of Ocean Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China; 3. School of Geography and Ocean Science, Nanjing University, Nanjing, 210023, China; 4. Shanghai Sheshan National Geophysical Observatory, Shanghai Earthquake Agency, Shanghai 201602, China)

Abstract: Understanding the distribution and relevant controlling factors of organic carbon in the ocean is of great significance to study the global carbon cycle and tackle climate change. Here, surface sediment samples were collected from the Bohai Sea and the Yellow Sea. For illustrating the source composition, distribution pattern, and their constraints, material characterization such as specific surface area, total organic carbon, nitrogen, sulfur contents and their isotopes (TOC, TN, TS, S²⁻, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{34}\text{S}$), as well as pigment biomarkers and thermo-gravimetric analysis were conducted. The results showed that the TOC and TN contents were lower in the nearshore but higher in the offshore region due to stronger hydrodynamics nearshore. The specific surface area had significant impacts on the distribution of organic carbon. The sediments contain a mixture of organic carbon from land plants, soil, and marine algae. Three-endmember mixing model suggested that sediments near the Huanghe River mouth and the shallower region along the Liaodong Peninsula in the Bohai Sea were dominated by soil-derived organic carbon with a smaller carbon reactivity index, while marine phytoplankton contributed mostly to the southern Yellow Sea with increasing carbon reactivity index. Significant correlation between TOC and TS in the Bohai Sea and northern Yellow Sea indicated significant linkages between organic carbon degradation and sulfate reduction. The negative $\delta^{34}\text{S}$ indicated the process of sulfate reduction-sulfide oxidation-seawater sulfate diffusion at the sediment-water interface, which hinted the oxidation of organic carbon from oxic to anoxic condition. Pigment degradation potentially resulted in its weak correlation with the TOC content. As the risk of harmful algal bloom and hypoxia is becoming more severe, it is essential to monitor the coupling relationship of water chemistry and elemental cycling in the sediment to comprehensively understand the role of the continental shelf on organic carbon burial.

Key words: Bohai Sea and Yellow Sea; surface sediments; organic carbon; sulfur isotope; pigment; thermo-gravimetric analysis