

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, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2020.10.001

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, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2020.10.001

# 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

王春禹<sup>1</sup>, 姚鹏<sup>1,2\*</sup>, 赵彬<sup>1</sup>

(1. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237)

**摘要:** 于 2014 年 3 月对长江口及邻近海域的表层沉积物进行了高分辨率采样, 分析了沉积物粒度组成、比表面积、总有机碳含量及其稳定碳同位素组成 ( $\delta^{13}\text{C}$ )、正构烷烃及其相关分子指标, 讨论了此区域沉积有机碳和正构烷烃的高分辨分布特征, 并结合基于主成分分析-蒙特卡洛模拟的三端元混合模型, 对沉积有机碳的来源进行了定量解析。结果表明, 长江口及其邻近海域表层沉积物中总有机碳含量为  $0.45\% \pm 0.16\%$ , 近岸泥质区总有机碳含量较高, 外海砂质区含量较低。总正构烷烃 ( $\text{C}_{14}\text{--}\text{C}_{35}$ ) 的绝对含量和相对于总有机碳的含量分别为  $(1.42 \pm 0.73) \mu\text{g/g}$  和  $(0.34 \pm 0.21) \text{mg/g}$ 。泥质区以长链正构烷烃占优势, 具有较强的奇碳优势; 砂质区以短链正构烷烃占优势, 且具有一定的偶碳优势。长江输入、老黄河口输入、闽浙沿岸小型河流输入和水动力分选等因素制约了正构烷烃的输运和分布特征。模型结果显示此区域沉积有机碳来自海源、土壤和高等植物的混合输入, 其中以海源为主, 其贡献为  $42.70\% \pm 18.18\%$ , 由陆地向外海贡献逐渐升高, 其次是土壤和高等植物, 其贡献分别为  $28.99\% \pm 15.37\%$  和  $28.31\% \pm 17.12\%$ 。在水动力分选作用的影响下, 两种陆源有机碳在入海之后的输运过程中存在明显的分异, 土壤有机碳主要与细颗粒物结合, 并沿闽浙沿岸向南输运, 而高等植物来源有机碳则在长江口存在东北方向的输运。

**关键词:** 长江口; 沉积有机碳; 正构烷烃; 高分辨; 来源和分布

中图分类号: P714<sup>+</sup>.4; P736.21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2020)10-0001-13

## 1 引言

大河影响下的陆架边缘海是陆海相互作用最主要的区域, 是连接陆地与海洋两个碳库的重要纽带<sup>[1-2]</sup>。边缘海不但接收了河流输送的大量陆源物质, 同时具有较高的海洋初级生产力, 是有机碳转化、沉积和埋藏的主要场所, 在全球碳的生物地球化学循环过程中发挥了重要作用<sup>[3-4]</sup>。长江口及邻近东

海内陆架海域是一个典型的亚热带陆架边缘海环境。此区域水动力条件复杂, 受到长江冲淡水、黄海沿岸流、闽浙沿岸流、台湾暖流和潮流的综合影响<sup>[5]</sup>。季节性的长江冲淡水和闽浙沿岸流显著影响了沉积物的输运和分布格局, 形成“夏储冬输”的输运特征<sup>[6-7]</sup>。近几十年来, 应用同位素 ( $\delta^{13}\text{C}$  和  $\Delta^{14}\text{C}$ ) 和生物标志物 (如正构烷烃、脂肪酸、甾醇和四醚膜脂等) 等手段对此区域沉积有机碳的来源、分布、输运和归宿

收稿日期: 2020-02-08; 修订日期: 2020-05-02。

基金项目: 国家自然科学基金重点国际(地区)合作研究项目(41620104001); 国家自然科学基金面上项目(41676063)。

作者简介: 王春禹(1994—), 男, 山东省临沂市人, 从事海洋沉积有机碳保存机制的研究。E-mail: chunyu@ouc.edu.cn

\* 通信作者: 姚鹏(1977—), 男, 山东省菏泽市人, 教授, 从事海洋有机生物地球化学研究。E-mail: yaopeng@ouc.edu.cn

等开展了大量工作,取得了诸多有价值的成果<sup>[8-15]</sup>。其中,正构烷烃是一种常用的类脂生物标志物,化学性质较为稳定,可以用来指示沉积有机碳的来源、组成和分布<sup>[16-18]</sup>。例如, Hu 等<sup>[10]</sup>分析了长江口及邻近东海内陆架沉积物中的正构烷烃分子指标,并进行了主成分分析,认为河流输入的陆源有机碳主要沉积在近岸泥质区,且在输运过程中受到海源有机碳添加的影响。然而,当前的研究仍存在一些不足之处,如采样的空间分辨率较低,对不同来源的区分多是定性分析,定量解析也只是基于少数几个参数,且大多只区分了陆源和海源,很少有研究对不同类型的陆源有机碳进一步细分,对沉积有机碳来源、组成和分布及影响的认识不够全面。 Yao 等<sup>[11]</sup>对长江口沉积物中的全样参数和生物标志物(正构烷烃、木质素和四醚膜脂)进行了分析,在此基础上建立了基于主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)-蒙特卡洛模拟(Monte-Carlo Simulation)的端元混合模型,定量解析了长江口沉积有机碳(Organic Carbon, OC)的来源和分布,为深入认识长江口沉积有机碳的源-汇过程提供了新的思路。但其采样的站位点较少,空间分辨率较低,无法给出精细的有机碳来源和分布特征,不利于深入讨论制约有机碳来源和分布的因素。

本文在上述工作的基础上,分析了2014年3月在长江口采集的78个表层沉积物的全样参数(粒径组成、比表面积、总有机碳含量(Total Organic Carbon Content, TOC)及其稳定碳同位素丰度)和正构烷烃,运用基于PCA和蒙特卡洛模拟的三端元混合模型定量解析了海源、土壤和高等植物3种来源对有机碳的贡献,获得了其高分辨分布特征,并探讨了可能影响不同来源有机碳和正构烷烃分布的因素。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品采集

采样区域位于长江口及其邻近海域(28.8°~32.3°N, 122.0°~123.9°E),水深范围为7~70 m,平均水深为42 m(图1)。于2014年3月利用“润江1”号海洋科考船上的箱式采泥器获得78个站位的表层沉积物样品(0~3 cm),样品充分混匀后放入经马弗炉预先灼烧(450°C, 4 h)过的铝盒中,-20°C冷冻保存直至进一步分析。

### 2.2 粒径组成分析

取1 g左右冷冻干燥后的表层沉积物样品于干净的小烧杯中,在80°C下加入30%(v/v) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化剂以去除有机质,加入5%六偏磷酸钠([NaPO<sub>3</sub>]<sub>6</sub>)分散剂,

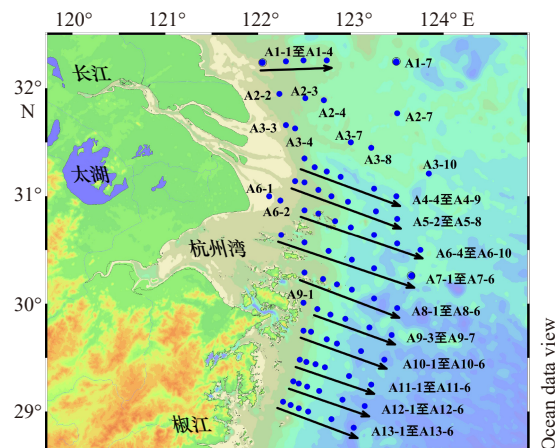


图1 长江口2014年3月采样站位图

Fig. 1 Sampling locations at the Changjiang River Estuary in March, 2014

超声振动30 s,然后上机测定,使用的仪器为激光粒度分析仪(Mastersizer 2000,英国马尔文)。将沉积物中粒径小于4 μm的颗粒定义为黏土,4~63 μm的颗粒定义为粉砂,大于63 μm的颗粒定义为砂,得到按体积百分比计算的3种组分百分含量,多次测定的相对标准偏差小于3%(n=6),当重复测定的差值小于0.5时得到中值粒径(Median Grain Size, MGS)。

### 2.3 比表面积分析

比表面积(Specific Surface Area, SSA)的测定采用静态容量法,以氮气为吸附质,在比表面及孔径分析仪(3H-2000PS4)上进行测定。取约1 g冻干的样品在马弗炉中灼烧(350°C, 3 h)以去除有机质,然后在仪器的脱气位上进行脱气净化(200°C, 2 h)以去除样品中残余的水分,最后在仪器的测试位上测定,并采用液氮维持恒温。得到氮气吸附量(换算成标准状况)随相对压力变化的吸附-脱附等温线,以等温线为基础,采用BET(Brunauer-Emmett-Teller)多点法计算SSA。

### 2.4 元素和稳定同位素组成分析

用玛瑙研钵将冷冻干燥后的沉积物样品研磨,称取约30 mg装入银杯并放入96孔板中,在干燥器中用浓盐酸(优级纯)熏蒸8 h以去除碳酸钙等无机碳,并滴加盐酸检验是否除尽。在烘箱(60°C)中烘干,再用锡杯包裹银杯,使用元素分析仪-稳定同位素质谱联用仪(vario MICRO cube EA+Isoprime IRMS,德国)测定TOC、总氮含量(Total Nitrogen Content, TN)和稳定碳同位素丰度(δ<sup>13</sup>C)。同一个沉积物样品处理之后进行多次测量,得到的TOC和TN的标准偏差分别为0.02%和0.01%(n=10)。δ<sup>13</sup>C分析精度优于±0.1%(n=10),计算方法如下:

$$\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{样品}}/R_{\text{VPDB}} - 1) \times 1000\text{‰}, \quad (1)$$

式中,  $R_{\text{样品}}$  和  $R_{\text{VPDB}}$  分别为沉积物样品和 VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) 标准的  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比值。

## 2.5 正构烷烃分析

准确称取 15~20 g 冻干的沉积物样品, 加入 24-氘烷作为回收率标准, 在索氏提取器中用二氯甲烷(DCM)提取 48 h, 再加入活性铜去除硫。在氧化铝-硅胶(1:2)玻璃柱中加入己烷分馏, 用 15 mL 己烷和 20 mL 1:1(v/v)的己烷-二氯甲烷混合液对目标馏分进行洗脱。加入六甲基苯作为内标, 将混合液浓缩到 0.2 mL, 在 Agilent 6890 系列气相色谱仪/5975 系列质谱仪(GC/MSD)上测定<sup>[9]</sup>。色谱柱为 DB-5 MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 以氦气为载气(流量: 1 mL/min), 采用不分流进样方式, 进样口温度为 280℃。采用程序升温方式, 先以 8℃/min 的速率从 60℃ 升到 180℃, 保持 1 min, 再以 3℃/min 的速率从 180℃ 升到 300℃, 保持 2 min。质谱仪载气为氢气(流量: 1.2 mL/min), 在 EI 模式下(70 eV)操作, 扫描范围为  $m/z=50\sim 500$ 。通过对照标准物的保留时间定性, 采用内标法定量。对于定量分析, 具体来说, 先以标样与六甲基苯的浓度比值和峰面积比值为坐标得到五点校正曲线, 再将待测样品与六甲基苯的浓度比值和峰面积比值代入校正曲线, 并用 24-氘烷获得的回收率进行校正, 计算得到待测烷烃化合物的含量。

短链和长链正构烷烃的碳优势指数(Carbon Preference Index, CPI)的计算方法分别如式(2)和式(3)所示, CPI 接近 1 表示无奇偶优势; CPI 较大表示具有奇碳优势, 奇碳数正构烷烃含量高于偶碳数正构烷烃; CPI 较小则表示具有偶碳优势<sup>[11]</sup>。

$$\text{CPI}_{15-19} = [(n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19}) / (n-C_{14} + n-C_{16} + n-C_{18}) + (n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19}) / (n-C_{16} + n-C_{18} + n-C_{20})] / 2. \quad (2)$$

$$\text{CPI}_{25-33} = [(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}) / (n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32}) + (n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}) / (n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32} + n-C_{34})] / 2. \quad (3)$$

陆海比(Terrigenous and Aquatic Ratio, TAR)常用来估算陆源有机碳的相对贡献。 $n-C_{27}+n-C_{29}+n-C_{31}$  和  $n-C_{15}+n-C_{17}+n-C_{19}$  分别可以用来指示陆源有机碳和海源有机碳, 如式(4)所示, TAR 的高值代表有机碳以陆源输入为主, 低值代表海源贡献占优势<sup>[20]</sup>。

$$\text{TAR} = (n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31}) / (n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19}). \quad (4)$$

平均链长(Average Chain Length, ACL)如式(5)所示,  $\text{ACL} < 21$  代表海源的藻类和细菌输入, ACL 在 21~27 左右代表陆源和海源混合输入,  $\text{ACL} > 27$  代表陆源

高等植物的输入<sup>[21]</sup>。

$$\text{ACL} = (14n - C_{14} + 15n - C_{15} + 16n - C_{16} + \dots + 33n - C_{33} + 34n - C_{34} + 35n - C_{35}) / (n - C_{14} + n - C_{15} + n - C_{16} + \dots + n - C_{33} + n - C_{34} + n - C_{35}). \quad (5)$$

1/Pmar-aq 如式(6)所示, 1/Pmar-aq < 1.7 代表有机碳主要来自海源, 1.7 < 1/Pmar-aq < 4 代表海陆源有机碳的混合贡献, 4 < 1/Pmar-aq 代表陆源有机碳的贡献<sup>[9, 11]</sup>。

$$1/\text{Pmar-aq} = (n - C_{23} + n - C_{25} + n - C_{29} + n - C_{31}) / (n - C_{23} + n - C_{25}). \quad (6)$$

## 2.6 统计分析

使用 SPSS 22 软件对 15 个参数(水深、MGS、砂的百分含量、黏土的百分含量、粉砂的百分含量、SSA、TOC、 $\delta^{13}\text{C}$ 、C/N、总正构烷烃( $C_{14}\text{-}C_{35}$ )的绝对含量( $\Sigma n\text{-Alk}$ )、 $\text{CPI}_{25-33}$ 、 $\text{CPI}_{15-19}$ 、TAR、ACL 和 1/Pmar-aq 进行 PCA, 对原始参数进行标准化处理(Z Scores 法)以消除参数之间不同量纲的影响, 参数载荷不作旋转, 得到参数载荷和样品得分。

使用 SPSS 22 软件进行系统聚类分析(Cluster Analysis, CA), 样品之间相似性的表征采用基于欧式距离的类间距离, 分别进行 R 型聚类分析(对参数聚类, 以标准化后的参数为变量)和 Q 型聚类分析(对样品聚类, 以 PCA 中得到的样品得分为变量)。

使用 SPSS 22 软件进行皮尔森相关性分析和双尾显著性检验。

## 2.7 基于 PCA 和蒙特卡洛模拟的端元混合模型

为了定量估算沉积物中海源、土壤和陆地  $C_3$  维管植物来源有机碳的相对贡献, 建立了基于 PCA 和蒙特卡洛模拟的三端元混合模型(PCA-MC), 如式(7)至式(9)所示。在传统端元模型中, 只使用少数几个原始参数(如  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\Lambda_8$ )作为来源指标, 反映的来源信息可能不够全面, 且容易高估海源有机碳的贡献<sup>[11]</sup>。为了克服这一弊端, 首先通过 PCA 分析, 将尽可能多的原始参数(15 个)进行线性组合并降维, 得到的 PC1 和 PC2 能够反映较多的原始参数信息, 可以将其作为来源指标用于区分有机碳的不同来源<sup>[11]</sup>。

$$\text{PC1}_{\text{sample}} = f_{\text{marine}} \cdot \text{PC1}_{\text{marine}} + f_{\text{soil}} \cdot \text{PC1}_{\text{soil}} + f_{\text{vp}} \cdot \text{PC1}_{\text{vp}}, \quad (7)$$

$$\text{PC2}_{\text{sample}} = f_{\text{marine}} \cdot \text{PC2}_{\text{marine}} + f_{\text{soil}} \cdot \text{PC2}_{\text{soil}} + f_{\text{vp}} \cdot \text{PC2}_{\text{vp}}, \quad (8)$$

$$f_{\text{marine}} + f_{\text{soil}} + f_{\text{vp}} = 1, \quad (9)$$

式中,  $\text{PC1}_{\text{sample}}$  和  $\text{PC2}_{\text{sample}}$  分别代表沉积物样品在第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)上的载荷;  $f_{\text{marine}}$ 、 $f_{\text{soil}}$  和  $f_{\text{vp}}$  分别代表海源、土壤和陆地  $C_3$  高等维管植物来源有机碳的相对贡献率;  $\text{PC1}_{\text{marine}}$ 、 $\text{PC1}_{\text{soil}}$  和  $\text{PC1}_{\text{vp}}$  分别代表相应来源的 PC1 端元值;  $\text{PC2}_{\text{marine}}$ 、 $\text{PC2}_{\text{soil}}$  和  $\text{PC2}_{\text{vp}}$  分别代表相应来源的 PC2 端元值。

为使参数载荷和样品得分的数值处于相同范围,

便于后续端元模型的求解, 先对参数载荷和样品得分进行归一化处理<sup>[11]</sup>。具体来说, 首先分别找到参数载荷和样品得分向量值(离坐标原点的距离)的最大值, 再将每一个坐标点的向量值除此最大值, 得到归一化后每一个坐标点的向量值, 最后根据归一化前后每一个坐标点的向量值与载荷或得分之间的比值恒定的原则, 计算出归一化后的参数载荷和样品得分。

采用蒙特卡洛模拟方法对端元模型进行求解<sup>[22]</sup>。简单来说, 该模型假定各个端元值在给定范围内(通常是  $1\sigma$ ) 的变化符合正态分布, 在此区间内按正态分布随机取值, 选取部分或全部进行计算, 得到的结果(即不同来源有机碳的贡献率)也符合正态分布。在模拟过程中, 先在端元值范围内产生 1 亿个符合正态分布的随机数, 再在这 1 亿个数的基础上按正态分布随机选取满足式(7)至式(9)的 100 万个进行计算, 计算通过 Matlab(R2014a 版)软件进行。

### 3 结果

#### 3.1 沉积物全样参数的分布

长江口及其邻近海域表层沉积物 MGS 为  $6.68 \sim 291.96 \mu\text{m}$  [平均:  $(55.11 \pm 75.69) \mu\text{m}$ ], 呈现出从近岸泥质区向远岸砂质区逐渐增大的空间分布特征(图 2d)。细颗粒物黏土和粉砂组分主要分布在近岸区域, 其百分含量分别为  $0 \sim 29.21\%$  (平均:  $18.78\% \pm 7.91\%$ ) 和  $0 \sim 75.69\%$  (平均:  $50.26\% \pm 22.45\%$ ) (图 2a, 图 2b); 而粗颗粒物砂组分在远岸区域含量较高, 其含量为  $0 \sim 100.00\%$  (平均:  $30.96\% \pm 29.43\%$ ) (图 2c)。沉积物 SSA 为  $2.82 \sim 19.25 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均为  $(11.26 \pm 4.98) \text{ m}^2/\text{g}$ , 高值主要出现在近岸泥质区, 呈现出离岸降低的空间分布特征(图 2e)。

研究区域表层沉积物中 TOC 的百分含量为  $0.09\% \sim 0.77\%$ , 平均为  $0.45\% \pm 0.16\%$ 。高值主要出现在近岸泥质区, 尤其是闽浙沿岸泥质区(图 2f)。C/N

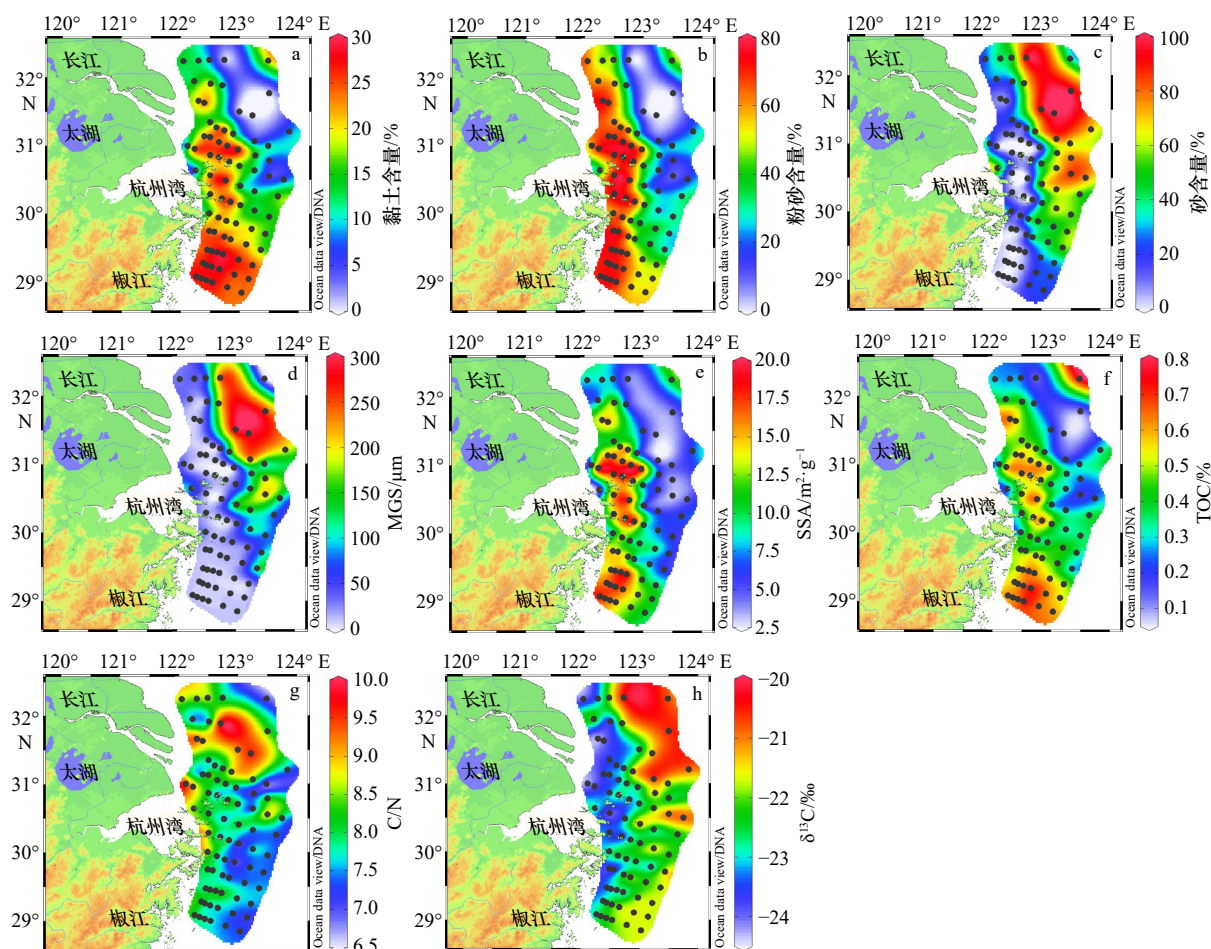


图 2 2014 年 3 月长江口表层沉积物黏土含量(a)、粉砂含量(b)、砂含量(c)、MGS(d)、SSA(e)、TOC(f)、C/N(g)和  $\delta^{13}\text{C}$ (h) 的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of clay content (a), silt content (b), sand content (c), MGS (d), SSA (e), TOC (f), C/N (g) and  $\delta^{13}\text{C}$  (h) in surface sediments from the Changjiang River Estuary in March, 2014

(摩尔比)范围为 6.73~9.90, 平均为  $7.95 \pm 0.67$ 。总体上在近岸区域具有高值, 但在砂质区的 A2-7、A3-7 和 A3-8 站位也存在较高的 C/N 值(图 2g)。沉积有机碳的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-24.45\% \sim -20.40\%$ , 平均为  $-22.50\% \pm -0.95\%$ 。 $^{13}\text{C}$  呈现出由近岸向外海逐渐富集的空间分布特征, 研究区域东北方向的沉积有机碳的  $^{13}\text{C}$  最为富集(图 2h)。

### 3.2 正构烷烃及其分子指标的组成和分布

正构烷烃含量的空间分布如图 3a 至图 3d 所示, 总正构烷烃( $n\text{-C}_{14} \sim n\text{-C}_{33}$ )和长链奇碳数正构烷烃( $n\text{-C}_{27}$ 、 $n\text{-C}_{29}$ 、 $n\text{-C}_{31}$  和  $n\text{-C}_{33}$ )主要分布在近岸泥质区和江苏沿岸, 在砂质区含量较低, 而短链偶碳数正构烷烃( $n\text{-C}_{14}$ 、 $n\text{-C}_{16}$ 、 $n\text{-C}_{18}$  和  $n\text{-C}_{20}$ )在砂质区和闽浙沿岸的含量较高。总正构烷烃的绝对含量( $\Sigma n\text{-Alk}$ )和相对于总有机碳的含量( $\Sigma n\text{-Alk}/\text{TOC}$ )分别为  $0.19 \sim 3.75 \mu\text{g/g}$  [平均:  $(1.42 \pm 0.73) \mu\text{g/g}$ ] 和  $0.09 \sim 1.46 \text{ mg/g}$  [平均:  $(0.34 \pm 0.21) \text{ mg/g}$ ]。长链奇碳数正构烷烃的含量( $\Sigma \text{odd}(27 \sim 33)$ )范围为  $0.03 \sim$

$1.18 \mu\text{g/g}$  [平均:  $(0.48 \pm 0.27) \mu\text{g/g}$ ]。短链偶碳数正构烷烃的含量( $\Sigma \text{even}(14 \sim 20)$ )范围为  $0.04 \sim 1.38 \mu\text{g/g}$  [平均:  $(0.29 \pm 0.20) \mu\text{g/g}$ ]。

TAR、ACL 和  $1/\text{Pmar}\text{-aq}$  的范围分别为  $0.22 \sim 19.99$  (平均:  $4.11 \pm 3.90$ )、 $18.33 \sim 29.02$  (平均:  $24.60 \pm 2.11$ ) 和  $1.76 \sim 12.04$  (平均:  $4.45 \pm 1.83$ )。高值均主要出现在长江口泥质区和舟山群岛附近, 向外海降低, 此外 TAR 和 ACL 在江苏沿岸也有明显的高值(图 3e、图 3f 和图 3g)。长链正构烷烃的碳优势指数( $\text{CPI}_{25 \sim 33}$ )为  $0.42 \sim 4.68$ , 平均为  $2.46 \pm 0.91$ , 在近岸具有高值(图 3h), 显示长链正构烷烃在近岸具有较强的奇碳优势, 而在砂质区无明显奇偶优势。短链正构烷烃的碳优势指数( $\text{CPI}_{15 \sim 19}$ )为  $0.40 \sim 0.85$ , 平均为  $0.61 \pm 0.10$ , 在大部分站位接近 1, 无明显奇偶优势, 而在砂质区站位的值较低, 显示短链正构烷烃在砂质区具有一定的偶碳优势(图 3i)。

### 3.3 聚类分析和 PCA

根据 R 型聚类分析将所有参数分为 3 类: 第一类

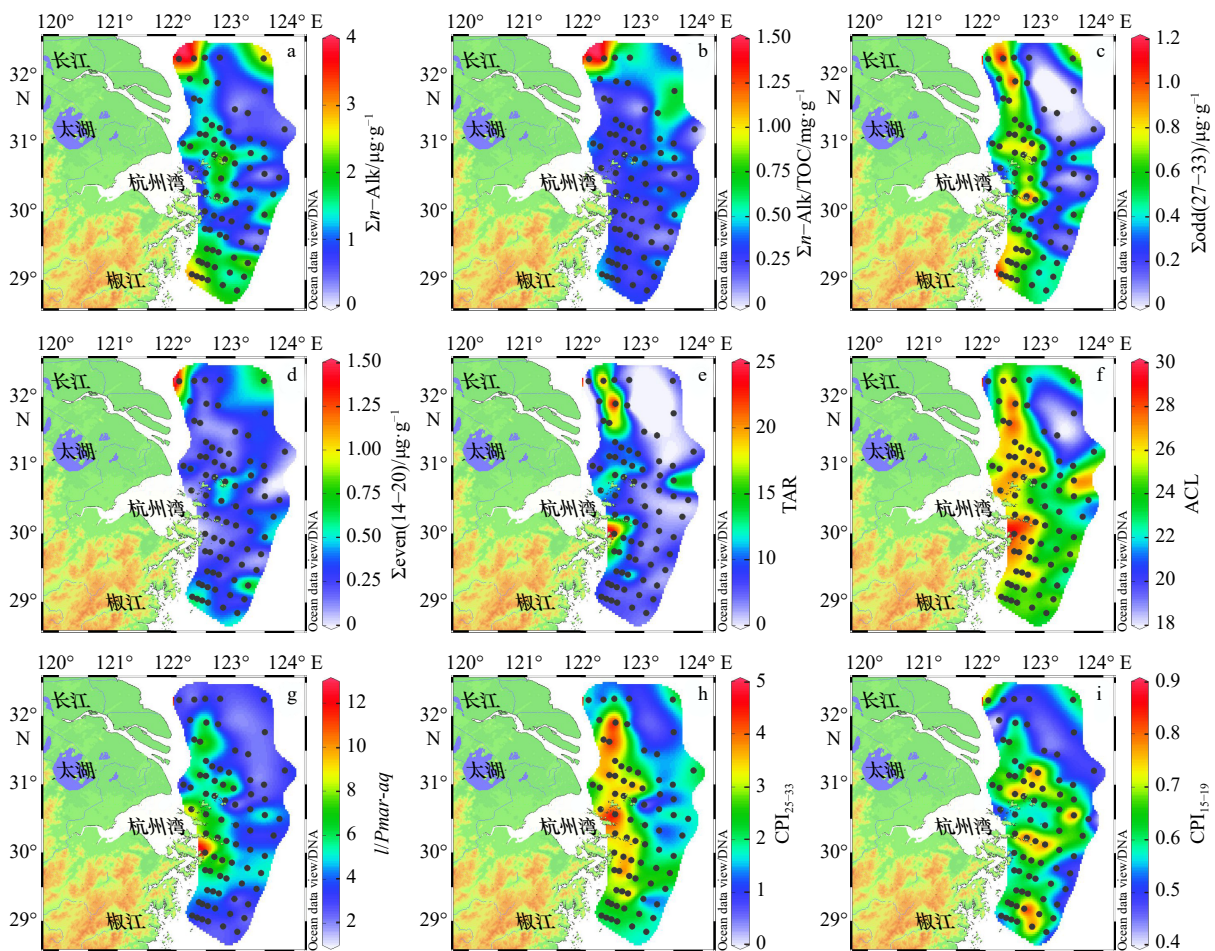


图 3 2014 年 3 月长江口表层沉积物正构烷烃含量及指标的空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of *n*-alkanes and related indices in surface sediments from the Changjiang River Estuary in March, 2014.

a.  $\Sigma n\text{-Alk}$ , b.  $\Sigma n\text{-Alk}/\text{TOC}$ , c.  $\Sigma \text{odd}(27 \sim 33)$ , d.  $\Sigma \text{even}(14 \sim 20)$ , e. TAR, f. ACL, g.  $1/\text{Pmar}\text{-aq}$ , h.  $\text{CPI}_{25 \sim 33}$ , i.  $\text{CPI}_{15 \sim 19}$ .

包括 MGS、砂、 $\delta^{13}\text{C}$  和 水深; 第二类包括 TOC、 $\Sigma n\text{-Alk}$ 、黏土、粉砂、SSA 和  $\text{CPI}_{15-19}$ ; 第三类包括 C/N、TAR、ACL、 $1/\text{Pmar-aq}$  和  $\text{CPI}_{25-33}$  (图 4a 和图 5a)。根据 Q 型聚类分析将所有站位初步分为 6 类: 第一类主要为泥质区站位(如 A5-4 和 A11-2 等); 第二类主要为长江河口和舟山附近的站位(如 A6-1 和 A8-1 等); 第三类主要为闽浙附近的远岸站位(如 A12-6 和 A13-6 等); 第四类主要为杭州湾和舟山附近的远岸站位(如 A6-10 和 A7-6 等); 第五类主要为远岸砂质区站位(如 A2-7 和 A3-8 等); 第六类为杭州湾湾口(A7-1)和舟山群岛附近(A9-1)。其中第三类、第四类和第五类均为远岸粒径相对较粗的站位, 因而合并为一类, 第六类和第二类均为长江河口和舟山附近, 合并为一类, 最终将所有站位划分为泥质区、河口与舟山附近和远岸区域 3 类(图 4b, 图 5b)。

对于 PCA, 选取了 15 个参数(全样参数、水深和正构烷烃及其分子指标)和 78 个样品(采样站位)。提取前两个主成分, 其累积方差贡献率为 68.71%。第一主成分(PC1)的方差贡献率为 50.81%, 第二主成分(PC2)的方差贡献率为 17.90%(图 5a)。各种来源端元的确定和特定的区域有关。PC1 是陆海大类的区分指标, 第一类参数与远岸站位具有相似的 PC1 载荷特征(大多为负载荷)(图 5c), 远岸区域以海洋初级生产为主, 所以第一类参数代表海洋端元。PC2 是两类陆源有机碳的细分指标, 第二类参数与近岸泥质区站位的 PC2 载荷特征相似(大多为负载荷)(图 5c), 此区域细颗粒沉积物主要与土壤有机碳结合, 所以第二类参数代表陆地土壤端元; 第三类参数与河口和舟山附近站位具有相似的 PC2 载荷特征(正载荷)(图 5c), 此区域沉积物相对较粗, 赋存的主要是新鲜高等植物

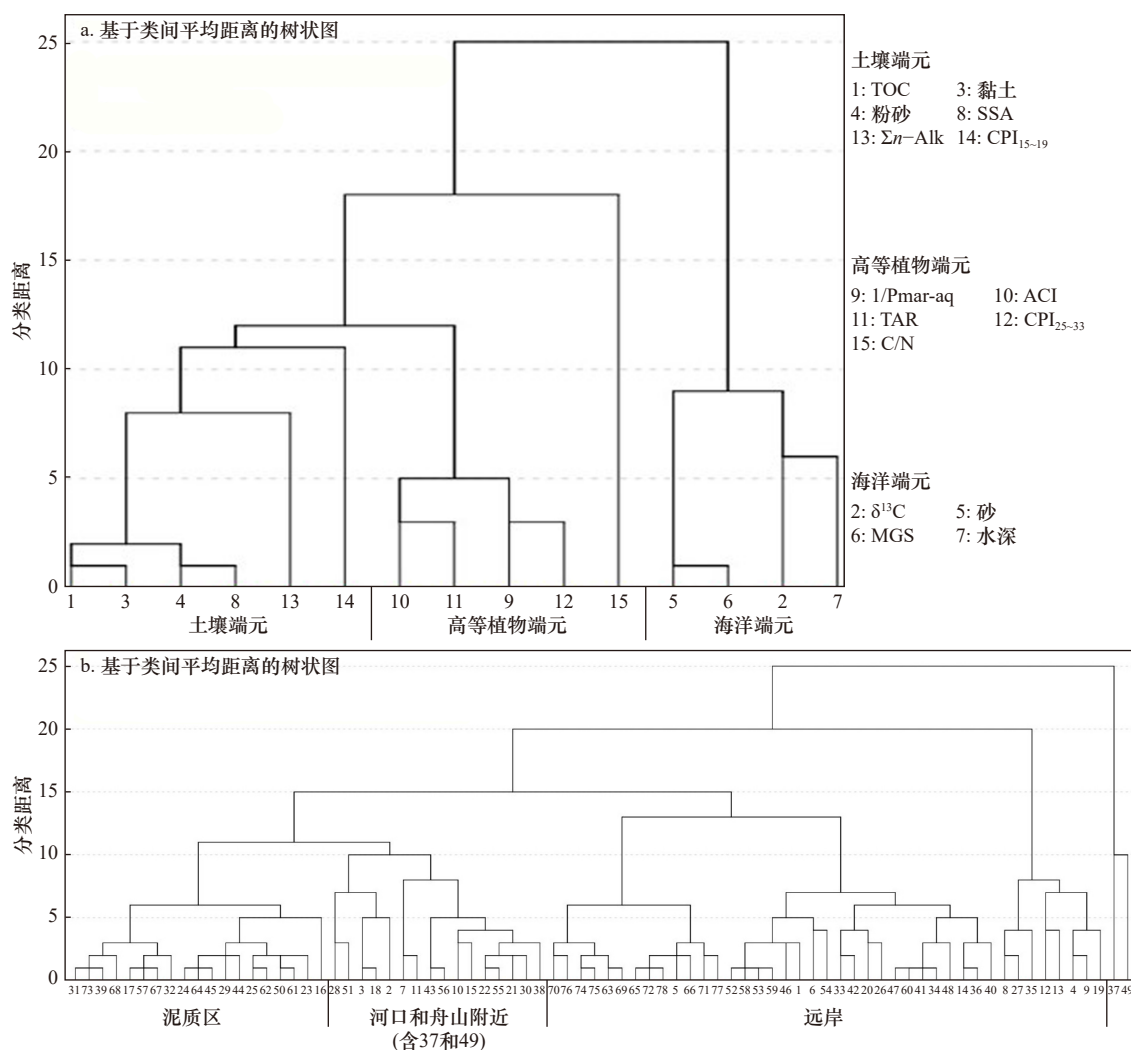


图 4 2014 年 3 月长江口表层沉积物 R 型聚类分析 (a) 和 Q 型聚类分析 (b) 树状图

Fig. 4 Plots of the dendrogram of R type (a) and Q type (b) cluster analysis in surface sediments from the Changjiang River Estuary in March, 2014

b 图中序号 1~78 分别代表站位 A1-1~A13-6

Numbers 1-78 denote stations A1-1-A13-6 in figure b

碎屑,所以第三类参数代表陆地高等植物端元。

### 3.4 基于 PCA 和蒙特卡洛模拟的三端元混合模型

将 PCA 参数载荷和样品得分进行归一化(图 5c),以归一化后的结果为基础进行端元模型的计算。研究区域海洋端元的端元值为  $-0.76 \pm 0.25$  (PC1) 和  $-0.14 \pm 0.42$  (PC2), 土壤的端元值为  $0.76 \pm 0.23$  (PC1) 和  $-0.30 \pm 0.18$  (PC2), 高等植物的端元值为  $0.50 \pm 0.36$  (PC1) 和  $0.53 \pm 0.12$  (PC2)。

利用蒙特卡洛模拟的方法估算的海洋、土壤和高等植物 3 种来源有机碳的贡献率分别为  $12.29\% \sim$

$79.84\%$  (平均:  $42.70\% \pm 18.18\%$ )、 $6.62\% \sim 56.36\%$  (平均:  $28.99\% \pm 15.37\%$ ) 和  $9.33\% \sim 79.79\%$  (平均:  $28.31\% \pm 17.12\%$ )。海洋来源有机碳的贡献率和含量从陆地到外海逐渐升高,外海北部区域要高于南部(图 6a, 图 6d), 土壤来源有机碳贡献率和含量的高值主要出现在长江口和近岸泥质区,以南部浙江沿岸最高(图 6b, 图 6e), 高等植物来源有机碳的贡献率和含量则在江苏沿岸、河口和舟山群岛附近较高,最高处在长江口东北部方向(图 6c, 图 6f)。

## 4 讨论

### 4.1 长江口表层沉积物中有机碳和正构烷烃的分布特征及影响因素

与远岸粗颗粒物相比,近岸粒径较细的沉积物通常对有机碳具有较好的富集与保护作用。天然沉积物颗粒内部孔隙较为丰富,SSA 较大<sup>[23]</sup>,颗粒表面存在较多的羟基等活性吸附位,从而能够在配体交换、静电作用和疏水作用等相互作用的吸引下吸附较多的有机碳(图 7b)<sup>[24-26]</sup>。长江口及邻近海域表层沉积物中 TOC 随中值粒径的增大呈非线性(指数式)降低(图 7a)。这与 TOC 在不同粒径中的分布有关系,细颗粒物 SSA 较大,富集的有机碳较多,随粒径的增大,SSA 和 TOC 含量变化比较明显,当粒径增大到一定程度后,这种变化趋缓,在较宽的粒径范围内表现出非线性的变化趋势来,前人在长江口、美国西海岸和亚马孙陆架等区域也观察到了这种非线性关系<sup>[4,11]</sup>。对于总正构烷烃来说,其与 TOC 类似,随 MGS 的增大而降低(图 7c),且随 SSA 的增大而升高(图 7d),表明细颗粒沉积物孔壁表面的吸附位同样吸附了较多的正构烷烃。为了比较细颗粒沉积物对不同链长正构烷烃单体亲和性的差异,绘制了沉积物 MGS 或 SSA 与正构烷烃单体含量之间相关关系随烷烃单体碳数(14~35)变化的折线图。如图 7e 和图 7f 所示, MGS 和 SSA 主要与长链奇碳数正构烷烃具有较好的相关性,细颗粒物对短链正构烷烃的亲水性较弱。其原因是与短链正构烷烃相比,长链正构烷烃的疏水饱和碳氢链较长,与矿物的疏水性表面(如黏土矿物表面的惰性硅氧烷)能够形成较多的结合位点,疏水作用的合力较强;其次,与偶碳数正构烷烃相比,奇碳数正构烷烃分子对称性较差,分子之间排列不紧密,即正构烷烃分子间的作用力较弱,因而正构烷烃分子和矿物表面之间的疏水作用相对较强,疏水作用强于分子间的作用,因而与沉积物颗粒结合紧密<sup>[26-27]</sup>。总体上来看,TOC 和长链奇碳数正构烷烃因细颗粒物的

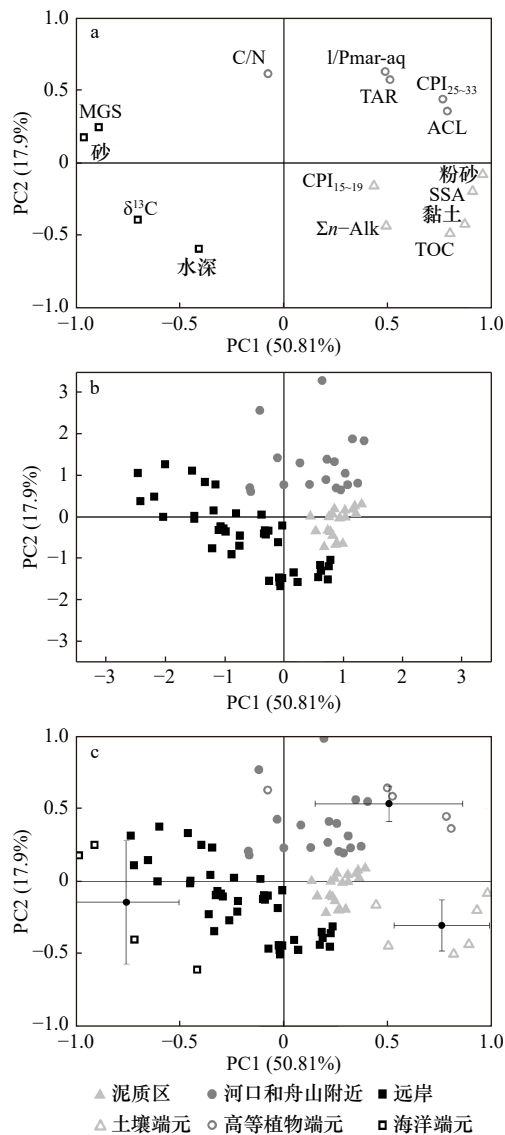


图 5 2014 年 3 月长江口表层沉积物 PCA 分析原始变量载荷图(a)、样品得分图(b)和归一化后的变量载荷图、样品得分图(c)

Fig. 5 Plots of the initial variable loadings (a) and sample scores (b) as well as normalized variable loadings and sample scores (c) of PCA analyses in surface sediments from the Changjiang River Estuary in March, 2014

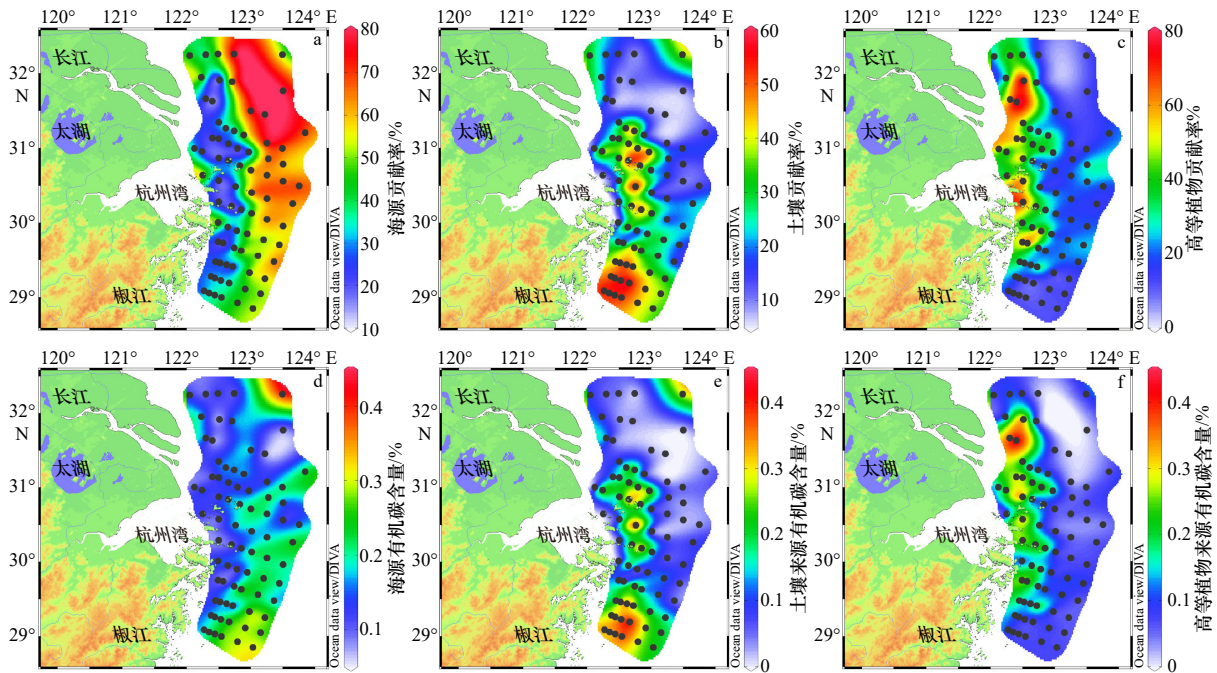


图 6 2014 年 3 月长江口表层沉积物海源贡献率 (a)、土壤贡献率 (b)、高等植物贡献率 (c)、海源有机碳含量 (d)、土壤来源有机碳含量 (e) 和高等植物来源有机碳含量 (f) 的空间分布

Fig. 6 Spatial distribution of relative proportions of marine (a), soil (b), vascular plant (c) and contents of marine (d), soil (e), vascular plant (f) derived organic carbon in surface sediments from the Changjiang River Estuary in March, 2014

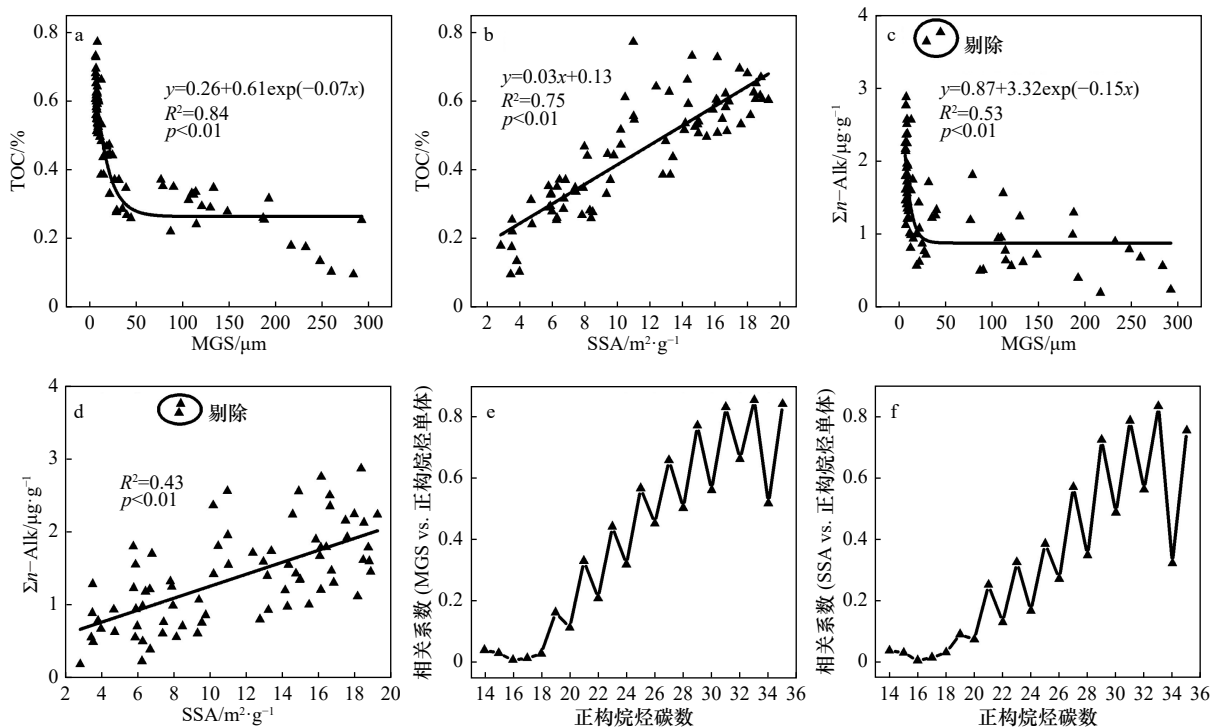


图 7 2014 年 3 月长江口表层沉积物 TOC 随 MGS(a) 和 SSA(b) 的变化、总正构烷烃随 MGS(c) 和 SSA(d) 的变化及正构烷烃单体随 MGS(e) 和 SSA(f) 变化的相关系数

Fig. 7 Plots of TOC versus MGS (a) and SSA (b),  $\Sigma n$ -Alk versus MGS (c) and SSA (d), as well as correlation coefficients of individual  $n$ -alkanes with MGS (e) and SSA (f) for surface sediments from the Changjiang River Estuary in March, 2014

富集作用而主要分布于近岸泥质区, 泥质区是 TOC 和长链奇碳数正构烷烃的沉积中心, 只有少部分在粒

径较粗的远岸区域沉积下来; 而短链偶碳数正构烷烃在近岸不存在明显的富集。

此外,多种因素影响了长江口及邻近海域近岸不同区域(江苏沿岸和闽浙沿岸)沉积物中有机碳和正构烷烃的分布,如各种陆源输入、细颗粒物富集作用和海洋初级生产等。除此之外,大坝建设也可能影响到长江口沉积有机碳的分布<sup>[28-29]</sup>。以三峡大坝的建设为例,大坝启用之前,河口接收了长江输入的大量陆源泥沙,颗粒物的沉降作用较强;大坝启用之后,拦截了大量的上游泥沙,河口接收的陆源物质减少,颗粒物的沉降作用可能会减弱,而相对较强的侵蚀作用会把河口附近的细颗粒沉积物更多地搬运至闽浙沿岸,细颗粒物上结合的有机碳也随之输运至离河口较远的区域。正构烷烃在江苏沿岸的高值(3.70  $\mu\text{g/g}$ 左右,  $\text{C}_{14}\text{-C}_{35}$ )可能主要来自长江(0.71~13.69  $\mu\text{g/g}$ ,  $\text{C}_{14}\text{-C}_{36}$ )<sup>[30]</sup>和苏北老黄河口(1.41  $\mu\text{g/g}$ ,  $\text{C}_{14}\text{-C}_{34}$ )<sup>[31]</sup>的输入。苏北浅滩的沉积物在强的动力条件下会频繁地发生再悬浮,陆源物质(包括长链奇碳数正构烷烃)随沿岸流输运至长江口附近并逐渐沉积下来<sup>[32-33]</sup>。对于闽浙沿岸,TOC、长链奇碳数正构烷烃和短链偶碳数正构烷烃均显著富集。这一方面和物源贡献有关,闽浙沿岸上升流输送的营养盐刺激了海洋真光层初级生产,产生了大量海源有机碳,同时也产生了一部分短链偶碳数正构烷烃,闽浙沿岸小型河流(如椒江)可能对陆源有机碳输入也有一定的贡献<sup>[5]</sup>;另一方面,受到粒度的影响,闽浙沿岸接收了较多来自河口附近的细颗粒物,它们对有机碳,包括陆地来源的长链奇碳数正构烷烃具有较好的富集作用<sup>[24-25]</sup>。

#### 4.2 长江口表层沉积物中有机碳和正构烷烃的来源和输运

长江口及邻近海域表层沉积物的C/N和 $\delta^{13}\text{C}$ 特征介于陆地和海洋之间<sup>[20, 34-38]</sup>,表明沉积有机碳来源于陆地和海洋自生源的混合输入。整体上看,近岸区域C/N大多较高, $^{13}\text{C}$ 偏亏损,表明近岸区域以陆源输

入为主,而远岸区域大多与此相反,以海源贡献为主。值得注意的是,对于远岸砂质区站位(如A3-7和A3-8),虽然 $^{13}\text{C}$ 偏富集,表现出海源特征,但C/N也较高,没有呈现出海源特征,两种指标在砂质区的结果并不一致,无法准确判断有机碳的来源。因而以全样参数(C/N和 $\delta^{13}\text{C}$ )指示沉积有机碳的来源具有一定的局限性,需要进一步借助于正构烷烃来更准确地解析有机碳的来源。

指示陆地来源的正构烷烃指标(如TAR、1/Pmar-aq、 $\text{CPI}_{25-33}$ 和ACL)在近岸区域均较高,数值上与其他河口和边缘海相近<sup>[10, 21, 39-41]</sup>(表1)。1/Pmar-aq在所有站位都大于1.7,且多数站位大于2.5,表明淡水植物、挺水植物和海洋大型植物对有机碳的贡献较弱<sup>[9, 42-43]</sup>。在近岸区域,TAR较高,表明陆源正构烷烃比海源正构烷烃的贡献更为显著;较大的ACL值表明正构烷烃以长链同系物为主, $\text{CPI}_{25-33}$ 较大,表明研究区域长链正构烷烃具有较强的奇碳优势,即沉积物中正构烷烃主要呈现出长链奇碳数特征。虽然海洋浮游植物、微生物和石油污染也可以产生长链正构烷烃,但无明显的奇偶优势<sup>[44]</sup>,因而泥质区以来自高等维管植物叶蜡的陆源正构烷烃的贡献为主<sup>[16]</sup>,也表明长江输入的陆源有机碳主要沉积在河口和近岸,而泥质区短链正构烷烃同系物( $n\text{-C}_{14}\sim n\text{-C}_{20}$ )较低的含量表明海洋等其他来源的贡献较少。远岸粗颗粒砂质区高分子量正构烷烃的含量降低,表明远岸区域陆源贡献较小;而低分子量正构烷烃占优势, $\text{CPI}_{15-19}$ 较低,具有偶碳优势,这种以 $n\text{-C}_{16}$ 为主峰碳的短链偶碳优势特征前人在此区域以及莱州湾和黄海也有报道<sup>[10, 39-40]</sup>。海洋浮游植物产生的通常是短链正构烷烃,且具有较强的奇碳优势,以 $n\text{-C}_{15}$ 、 $n\text{-C}_{17}$ 和 $n\text{-C}_{19}$ 占主导<sup>[17, 20, 45]</sup>。砂质区的短链正构烷烃并没有表现出奇碳优势,表明浮游植物可能并不是其主要来源。除了浮游植物,细

表1 长江口2014年3月表层沉积物正构烷烃及其分子指标

Table 1 *n*-alkanes and its proxies in surface sediments from the Changjiang River Estuary in March, 2014

区域	$\Sigma n\text{-Alk}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	TAR	ACL	CPI	1/Pmar-aq	参考文献
长江口及邻近海域	0.19~3.75#	0.22~19.99	18.33~29.02	0.42~4.68*	1.76~12.04	本研究
长江口及邻近海域	0.44~4.31#	0.90~20.50	22.89~29.10	2.59~6.15*	4.48~24.94	Hu等 <sup>[10]</sup>
黄河口及其邻近海域	0.18~1.42##	—	—	1.80~6.18**	—	Sun等 <sup>[39]</sup>
黄海	1.00~4.70#	1.10~14.00	18.30~27.00	1.30~6.10*	—	Hu等 <sup>[40]</sup>
Ashtamudi河口	0.42~6.6####	1.20~12.20	—	1.10~3.90*	2.5~10	Ankit等 <sup>[21]</sup>
Vaza Barris河口	0.19~8.50—	0~27.29	—	1.05~5.25*	—	Barbosa等 <sup>[41]</sup>

注: #碳数14~35; ##碳数12~33; ###碳数15~35; —碳数未知; \*碳数25~33; \*\*碳数23~31。

菌和真菌等微生物的活动、船舶航行等人类活动造成的石油污染和脂肪酸在低氧条件下的还原过程等其他来源也能产生短链正构烷烃,且表现为一定的偶碳优势<sup>[46-50]</sup>,这些来源对短链正构烷烃的贡献可能更重要。泥质区的短链正构烷烃也存在这种偶碳优势,但是比较微弱,微生物活动等其他来源对有机碳的贡献不如远岸砂质区。整体上看,长江口及邻近海域近岸区有机碳以陆源贡献为主,正构烷烃主要是陆地高等维管植物来源的长链正构烷烃;而外海沉积物中有机碳以海洋自生源的输入为主,正构烷烃以微生物活动等产生的海源短链偶碳数正构烷烃为主,浮游植物贡献的短链奇碳数正构烷烃不显著。

C/N、 $\delta^{13}\text{C}$ 和基于正构烷烃指标定性地揭示了长江口沉积物中有机碳是多种不同来源的混合,基于PCA和蒙特卡洛模拟的三端元混合模型的结果表明海洋自生源是此区域沉积有机碳的主要来源,但在长江入海的河口附近贡献较低;近岸区域以陆源输入为主,河口和舟山附近以高等植物的贡献为主,闽浙沿岸则以土壤的贡献为主。由于台湾暖流的阻隔作用,长江输入的陆源有机碳(土壤和高等植物碎屑)入海后随沉积物的输运主要沉积在 $123^{\circ}15'E$ 以西,即近岸区域<sup>[51]</sup>,而远岸沉积物在台湾暖流的阻隔下接收的陆源物质很少。在水动力分选的作用下,土壤和高等植物分别与不同物理性质(粒径或密度)的颗粒物结合<sup>[52-54]</sup>,在输运过程中发生明显的分异,表现为向河口东北方向和向南至闽浙沿岸方向两条输运路径。土壤有机碳主要与粒径较小的颗粒物结合,在水柱中的沉降速率较小,容易被选择性地输运至离河口较远的区域;而高等植物来源有机碳主要与粒径较大的颗粒物结合,沉降速率较大,不容易长距离输运。长江口泥质区是长江入海陆源物质的汇,此处沉积速率较高(约 $3\text{ cm/a}$ ),且陆源物质的沉积在夏季强于冬季;而与土壤

相比,新鲜的高等植物碎屑主要沉积在河口附近<sup>[32,51,55]</sup>。夏季长江冲淡水入海后会转向东北方向<sup>[56]</sup>,并携带河口附近大量沉积的新鲜植物碎屑向此方向输运;冬季,陆源物质在河口附近的沉积较弱,长江冲淡水携带的陆源物质入海后,在地球自转科氏力的作用下流向东南方向<sup>[51]</sup>,此时闽浙沿岸流受到东亚冬季风的驱动也得以强化<sup>[57]</sup>,形成较为活跃的动力环境,对沉积物产生强烈的物理扰动。因而长江冲淡水携带的大部分土壤有机碳入海进入长江口泥质区后,发生频繁的垂向再悬浮-再沉积循环过程,没有在河口附近停留乃至稳定沉积,而是赋存在再悬浮泥沙(细颗粒物)上,不断进行水平方向的再移动过程,继续随闽浙沿岸流向南输运到离河口较远的南部内陆架<sup>[11,14,52]</sup>。

## 5 结论

本文研究显示,在长江口及邻近海域,有机碳和正构烷烃主要分布在颗粒粒径较细、SSA较大的近岸泥质区,尤其是闽浙沿岸泥质区。正构烷烃在江苏沿岸也有一定的富集现象,可能是来自长江和苏北老黄河口的贡献。局地小型河流的输入、细颗粒物对有机物的优先吸附以及海源添加可能造成了有机物在闽浙沿岸的富集。总体上看,沉积有机碳主要来自海洋浮游植物等(12.29%~79.84%),其贡献在近岸区较低,在远岸砂质区较高。近岸泥质区沉积物以陆地高等植物叶蜡来源的长链奇碳优势正构烷烃为主,远岸砂质区则以微生物活动、人类活动和脂肪酸的还原过程等产生的短链偶碳优势正构烷烃为主。通过端元模型划分出来的两种陆源组分(土壤和高等植物)在近岸区的贡献比较显著,但两种陆源有机碳在输运过程中会发生分异,高等植物随着长江冲淡水存在东北方向的输运和沉积,而土壤有机碳则主要沿闽浙沿岸流向南输运和沉积。

## 参考文献:

- [1] Hedges J I. Global biogeochemical cycles: progress and problems[J]. *Marine Chemistry*, 1992, 39(1/3): 67-93.
- [2] McKee B A, Aller R C, Allison M A, et al. Transport and transformation of dissolved and particulate materials on continental margins influenced by major rivers: benthic boundary layer and seabed processes[J]. *Continental Shelf Research*, 2004, 24(7/8): 899-926.
- [3] Bauer J E, Cai Weijun, Raymond P A, et al. The changing carbon cycle of the coastal ocean[J]. *Nature*, 2013, 504(7478): 61-70.
- [4] 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.
- [5] Liu J P, Xu K H, Li A C, et al. Flux and fate of Yangtze River sediment delivered to the East China Sea[J]. *Geomorphology*, 2007, 85(3/4): 208-224.
- [6] Wang Zhanghua, Li Luqian, Chen Dechao, et al. Plume front and suspended sediment dispersal off the Yangtze (Changjiang) River mouth, China during non-flood season[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2007, 71(1/2): 60-67.
- [7] Rong Zengrui, Li Ming. Tidal effects on the bulge region of Changjiang River plume[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2012, 97: 149-160.

- [8] Deng B, Zhang J, Wu Y. Recent sediment accumulation and carbon burial in the East China Sea[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, 20(3): GB3014.
- [9] Xing Lei, Zhang Hailong, Yuan Zineng, et al. Terrestrial and marine biomarker estimates of organic matter sources and distributions in surface sediments from the East China Sea shelf[J]. *Continental Shelf Research*, 2011, 31(10): 1106–1115.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Zhao B, Yao Peng, Bianchi T S, et al. Early diagenesis and authigenic mineral formation in mobile muds of the Changjiang Estuary and adjacent shelf[J]. *Journal of Marine Systems*, 2017, 172: 64–74.
- [13] Zhao Bin, Yao Peng, Bianchi T S, et al. The remineralization of sedimentary organic carbon in different sedimentary regimes of the Yellow and East China Seas[J]. *Chemical Geology*, 2018, 495: 104–117.
- [14] 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.
- [15] Bao Rui, Blattmann T M, McIntyre C, et al. Relationships between grain size and organic carbon  $^{14}\text{C}$  heterogeneity in continental margin sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 505: 76–85.
- [16] Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes[J]. *Science*, 1967, 156(3780): 1322–1335.
- [17] Sakata S, Hayes J M, McTaggart A R, et al. Carbon isotopic fractionation associated with lipid biosynthesis by a cyanobacterium: relevance for interpretation of biomarker records[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(24): 5379–5389.
- [18] Mead R, Xu Yuping, Chong J D, et al. Sediment and soil organic matter source assessment as revealed by the molecular distribution and carbon isotopic composition of *n*-alkanes[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(3): 363–370.
- [19] Guo Zhigang, Lin Tian, Zhang Gan, et al. Occurrence and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and *n*-alkanes in  $\text{PM}_{2.5}$  in the roadside environment of a major city in China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 888–894.
- [20] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5/6): 213–250.
- [21] Ankit Y, Mishra P K, Kumar P, et al. Molecular distribution and carbon isotope of *n*-alkanes from Ashtamudi Estuary, South India: Assessment of organic matter sources and paleoclimatic implications[J]. *Marine Chemistry*, 2017, 196: 62–70.
- [22] 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.
- [23] Suess E. Interaction of organic compounds with calcium carbonate-II. Organo-carbonate association in recent sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, 37(11): 2435–2447.
- [24] Mayer L M. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(4): 1271–1284.
- [25] Mayer L M. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments[J]. *Chemical Geology*, 1994, 114(3/4): 347–363.
- [26] Keil R G, Mayer L M. Mineral matrices and organic matter[M]//Holland H D, Turekian K K. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Oxford: Elsevier Ltd., 2014, 76: 337–359.
- [27] 曾秀琳, 李敏, 居学海. 柴油中烷烃热分解性能的理论研究[J]. *计算机与应用化学*, 2012, 29(6): 661–664.  
Zeng Xiulin, Li Min, Ju Xuehai. Theoretical study on the pyrolysis characteristics of alkanes in diesel oil[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2012, 29(6): 661–664.
- [28] Li Dong, Yao Peng, Bianchi T S, et al. Organic carbon cycling in sediments of the Changjiang Estuary and adjacent shelf: Implication for the influence of Three Gorges Dam[J]. *Journal of Marine Systems*, 2014, 139: 409–419.
- [29] Gao Jianhua, Shi Yong, Sheng Hui, et al. Rapid response of the Changjiang (Yangtze) River and East China Sea source-to-sink conveying system to human induced catchment perturbations[J]. *Marine Geology*, 2019, 414: 1–17.
- [30] 马倩倩, 魏星, 吴莹, 等. 三峡大坝建成后长江河流表层沉积物中有机物组成与分布特征[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(8): 2485–2493.  
Ma Qianqian, Wei Xing, Wu Ying, et al. Composition and distribution of organic matter in the surface sediments of the Changjiang River in Post-Three Gorges Dam period[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(8): 2485–2493.
- [31] 朱纯, 潘建明, 卢冰, 等. 长江、老黄河口及东海陆架沉积有机质物源指标及有机碳的沉积环境[J]. *海洋学研究*, 2005, 23(3): 36–46.  
Zhu Chun, Pan Jianming, Lu Bing, et al. Source indication and accumulative effect of sedimentary organic matter in the Changjiang Estuary, the old Huanghe River subaqueous delta and the East China Sea shelf[J]. *Journal of Marine Sciences*, 2005, 23(3): 36–46.
- [32] Liu J P, Li A C, Xu K H, et al. Sedimentary features of the Yangtze River-derived along-shelf clinoform deposit in the East China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2006, 26(17/18): 2141–2156.
- [33] Wang Xiaohua, Qiao Fangli, Lu Jing, et al. The turbidity maxima of the northern Jiangsu shoal-water in the Yellow Sea, China[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2011, 93(3): 202–211.
- [34] Hedges J I, Keil R G, Benner R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean?[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5/6):

- 195–212.
- [35] Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A. The influence of organisms on the composition of the sea water[M]//Hill M N. New York: Interscience Publishers, 1963, 2: 26–77.
- [36] 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.
- [37] 于灏, 吴莹, 张经, 等. 长江流域植物和土壤的木质素特征[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(5): 817–823.  
Yu Hao, Wu Ying, Zhang Jing, et al. The characteristics of lignin of plant and soil samples in the Yangtze River (Changjiang) Drainage Basin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(5): 817–823.
- [38] Villinski J C, Hayes K M, Brassell S C, et al. Sedimentary sterols as biogeochemical indicators in the Southern Ocean[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(5): 567–588.
- [39] Sun Dayang, Tang Jianhui, He Yuxin, et al. Sources, distributions, and burial efficiency of terrigenous organic matter in surface sediments from the Yellow River mouth, northeast China[J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 118: 89–102.
- [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] Barbosa J C S, Santos L G G V, Sant'Anna M V S, et al. Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris estuarine system, Sergipe, Brazil[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 104(1/2): 343–346.
- [42] Ficken K J, Li B, Swain D L, et al. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(7/8): 745–749.
- [43] Sikes E L, Uhle M E, Nodder S D, et al. Sources of organic matter in a coastal marine environment: evidence from *n*-alkanes and their  $\delta^{13}\text{C}$  distributions in the Hauraki Gulf, New Zealand[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 113(3/4): 149–163.
- [44] Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, et al. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(5/7): 1163–1179.
- [45] Gelpi E, Schneider H, Mann J, et al. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae[J]. *Phytochemistry*, 1970, 9(3): 603–612.
- [46] Bouloubassi I, Fillaux J, Saliot A. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42(12): 1335–1346.
- [47] Nishimura M, Baker E W. Possible origin of *n*-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(2): 299–305.
- [48] Grimalt J, Albaigés J. Sources and occurrence of  $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{22}$  *n*-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(6): 1379–1384.
- [49] Harji R R, Yvenat A, Bhosle N B. Sources of hydrocarbons in sediments of the Mandovi Estuary and the Marmugoa Harbour, west coast of India[J]. *Environment International*, 2008, 34(7): 959–965.
- [50] Guo Xiaoyi, Xu Bochao, Burnett W C, et al. A potential proxy for seasonal hypoxia: LA-ICP-MS Mn/Ca ratios in benthic foraminifera from the Yangtze River Estuary[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 245: 290–303.
- [51] Guo Zhigang, Yang Zuosheng, Fan Dejiang, et al. Seasonal variation of sedimentation in the Changjiang Estuary mud area[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2003, 13(3): 348–354.
- [52] Wang Jinpeng, Yao Peng, Bianchi T S, et al. The effect of particle density on the sources, distribution, and degradation of sedimentary organic carbon in the Changjiang Estuary and adjacent shelf[J]. *Chemical Geology*, 2015, 402: 52–67.
- [53] 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.
- [54] 王金鹏, 姚鹏, 孟佳, 等. 基于水淘选分级的长江口及其邻近海域表层沉积物中有机碳的来源、分布和保存[J]. *海洋学报*, 2015, 37(6): 41–57.  
Wang Jinpeng, Yao Peng, Meng Jia, et al. Sources, distribution, and preservation of size-fractionated sedimentary organic carbon of the Changjiang Estuary and adjacent shelf based on water elutriation[J]. *Haiyang Xuebao*, 2015, 37(6): 41–57.
- [55] 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*, 2015, 45(11): 49–62.  
Zhao Bin, Yao Peng, Pan Huihui, et al. Sources, distributions and diagenetic state of sedimentary organic carbon in the Changjiang Estuary[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2015, 45(11): 49–62.
- [56] 朱建荣, 丁平兴, 胡敦欣. 2000年8月长江口外海区冲淡水羽状锋的观测[J]. *海洋与湖沼*, 2003, 34(3): 249–255.  
Zhu Jianrong, Ding Pingxing, Hu Dunxin. Observation of the diluted water and plume front off the Changjiang River Estuary during August 2000[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2003, 34(3): 249–255.
- [57] 徐方建, 李安春, 万世明, 等. 东海内陆架泥质区中全新世环境敏感粒度组分的地质意义[J]. *海洋学报*, 2009, 31(3): 95–102.  
Xu Fangjian, Li Anchun, Wan Shiming, et al. The geological significance of environmental sensitive grain-size populations in the mud wedge of the East China Sea during the mid-Holocene[J]. *Haiyang Xuebao*, 2009, 31(3): 95–102.

## High-resolution distribution of *n*-alkanes and source apportionment of organic carbon in surface sediments of the Changjiang River Estuary

Wang Chunyu<sup>1</sup>, Yao Peng<sup>1,2</sup>, Zhao Bin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Marine Ecology and Environmental Science Laboratory, Pilot National Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China)

**Abstract:** Surface sediments were collected by high-resolution sampling from the Changjiang River Estuary and its adjacent shelf in March, 2014. Grain size composition, Specific Surface Area (SSA), Total Organic Carbon (TOC) and stable carbon isotope composition ( $\delta^{13}\text{C}$ ), *n*-alkanes and its related indices in sediments were analyzed to discuss the high-resolution distribution patterns of sedimentary organic carbon (OC) and *n*-alkanes in this region. A three end-members mixing model based on Principal Component Analysis (PCA) and Monte-Carlo Simulation was constructed to characterize the sources of sedimentary OC quantitatively. The results showed that TOC contents were  $0.45\% \pm 0.16\%$ , which were relatively higher in coastal mud area than offshore sandy area. Absolute contents ( $\Sigma n\text{-Alk}$ ) and relative contents ( $\Sigma n\text{-Alk}/\text{TOC}$ ) of total *n*-alkanes ( $\text{C}_{14}$  to  $\text{C}_{35}$ ) were  $(1.42 \pm 0.73) \mu\text{g/g}$  and  $(0.34 \pm 0.21) \text{mg/g}$ , respectively. There was a strong odd to even carbon preference of long-chain *n*-alkanes in muddy sediments, while there was an even to odd carbon preference of short-chain *n*-alkanes in sandy area. Inputs from the Changjiang River, the Old Yellow River Estuary and small rivers in the Zhe-Min coasts and hydrodynamic sorting restricted the transport and dispersal patterns of *n*-alkanes. The results of the three end-members mixing model indicated a mixture input of marine, soil and higher plant derived OC in this region. Among them, sedimentary OC was dominated by marine source ( $42.70\% \pm 18.18\%$ ), increasing from coast to outer sea gradually. Contributions of soil OC and higher plant OC were  $28.99\% \pm 15.37\%$  and  $28.31\% \pm 17.12\%$ , respectively. Influenced by hydrodynamic forces, obvious differentiation of these two terrestrial OC pools occurred during transport after entering into ocean. Soil OC was mainly associated with fine grains, and was transported southward along the Zhe-Min coast, while higher plant derived OC was mainly transported along northeast direction in the Changjiang River Estuary.

**Key words:** Changjiang River Estuary; sedimentary organic carbon; *n*-alkanes; high-resolution; source and distribution