

胶州湾有机碳来源、碳储量的沉积记录及环境响应

刘珂^{1,2,3}, 张海龙^{1,2}, 朋鹏^{1,2}, 肖晓彤^{1,2}

(1.中国海洋大学 深海圈层与地球系统前沿科学中心和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.崂山实验室, 山东 青岛 266237; 3.国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023)

摘要:为探究近几十年来胶州湾沉积有机碳来源及埋藏对人类活动的响应,评估胶州湾碳储能力,本研究对胶州湾不同区域的 3 根沉积柱年代、矿物学参数和有机质参数进行测定,并进行有机碳储量估算。基于二端元模型计算获得 JZB28、JZB20 和 JZB14 柱陆源有机质平均贡献分别为 $39\% \pm 14\%$ 、 $37\% \pm 6\%$ 和 $17\% \pm 5\%$,靠近东部河口的 JZB28 柱陆源有机质贡献较高。20 世纪 80 年代之前,高降水量和输砂量等因素导致较高的陆源有机质输入;到 2000 年前后,受降水量和输砂量减少以及高营养盐的废水输入增加导致海源有机质贡献增加;2000 年以后,有机质组成逐渐趋于平稳。基于有机碳含量和干密度计算 JZB28、JZB20 和 JZB14 柱单位厘米平均有机碳储量分别为 (0.78 ± 0.09) t/ha、 (0.50 ± 0.07) t/ha 和 (0.45 ± 0.06) t/ha,较高的有机碳储量表明胶州湾是重要的沉积碳库,该研究结果可为胶州湾海域碳储生态服务功能可持续发展提供科学依据。

关键词:胶州湾;有机碳;来源;碳储量;人类活动

中图分类号:P736;X142

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2024)05-0776-11

Sedimentary records and environmental responses of organic carbon sources and carbon stock in the Jiaozhou Bay

LIU Ke^{1,2,3}, ZHANG Hailong^{1,2}, PENG Peng^{1,2}, XIAO Xiaotong^{1,2}

(1.Frontiers Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, and Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China; 3.National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

Abstract: In order to explore the sources and burial of OC in the sediments of Jiaozhou Bay and to evaluate the carbon stock, three cores sediments were collected from different areas of Jiaozhou Bay. The radionuclide, mineralogical parameters and total organic carbon parameters were determined. Based on the binary end member model, the average contribution of terrestrial OC from cores JZB28, JZB20 and JZB14 is $39\% \pm 14\%$, $37\% \pm 6\%$ and $17\% \pm 5\%$, the highest terrestrial contribution in the core JZB28 was located near the eastern estuary of the bay. Before the 1980s, the higher contribution of terrestrial OC in Jiaozhou Bay was mainly influenced by sufficient precipitation and sediment transport; by the year 2000, the OC contribution from marine sources increased due to a combination of decreasing of precipitation and sediment transport, as well as increasing of high-nutrient wastewater input; after 2000, the OC composition was stable. The average carbon stock of the cores JZB28, JZB20 and JZB14 is (0.78 ± 0.09) t/ha, (0.50 ± 0.07) t/ha and (0.45 ± 0.06) t/ha,

收稿日期:2023-09-13, 修订日期:2023-10-21

基金项目:崂山实验室“十四五”重大项目(2022QNL040003-2);国家自然科学基金-山东省联合基金((U1706219);中央高校基本科研业务费专项(202242001);大连青年科技之星项目(2022RQ052)

作者简介:刘珂(1992—),女,山东滕州人,博士,助理研究员,主要从事海洋有机地球化学研究, E-mail: LK1992@126.com

通信作者:张海龙(1981—),男,博士,高级实验师,主要从事海洋有机地球化学研究, E-mail: hlzhang@qnlm.ac

respectively. Compared to bays and coastal seas, the relatively high carbon stock reveals that the Jiaozhou Bay is an important sedimentary carbon reservoir. The results based on this study could provide scientific basis for the sustainable development of the ecological service function of carbon storage in the Jiaozhou Bay.

Key words: Jiaozhou Bay; organic carbon; source; carbon stock; human activities

海洋是全球地表系统中最大的碳库,其储碳量是大气碳库的50倍、陆地碳库的20倍,在调节气候方面具有重要的作用^[1]。海洋碳库储存了全球93%的CO₂,同时吸收了接近三分之一人类活动所排放的CO₂,与陆地碳库几十年到几百年的碳储存尺度相比,海洋碳库可储存数千年的CO₂^[2]。这些被海洋生物所固定的沉积有机碳有50%以上存在于近海生态系统,因此研究近海环境中的碳循环对了解全球气候变化具有重要意义^[3-5]。近几十年来,人类活动(如围垦造田、填海造陆以及营养盐输入等)和自然环境(如降水、气候)的变化导致近海环境遭到破坏,致使碳储功能随之发生改变^[6]。因此,定量评估有机碳来源、碳储量变化及对环境变化的响应有助于更好地理解近海系统碳循环过程^[7]。

海湾由于其半封闭性的地形,导致其成为受人类活动影响较为严重的近海生态系统,湾内沉积物作为承载环境演变信息的重要载体,通过系统研究其有机碳的来源和组成特征,不仅可获得环境演变与物源信息,还能够反映整个海湾发展的历史脉络,明确人类活动对其生态环境的影响^[8]。一般来说,海湾沉积物有机碳来源主要分为陆源和海源,陆源有机质主要来源于高等维管植物的颗粒碎屑,通常含有大量纤维素和木质素,而海源有机质主要来源于海洋浮游植物初级生产力。当前,总有机碳(TOC)、总氮(TN)、TOC/TN和稳定碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)等总有机质指标被广泛用于评估海湾区域有机质来源^[9-11]。例如,基于TOC/TN和 $\delta^{13}\text{C}$,有研究学者估算了近几百年来泰国湾、大亚湾以及四十里湾有机碳来源贡献,表明人类活动在一定程度上影响湾内有机质来源^[12-14]。除来源外,海湾的地形和沉积环境也会影响湾内有机碳的保存。Avelar等^[15]结合沉积物干密度和有机碳含量提出碳储量(Carbon Stock)的概念,用于量化生态系统对有机碳的埋藏量。基于此,Zhang等^[16]估算出我国潮间

带小河口沉积物0~2 cm有机碳储量(1.69 t/ha)高于大河口(0.98 t/ha)和非河口(0.26 t/ha),表明潮间带有机碳储量与沉积物中TOC和黏土含量的分布特征相似。Chu等^[17]估算出海南岛八门湾和儋州湾0~100 cm沉积有机碳储量分别为242 t/ha和89 t/ha,结合三端元混合模型(陆地植物、红树林和浮游植物)表明八门湾红树林贡献的有机碳储量高于儋州湾,较高的TOC含量和较细的沉积物粒度导致八门湾对有机碳具有较高的保存,而人类活动(如水产养殖)的影响导致儋州湾有机碳储量稍低。

胶州湾位于山东半岛南岸,是青岛境内的半封闭型海湾,周边被城市化进程加快的经济圈包围,环湾周边有数十条河流汇入,湾内有机质来源复杂多样,是研究人类活动对海湾有机碳循环影响的理想区域。据统计,近几十年青岛常住人口从1949年的406万人增长到2019年的950万人(数据来自青岛市统计局),70年增长了1.3倍,快速增长的人口改变了胶州湾周边土地利用类型,人工填海造陆、修堤筑港、围海养殖等活动使海湾面积从1935年的559 km²减少到2012年的343 km²^[18]。在此背景下,人类活动在一定程度上影响了湾内陆源和海源有机质的组成与埋藏。由于东部和东北部沿岸人口众多,且流经市区的几条河流已基本沦为工业废水和生活污水的排海通道,为了探究胶州湾沉积柱有机碳来源及埋藏对人类活动的响应,本研究选择胶州湾东部海域的3根沉积柱(靠近东部的河口区、高沉积速率的湾口区以及海湾北部)作为研究对象,结合沉积环境(粒度和比表面积)及总有机质参数(TOC、TOC/TN和 $\delta^{13}\text{C}$)的沉积记录,探讨近几十年来胶州湾沉积有机碳的地球化学特征,这对于研究受人类活动影响的海湾沉积有机碳的来源、埋藏及机制具有重要意义,也可对评价人类活动影响下的典型近海生态系统研究提供理论支持和科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

为研究近几十年来胶州湾沉积有机碳来源及埋藏记录,于2019年夏季对胶州湾开展海洋调查。在充分考虑地质及水文条件的基础上,使用箱式采样器采集3根柱状沉积物(JZB28、JZB14、JZB20,图1),其中JZB28位于胶州湾东部,靠近李村河口,JZB14位于胶州湾北部,JZB20位于胶州湾中部,靠近湾口,柱长分别为32 cm、31 cm、34 cm。样品采集后置于冰箱低温保存,返回实验室以1 cm为间隔进行分割,并使用环刀对样品进行干密度前处理,剩余样品装入干净的聚乙烯封口袋,经冷冻干燥后进行研磨备用。

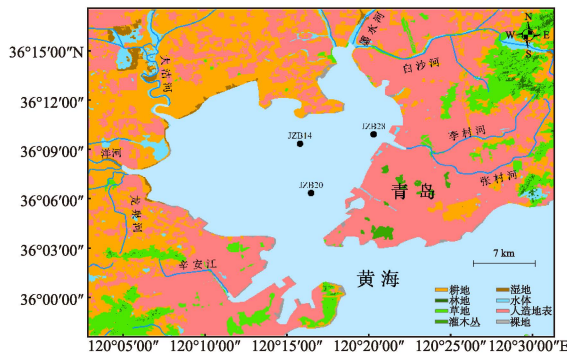


图1 胶州湾3根箱式沉积柱样品站位

Fig. 1 Map of three cores sediments sampling stations in the Jiaozhou Bay

1.2 样品分析

1.2.1 放射性 ^{210}Pb 和 ^{137}Cs 测定

放射性 ^{210}Pb 和 ^{137}Cs 测定在台湾大学地质科学系实验室进行,采用高纯锗伽马能谱仪(ORTEC,探测器型号GEM-F)进行分析测定。根据沉积物中 ^{210}Pb 的恒定补给速率(constant rate of supply, CRS)模型和 ^{137}Cs 放射活度的垂直变化趋势,建立沉积柱的年龄框架,由此获得沉积柱的平均沉积速率。

1.2.2 沉积物干密度测定

首先,将洗净后的环刀和铝箔总重量进行称重(m_0),将新鲜的沉积物湿样无间隙填满环刀并置于冰箱 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻过夜。其次,使用冷冻干燥仪对样品进行冷冻干燥,以去除样品中水分,冻干后的样品再次记录总质量(m_1)。使用公式(1)

计算不同层位沉积物干密度(DBD):

$$\text{DBD} = \frac{m_1 - m_0}{v} \quad (1)$$

式中:DBD为沉积物的干密度(g/cm^3); m_0 为铝箔和环刀的重量(g); m_1 为铝箔、环刀和冷冻干燥后沉积物总重量(g); v 为环刀体积(cm^3)。

1.2.3 沉积物比表面积和粒度测定

取1 g冷冻干燥后的沉积物样品置于马弗炉中, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持12 h以去除矿物颗粒表面所吸附的有机质,待降到室温后取出备用。称取去除有机质的样品1 g置于试管中,并将其置于比表面及孔径分析仪(3H-2000PS4)上 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下真空脱气2 h,去除样品中的水分和残留气体。再将样品放入液氮中,测定过程中使用氮气作为吸附质,采用五点BET(Brunauer-Emmerr-Teller adsorption isotherm)等温吸附模型测定颗粒比表面积,重复样品的相对标准偏差 $<0.3\%$ ($n=6$)^[19]。

称取去除有机质的样品1 g放入离心管中,并加入5 mL的1 mol/L的六偏磷酸钠溶液用以分散样品,置于超声波功率震荡机中超声30 min使其充分分散,之后置于激光粒度分析仪(Mastersizer 3000)中进行粒度测定^[20]。仪器会对每个样品连续测量三次,测定结果标准偏差满足条件 [$D_X(10) < 4\%$; $D_X(50) < 2.5\%$; $D_X(90) < 4\%$] 即可。使用仪器对标准样品[玻璃微珠, $D_X(10)=38.82\text{ }\mu\text{m}$; $D_X(50)=72.971\text{ }\mu\text{m}$; $D_X(90)=104.063\text{ }\mu\text{m}$]进行测试,标准样品相对误差 $<0.7\%$,重复样品的标准偏差 $<1\%$ ($n=6$)。

1.2.4 总有机质参数测定

称取1 g研磨后的样品于8 mL样品瓶中,用滴管移取6 M的盐酸缓慢滴入样品中,直至样品无气泡产生,置于通风橱静置确保样品中无机碳被完全去除,再用Milli-Q水将酸性样品洗至中性,放入烘箱于 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干,取出烘干后的样品置于干燥器,恒温后研磨待测。

使用元素分析仪(Thermo Flash 2000)进行TOC和TN含量测定,使用Acetanilide标准($\text{TOC}=71.10\% \pm 0.23\%$, $\text{TN}=10.34\% \pm 0.09\%$)对仪器进行校准,使用低有机碳含量土壤标准(Low Organic Content Soil Standard OAS, $\text{TOC}=$

1.55% ± 0.06%, TN=0.13% ± 0.012%)进行验证, 土壤标准 TOC 标准偏差为 0.02%($n=6$), TN 标准偏差为 0.007%($n=6$); 利用元素分析仪-稳定同位素质谱仪(Thermo Flash EA 1112 + Delta V Advantage)对沉积物样品总有机质的稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)进行测定, 使用 IAEA-600 标准($\delta^{13}\text{C}=-27.77\text{‰}$), 标准误差优于±0.2‰($n=6$)。

1.3 有机碳储量计算

本文计算有机碳储量公式^[15]如下:

$$\text{Carbon Stock} = \text{TOC} \times \text{DBD} \times \text{Depth} \quad (2)$$

式中: Carbon Stock 为单位面积有机碳储量(t/ha); TOC 为沉积物有机碳的含量(%); DBD 为柱状沉积物每一层样品的干密度(g/cm^3); Depth 为计算有机碳储量的设定深度(cm)。

2 结果与讨论

2.1 结果

2.1.1 胶州湾沉积柱沉积速率

本研究根据²¹⁰Pb 恒定补给速率(constant rate of supply, CRS)模型计算 JZB28 柱平均沉积速率为 0.36 cm/a; JZB14 和 JZB20 柱根据¹³⁷Cs 活度的垂直分布进行年代计算, 剔除个别层位异常点, 用¹³⁷Cs 垂直分布最大蓄积峰对应 1963 年进行标年, 结合沉积柱的深度计算平均沉积速率分别为 0.42 cm/a(JZB20 柱)和 0.3 cm/a(JZB14 柱)。本研究通过²¹⁰Pb 和¹³⁷Cs 测年法估算的胶州湾 3 根沉积柱沉积速率与前人在胶州湾获得的沉积速率结果(0.2 ~ 0.8 cm/a)基本一致^[21]。

2.1.2 矿物学参数及总有机质参数

2.1.2.1 JZB28 沉积柱

黏土(clay, <4 μm)含量为 20% ~ 32%, 平均含量为 24% ± 2%; 粉砂(silt, 4 ~ 63 μm)含量为 55% ~ 74%, 平均含量为 64% ± 4%; 砂(sand, >63 μm)含量为 0% ~ 24%, 平均含量为 12% ± 5%, JZB28 柱整体以细的粉砂质样品为主。沉积物颗粒的中值粒径范围为 6.9 ~ 18.8 μm, 平均值为(12.3 ± 2.2) μm。TOC 含量为 0.62% ~ 0.96%, 平均含量为 0.82% ± 0.09%; TOC/TN(本研究计算的 TOC/TN 均为摩尔比)范围为 9.7 ~ 17.5, 平均值为 13.3 ± 2.4; $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 -23.1 ‰ ~ -21.7 ‰, 平均值为 -22.6 ‰ ± 0.3 ‰。

1980 年以前, JZB28 柱沉积物粒径呈轻微波动的趋势, TOC 含量和 TOC/TN 逐年降低, $\delta^{13}\text{C}$ 值逐年增加; 而 1980 年至今, 沉积物中值粒径逐年降低, TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 呈升高趋势, 而 TOC/TN 呈持续降低趋势(图 2)。

2.1.2.2 JZB14 沉积柱

黏土含量为 18% ~ 27%, 平均含量为 23% ± 2%; 粉砂含量为 52% ~ 68%, 平均含量为 63% ± 3%; 砂含量为 8% ~ 29%, 平均含量为 14% ± 4%, JZB14 柱整体以细的粉砂质样品为主。沉积物颗粒的中值粒径范围为 10.4 ~ 29.9 μm, 平均值为(14.4 ± 3.7) μm。TOC 含量范围为 0.29% ~ 0.56%, 平均含量为 0.47% ± 0.06%; TOC/TN 范围为 7.6 ~ 11.2, 平均值为 9.5 ± 0.8; $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 -21.6 ‰ ~ -21.0 ‰, 平均值为 -21.4 ‰ ± 0.1 ‰。

JZB14 柱沉积物中值粒径整体呈轻微波动的趋势, TOC 含量自下而上呈先升高后降低的趋势, TOC/TN 呈缓慢降低的趋势, $\delta^{13}\text{C}$ 值的范围变化较小, 自下而上整体呈轻微减小的趋势(图 2)。

2.1.2.3 JZB20 沉积柱

黏土含量为 11% ~ 21%, 平均含量为 17% ± 2%; 粉砂含量为 49% ~ 64%, 平均含量为 58% ± 4%; 砂含量为 17% ~ 37%, 平均含量为 25% ± 5%, 整体以细颗粒粉砂质样品为主。沉积物的中值粒径范围为 17.2 ~ 42.7 μm, 平均值为(25.7 ± 6.5) μm。TOC 含量范围为 0.27% ~ 0.50%, 平均含量为 0.39% ± 0.05%; TOC/TN 范围为 9.9 ~ 14.7, 平均值为 12.8 ± 0.9; $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 -22.3 ‰ ~ -21.5 ‰, 平均含量为 -21.8 ‰ ± 0.2 ‰。

JZB20 柱中值粒径自下而上呈明显变粗的趋势, 含砂比例逐年增加。TOC 含量、TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值虽然在个别层位波动较大, 但整体波动较小(图 2)。

2.1.3 有机碳储量

本研究通过计算胶州湾内 3 根柱状沉积物有机碳储量, 进而评估受人类活动影响海湾的碳储能力及潜力。JZB28 柱有机碳储量为 0.66 ~ 1.03 t/ha, 平均含量为(0.78 ± 0.09) t/ha, 自下而上整体呈先减少后增加的趋势。JZB14 柱和 JZB20 柱有机碳储量分别为 0.32 ~ 0.54 t/ha [平均含量

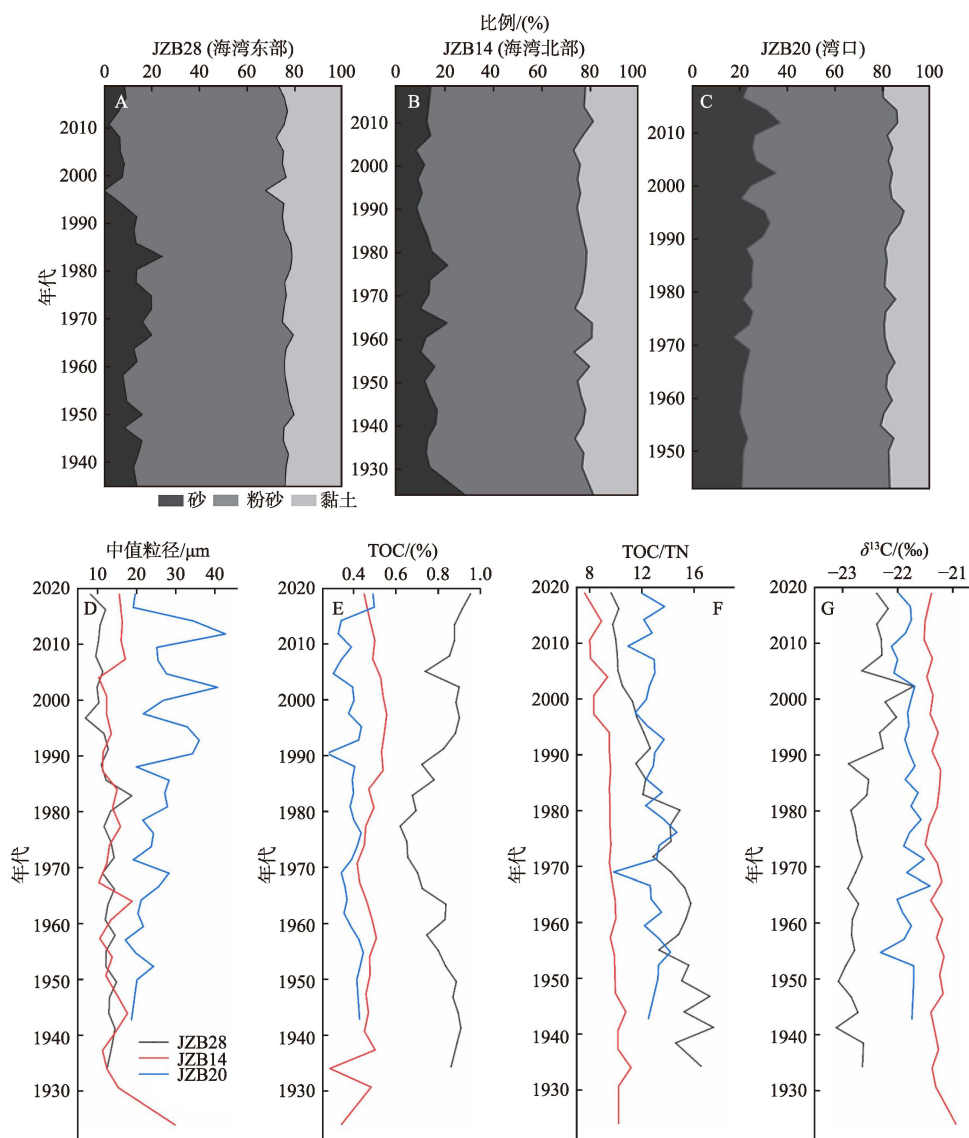


图2 胶州湾3根沉积柱矿物学参数以及总有机质参数含量垂直分布

Fig. 2 Vertical variabilities of mineralogical parameters and TOC parameters in three cores

(0.45 ± 0.06) t/ha] 和 $0.38 \sim 0.64$ t/ha [平均含量 (0.50 ± 0.07) t/ha], 整体波动较小(图3)。

2.2 讨论

2.2.1 沉积物输入时空变化

沉积物粒径受物源距离、搬运介质、搬运方式以及沉积环境等多种因素控制, 因此, 其组成和分布可反映水动力状况和沉积环境变化。盛茂刚等^[22]通过对青岛市环胶州湾水文站记载的历年河流含砂量、输砂量资料分析表明胶州湾海域附近年降水量丰沛时, 年入海水量及输砂量也较大。环胶州湾在20世纪60年代至70年代中期各河历年均降水量、入海水量、输砂量较

高, 此时为丰水期, 20世纪70年代后期(1980年前后)一直到2008年为偏枯年份。这两个时期所对应的年均降水量、入海水量以及输砂量分别相差1.18倍、3.81倍和5.28倍(图4)。相关资料显示, 胶州湾沉积物主要来源于河流输砂、海岸侵蚀、大气沉降以及排入湾内的垃圾^[23], 且70年代之前, 河流输砂是湾内沉积物的主要来源。70年代后由于河流输砂量的减少导致河口水动力作用减弱, 致使较多的细颗粒沉积物在此沉积^[24], 即粗砂质的沉积物百分比含量降低, 细泥质沉积物百分比含量增加。因此, 自1980年以来, JZB28沉积物中值粒径整体呈逐年变小的

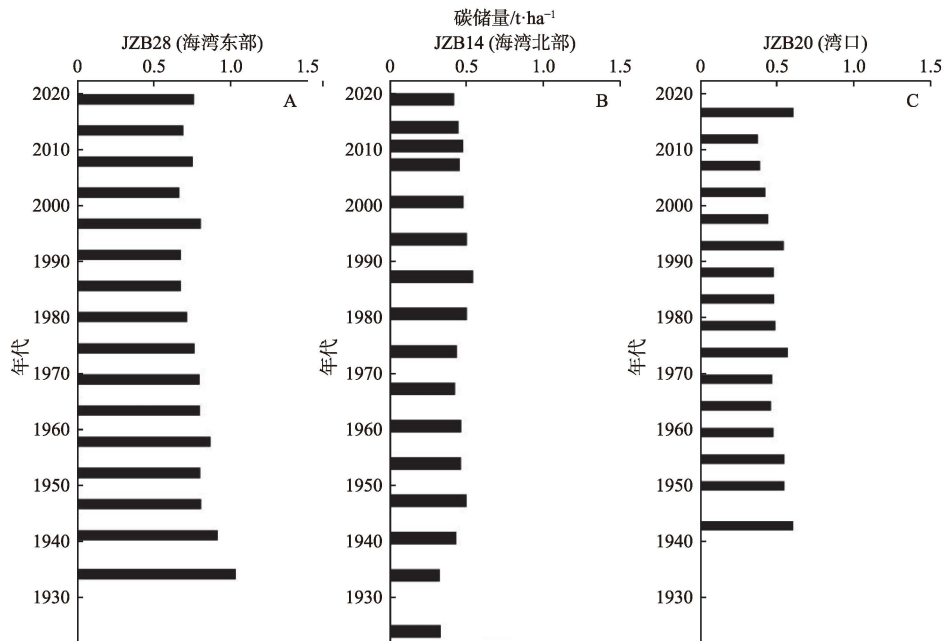


图3 胶州湾3根柱状沉积物有机碳储量垂直分布

Fig. 3 Vertical variabilities of carbon stock in three cores sediments

趋势(图 2A), 这与长江口沉积物粒径变化趋势相一致, 主要归因于人类活动影响下的水动力作用减弱^[24]。相较于 JZB28 柱, JZB14 柱位于海湾的北部区域, 远离近岸及河口区, 其对河流输砂量减少的响应较低(图 2B, 图 2C)。而 JZB20 柱位于湾口且靠近航道, 湾口强烈的水动力作用以及航道的疏浚作用致使较多的粗颗粒沉积物在此处沉积, 尤其是 1980 年以后, 湾口的码头建设以及航道运输等活动都可能导致该处沉积物粒径变粗^[8]。

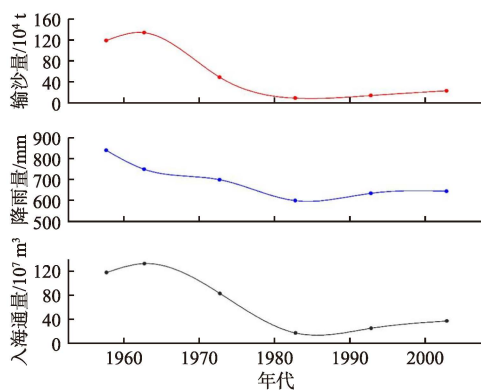
图4 环胶州湾各河流入海年代输砂量、降水量、入海水量变化^[22]

Fig. 4 The variation curves of sediment transport, precipitation and water flow from all rivers around the Jiaozhou Bay

2.2.2 沉积有机碳来源的历史记录

2.2.2.1 有机碳来源定性分析

TOC/TN 与 $\delta^{13}\text{C}$ 常用于定量估算陆、海源有机质的相对贡献。一般来说, 来自陆源高等植被有机质 TOC/TN > 10, 陆地 C_3 植被源有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-28\text{‰} \sim -25\text{‰}$; 来自海源浮游植物有机质具有较低 TOC/TN 值, 为 5 ~ 7, $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-22\text{‰} \sim -19\text{‰}$, 然而部分区域由于存在 C_4 植被(如玉米和互花米草等), 其 $\delta^{13}\text{C}$ 范围为 $-16\text{‰} \sim -9\text{‰}$ ^[25], 接近海源有机质的范围; 来自河口浮游植物有机质 TOC/TN 值为 5 ~ 14.6, $\delta^{13}\text{C}$ 范围为 $-35\text{‰} \sim -25\text{‰}$ ^[26]。

从空间分布来看, JZB28 柱 TOC/TN 平均值 (13.3 ± 2.4) 稍高于 JZB20 柱 (12.5 ± 0.9)、JZB14 柱 (9.5 ± 0.8) (图 2F); 同时, JZB28 柱 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值 ($-22.6\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$) 较 JZB20 柱 ($-21.8\text{‰} \pm 0.2\text{‰}$) 和 JZB14 柱 ($-21.4\text{‰} \pm 0.1\text{‰}$) 偏负(图 2), 指示 JZB28 柱陆源有机质贡献较多, 其次为 JZB20 柱, JZB14 柱陆源有机质贡献最少, 表明靠近东部河流的 JZB28 柱接收了较多的陆源物质。从垂向分布来看, JZB28 柱和 JZB14 柱 TOC/TN 值自下而上均呈明显的降低趋势, 这可能是受成岩作用以及不同来源有机质输入两方

面因素影响。一方面,水体中有机颗粒物沉降堆积在海底之后发生降解(即早期成岩作用),成岩过程中 N 比 C 更容易矿化,可能会导致 TOC/TN 随成岩作用的进行而逐渐增大,在沉积物中呈现较高的 TOC/TN,表现为自下而上逐渐降低。另一方面,由于陆源高等植被含有较高的纤维素,而海源浮游植物有较多的蛋白质,即 TOC/TN 越低,海源有机质输入越高,也就是说海源物质的增加可能也会导致沉积柱 TOC/TN 自下而上逐渐降低。JZB20 柱 TOC/TN 并未呈现上述分布特征,可能是由其位于湾口,较高的沉积速率导致水体中有机颗粒物沉降在海底的过程 N 和 C 均发生了显著的降解所致。从 $\delta^{13}\text{C}$ 来看,除 JZB28 柱表现出逐年偏正的趋势,一方面可能受 C_4 植被输入的影响,另一方面可能受海源有机质输入增加所致;而 JZB14 柱和 JZB20 柱虽在个别层位出现明显的波动,但整体上变化趋势较小。

基于以往的研究,海洋浮游植物 TOC/TN 端元值多选取 Redfield 比值 6.6 为端元值, $\delta^{13}\text{C}$ 约为 -20‰ ;河口浮游植物 TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 端元值平均为 5.2 和 -30‰ 。对于陆源植被,本研究使用胶州湾内 C_4 植被和 C_3 植被 TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 实测值为端元值,分别为 25.6 和 21.3、 -14.9‰ 和 -28.4‰ 。结合 TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 散点图(图 5),表明 3 根沉积柱 TOC/TN 值整体变化范围较大,且 JZB28 柱和 JZB20 柱沉积物样品更靠近陆地 C_3 植被端元值, JZB14 柱沉积物样品更靠近

海洋浮游植物端元值,指示陆地植被和海洋浮游植物的混合来源;虽然 $\delta^{13}\text{C}$ 值整体变化范围较小,但是也呈现与 TOC/TN 相似的分布特征,即 JZB28 柱和 JZB20 柱沉积有机质来源更靠近陆地 C_3 植被, JZB14 柱有机质更靠近海洋浮游植物。因此,推测研究区域 3 根沉积柱有机质主要为陆地 C_3 植被和海洋浮游植物的混合来源。

2.2.2.2 有机碳来源定量分析

研究显示,当沉积物中 TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 存在较好的相关关系时,可以将其联合用作有机质来源判定。JZB28 柱沉积物中 TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈显著负相关,即 TOC/TN 增加时 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏负,揭示 JZB28 柱沉积物中 TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 具有相似的来源(图 6A);结合散点图端元值来看, JZB28 柱有机质来源可能介于海源浮游植物和 C_3 植物两种混合来源之间(图 5)。JZB14 柱和 JZB20 柱沉积物中 TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 无显著相关,表明其具有不同的有机质来源(图 6B,图 6C)。一方面,考虑到胶州湾西部大沽河口及洋河口湿地附近存在 C_4 植被互花米草,相比位于东部河口区的 JZB28 柱,靠近海湾中部的 JZB14 柱和 JZB20 柱沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 可能受 C_4 植被的影响;另一方面,西部海域大沽河口附近的水产养殖区 (-19.98‰)也可能影响 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[27]。

因此,为准确评估 3 根沉积柱陆、海源有机质的相对贡献及变化特征,避免使用 $\delta^{13}\text{C}$ 产生误差,本研究统一使用 TOC/TN 二端元模型对 3 根沉积柱有机碳来源贡献进行初步定量评估:

$$f_T = (\text{TOC/TN}_S - \text{TOC/TN}_M) / (\text{TOC/TN}_T - \text{TOC/TN}_M) \quad (3)$$

式中: f_T 为陆源有机质相对贡献; TOC/TN_S 为沉积物样品的测定值; TOC/TN_M 为海源浮游植物的端元值,选用 Redfield 比值 6.6; TOC/TN_T 为陆源高等植被有机质的端元值,选用实际测定的胶州湾 C_3 植物和 C_4 植物 TOC/TN 平均值,即 23.5。根据公式(3)计算得 JZB28 柱陆源有机碳贡献率为 $18\% \sim 64\%$ (平均为 $39\% \pm 14\%$),海源有机碳贡献率为 $36\% \sim 82\%$ (平均为 $61\% \pm 14\%$); JZB14 柱陆源有机碳贡献率为 $6\% \sim 27\%$ (平均为 $17\% \pm 5\%$),海源有机碳贡献率为 $73\% \sim 94\%$ (平均为 $83\% \pm 5\%$); JZB20 柱陆源有机碳贡

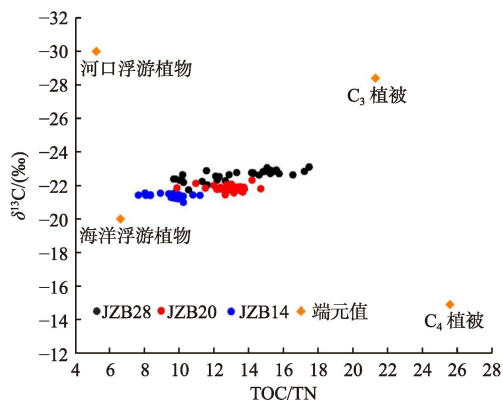


图5 胶州湾3根柱状沉积物 TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 散点

Fig. 5 Scot plots of TOC/TN and $\delta^{13}\text{C}$ in three cores sediments

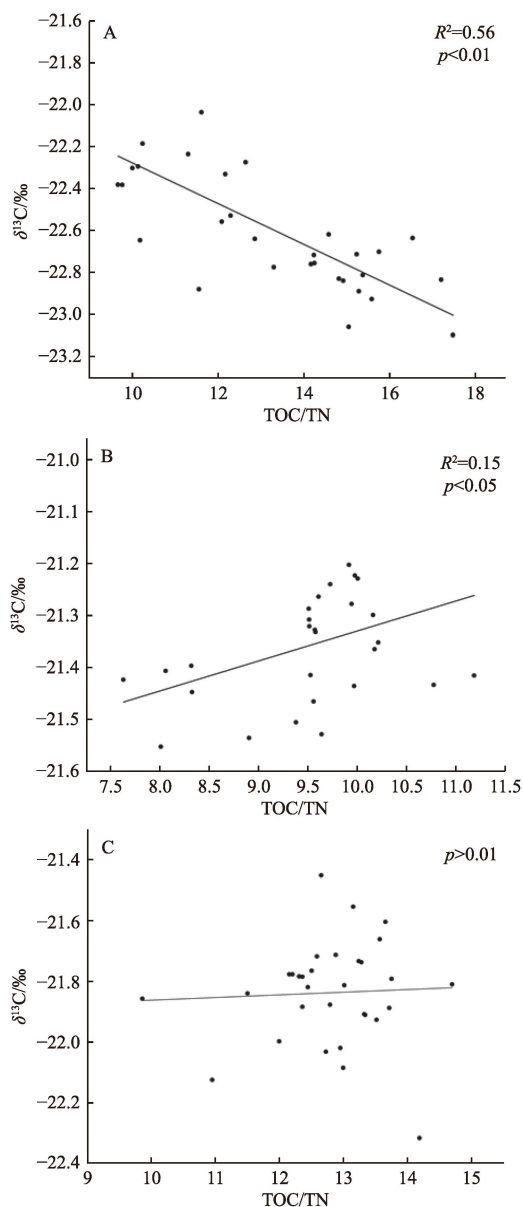


图6 胶州湾3根柱状沉积物 TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 相关关系
Fig. 6 Correlation between TOC/TN and $\delta^{13}\text{C}$ in three cores sediments

献率为 19%~48%(平均为 $37\% \pm 6\%$), 海源有机碳贡献率为 52%~81%(平均为 $63\% \pm 6\%$)(图 7)。结果表明, 靠近东部河口区的 JZB28 柱陆源有机碳贡献稍高于 JZB20 柱, 远高于位于海湾中部的 JZB14 柱。已有研究显示, 胶州湾入海河流主要集中在东部区域, 且流经人口密度较大的市区, 东部的几条河流(如墨水河)已基本沦为工业废水和生活污水的排海通道^[8], 因此靠近东部河口的 JZB28 柱陆源有机碳贡献稍高于 JZB20 柱和 JZB14 柱。但是随着近年来胶州湾面积和海

岸线的变化, 湾内水动力作用变弱, 高营养物质的输入可能加剧了湾内的富营养化现象, 最终导致湾内有机质整体以海源贡献为主。结合学者对 1984—2008 年胶州湾叶绿素 *a* 及初级生产力的长期研究表明, 湾内叶绿素 *a* 的含量及初级生产力水平与营养盐输入相关, 且从长时间尺度来看, 并没有出现下降的趋势, 这也间接佐证了湾内海源有机质贡献高的推断^[28]。本研究与过去在四十里湾的研究结果相似, 即在人类活动的影响下(如人口的增加、经济的快速发展导致化肥的使用以及废水的输入), 大量营养物质的输入导致海湾富营养化状况加剧, 湾内呈现以海源有机质贡献为主的特征^[14]。

2.2.2.3 有机碳来源变化的影响因素

过去已有学者对胶州湾不同年份营养盐输入的变化特征进行探究, 结果表明, 20 世纪 80 年代以前, 胶州湾受人类活动的影响很小, 自 20 世纪 80 年代起, 胶州湾明显受到人类活动的影响, 并在 2000 年前后达到峰值, 之后才逐渐趋于稳定^[8]。基于上述二端元模型计算的陆源有机碳贡献, 1980 年以前, JZB28 柱陆源有机碳贡献平均为 $50\% \pm 7\%$, 1980—2000 年, 陆源有机碳贡献平均为 $32\% \pm 3\%$, 2000 年以后, 陆源有机碳贡献平均为 $21\% \pm 2\%$, JZB28 柱陆源有机碳贡献整体呈现出逐年降低的趋势(图 7)。JZB14 柱对应上述三个时期陆源有机碳贡献分别为 $20\% \pm 6\%$ 、 $16\% \pm 4\%$ 、 $11\% \pm 5\%$, JZB20 柱分别为 $38\% \pm 3\%$ 、 $36\% \pm 3\%$ 、 $35\% \pm 3\%$, 两根柱样沉积物均为轻微降低趋势。相比而言, 由于 JZB28 柱位于胶州湾东部靠近李村河口处, 所以其对人类活动的响应较其他两根柱样更为敏感, 陆源输入变化较为明显。

1980 年以前由于降水量比较充沛, 环湾周边河流注入海湾的输砂量和入海水量相对较高(图 4), 在这期间陆源有机碳输入主要受自然因素影响, 呈现较高的陆源有机碳贡献。到 1980 年以后, 一方面由于降水量和输砂量明显减少(自然因素), 导致输入胶州湾的陆源有机碳贡献也相对减少。另一方面相关资料表明, 自 1980 年以来由于人口的快速增加、工农业废水的输入以及化肥使用等人类活动的影响(图 8), 导致

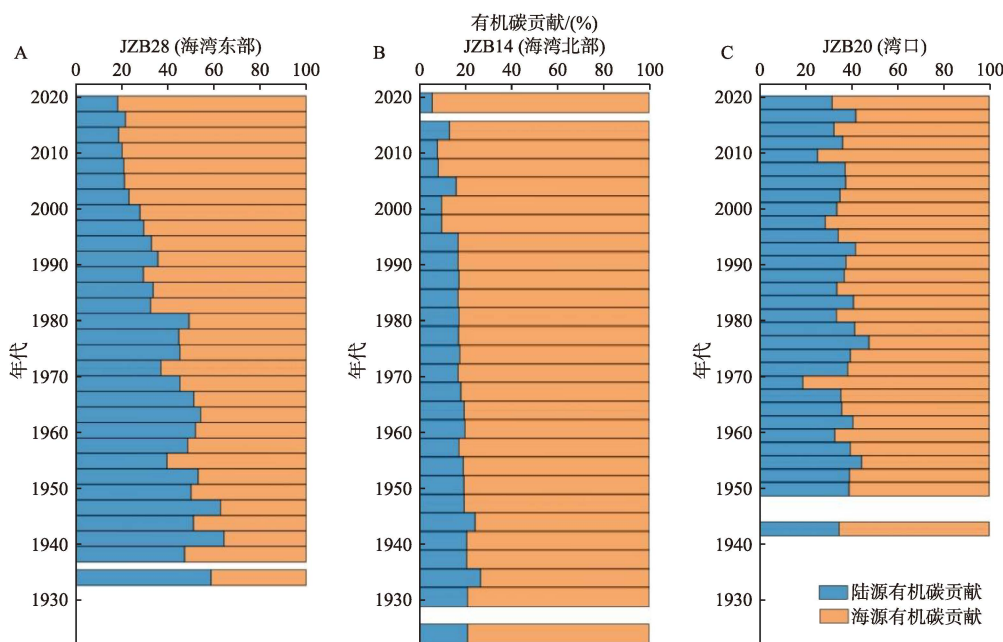


图7 基于 TOC/TN 计算沉积柱不同来源有机碳相对贡献

Fig. 7 The relative contribution from terrestrial and marine OC calculated based on the TOC/TN values

胶州湾水体富营养化程度不断加重,海洋浮游藻类生长过剩,这也是海源有机质贡献率增加(人为因素)的直接原因^[8, 28]。2000 年以后由于青岛市环保措施的落实,如青岛市实施“入海污染物总量控制计划”,严格控制输入湾内的污染物,导致输入湾内的陆源有机碳贡献降低^[29-30];另外,受气候变化导致入海河流径流量的减少也是造成陆源有机碳输入降低的一个主要因素^[22]。

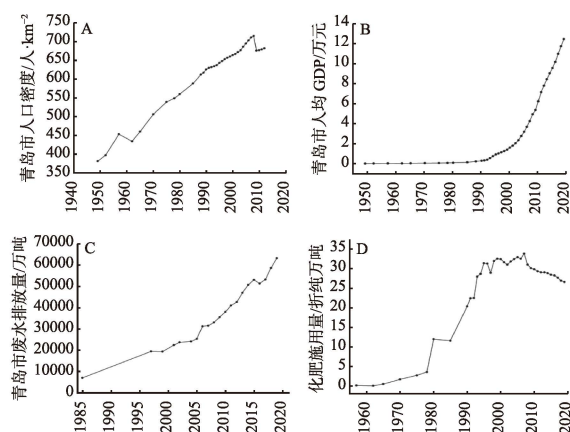


图8 近几十年青岛市人口、人均 GDP、废水排放量和化肥施用量变化(数据来自青岛市统计局)

Fig. 8 The variation curves of of population, per capita GDP, wastewater discharge and fertilizer usage in Qingdao (data from Qingdao Bureau of Statistics)

2.2.3 沉积有机碳储量影响因素

除受有机质来源的因素影响外,有机碳在沉积物中的保存作用也至关重要,较细的沉积物颗粒比表面积高,对有机质的吸附保存作用较好^[31]。前人将沉积物颗粒的 TOC 含量进行比表面积的标准(即沉积物颗粒单位面积上的有机碳载重量, TOC/SSA),可以更好地理解沉积物颗粒的粒度效应对有机质保存的影响。JZB28 柱沉积物有机碳载重量变化范围为 $0.30 \sim 0.57 \text{ mg C/m}^2$ [平均 $(0.38 \pm 0.05) \text{ mg C/m}^2$], 显著高于 JZB20 柱 [$0.18 \sim 0.45 \text{ mg C/m}^2$, 平均 $(0.25 \pm 0.05) \text{ mg C/m}^2$] 和 JZB14 柱 [$0.14 \sim 0.23 \text{ mg C/m}^2$, 平均 $(0.20 \pm 0.02) \text{ mg C/m}^2$](图 9)。一方面由于 JZB28 柱靠近东部河口区,相比 JZB14 柱和 JZB20 柱接收了较多的有机碳来源;另一方面则由于其具有较细的粒径和较大的比表面积导致其保存作用较高。尽管 JZB14 柱和 JZB20 柱保存作用相当(即有机碳载重量相近),但是由于 JZB14 柱处于海湾北部,无明显来源的有机碳输入;而 JZB20 柱虽处于水动力作用较强的湾口区,但靠近海湾东部的海泊河,受河流输入影响明显。因此,较多的有机碳来源(河流)输入以及较高的保存作用致使 JZB28 柱有机碳储量较高,而较少的来源

(河流)以及较低的保存作用导致 JZB14 柱有机碳储量最低。

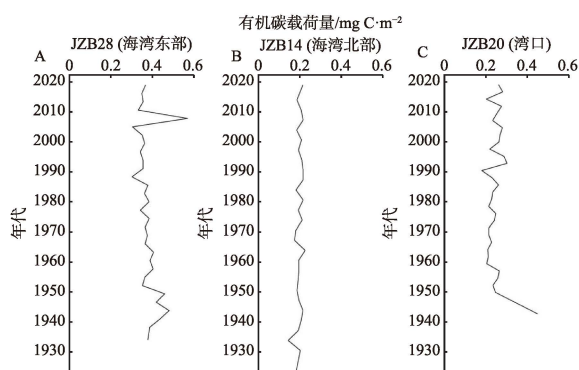


图9 胶州湾3根柱状沉积物有机碳载重量(TOC/SSA)垂直分布

Fig. 9 Vertical variabilities of TOC/SSA in three cores sediments from Jiaozhou Bay

将本研究与国内外海湾、近海及边缘海区域沉积物有机碳储量相比较,结果表明,胶州湾 JZB28 柱单位厘米平均有机碳储量 $[(0.78 \pm 0.09) \text{ t/ha}]$ 稍低于纳米比亚 (1.48 t/ha) 和巴基斯坦 (1.41 t/ha) 专属经济区内边缘海沉积物有机碳储量,但是与英国专属经济区内边缘海沉积物 $(0.88 \text{ t/ha})^{[15]}$, 以及我国的深圳湾 (0.83 t/ha) 、海南岛的儋州湾 (0.89 t/ha) 和杨浦海草床湿地沉积物 $(0.86 \text{ t/ha})^{[17,32]}$ 有机碳储量相当,远高于山东半岛最大的海湾莱州湾 (0.37 t/ha) 以及南黄海 $(0.45 \text{ t/ha})^{[33-34]}$, 这在一定程度上反映了胶州湾沉积物是重要的碳汇载体,揭示胶州湾具有巨大的碳埋藏潜力。但是,由于胶州湾半封闭的地形特征导致其对人类活动较为敏感,受沿岸陆源物质输入的影响较大,一旦其生态环境受到破坏,则很有可能成为释放 CO_2 的碳源。因此,保护胶州湾的沿岸环境可以有效地固定 CO_2 在海洋沉积物中的埋藏,使其成为稳定的碳汇。

3 结论

(1)基于 TOC/TN 二端元模型计算获得 JZB28 柱、JZB20 柱和 JZB14 柱陆源有机碳平均贡献率分别为 $39\% \pm 14\%$ 、 $37\% \pm 6\%$ 和 $17\% \pm 5\%$, 且靠近东部河口的 JZB28 柱陆源有机碳贡献最多;整体来看,3 根沉积柱有机质以海源贡献为主。

(2)近几十年来胶州湾经历了三个不同时期的变化,在 20 世纪 80 年代以前,主要受降水量、入海水量和输砂量等自然因素的影响,沉积物以及陆源有机质输入比例较高;20 世纪 80 年代至 2000 年,由于工业活动、废水排放量的增加等导致海源有机质贡献较高,且位于东部河口区的 JZB28 柱对人类活动的响应较为敏感;2000 年以后,受降水减少以及环保治理措施等因素的影响,陆源有机质输入减少并逐渐趋于稳定。

(3)较高的陆源输入以及较好的保存作用导致位于东部河口区的 JZB28 柱沉积物有机碳储量高于 JZB14 柱和 JZB20 柱,且高于全国乃至世界范围内的海湾及近岸海域,表明胶州湾沉积物是重要的碳汇载体。

参考文献:

- [1] 张瑶,赵美训,崔球,等. 近海生态系统碳汇过程、调控机制及增汇模式[J]. 中国科学:地球科学, 2017, 47(4): 438-449.
- [2] LIU C, LIU G Y, CASAZZA M, et al. Current status and potential assessment of China's ocean carbon sinks[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(10): 6584-6595.
- [3] SABINE C L, TANHUA T. Estimation of anthropogenic CO_2 inventories in the ocean[J]. Annual Review of Marine Science, 2010, 2(1): 175-198.
- [4] SABINE C L, FEELY R A, GRUBER N, et al. The oceanic sink for anthropogenic CO_2 [J]. Science, 2004, 305(5682): 367-371.
- [5] LE QUÉRE C, PETERS G P, ANDRES R J, et al. Global carbon budget 2013[J]. Earth System Science Data, 2014, 6(1): 235-263.
- [6] CUELLAR-MARTINEZ T, RUIZ-FERNÁNDEZ A C, SANCHEZ-CABEZA J A, et al. Temporal records of organic carbon stocks and burial rates in Mexican blue carbon coastal ecosystems throughout the Anthropocene[J]. Global and Planetary Change, 2020, 192: 103215.
- [7] 王法明,唐剑武,叶思源,等. 中国滨海湿地的蓝色碳汇功能及碳中和对策[J]. 中国科学院院刊, 2021, 36(3): 241-251.
- [8] 宋金明,袁华茂,李学刚,等. 胶州湾的生态环境演变与营养盐变化的关系[J]. 海洋科学, 2020, 44(8): 106-117.
- [9] YUAN H W, CHEN J F, YE Y, et al. Sources and distribution of sedimentary organic matter along the Andong salt marsh, Hangzhou Bay[J]. Journal of Marine Systems, 2017, 174: 78-88.
- [10] LU X, ZHOU F X, CHEN F J, et al. Spatial and seasonal variations of sedimentary organic matter in a subtropical bay: im-

- plication for human interventions[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(4): 1362.
- [11] 夏 鹏, 孟宪伟, 丰爱平, 等. 广西钦州湾百年来红树林演变的有机碳同位素和孢粉示踪及其影响因素[J]. *海洋学报*, 2015, 37(3): 77-85.
- [12] 白亚之, 乔淑卿, 吴 斌, 等. 泰国湾百年来有机碳埋藏记录及环境响应[J]. *沉积学报*, 2022, 40(2): 484-493.
- [13] 王 博. 基于同位素和地球化学指标反演大亚湾沉积物物源组成和生产力变化[D]. 厦门: 厦门大学, 2018.
- [14] WANG Y J, LIU D Y, RICHARD P, et al. A geochemical record of environmental changes in sediments from Sishili Bay, northern Yellow Sea, China: anthropogenic influence on organic matter sources and composition over the last 100 years[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 77(1/2): 227-236.
- [15] AVELAR S, VAN DER VOORT T S, EGLINTON T I. Relevance of carbon stocks of marine sediments for national greenhouse gas inventories of maritime nations[J]. *Carbon Balance and Management*, 2017, 12(1): 1-10.
- [16] ZHANG Y S, XIAO X T, LIU D Y, et al. Spatial and seasonal variations of organic carbon distributions in typical intertidal sediments of China[J]. *Organic Geochemistry*, 2020, 142: 103993.
- [17] CHU M F, SACHS J P, PENG P, et al. Temporal variations of mangrove-derived organic carbon storage in two tropical estuaries in Hainan, China since 1960CE[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2023, 627: 111726.
- [18] 陈金瑞, 陈学恩. 近70年胶州湾水动力变化的数值模拟研究[J]. *海洋学报*, 2012, 34(6): 30-41.
- [19] YAO P, ZHAO B, BIANCHI T S, et al. Remineralization of sedimentary organic carbon in mud deposits of the Changjiang Estuary and adjacent shelf: implications for carbon preservation and authigenic mineral formation[J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 91: 1-11.
- [20] YU M, EGLINTON T I, HAGHIPOUR N, et al. Molecular isotopic insights into hydrodynamic controls on fluvial suspended particulate organic matter transport[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 262: 78-91.
- [21] 毕世普, 孔祥淮, 张 勇, 等. 胶州湾浅表地层沉积物粒度特征及其环境意义[J]. *海洋地质前沿*, 2015, 31(10): 1-7.
- [22] 盛茂刚, 崔峻岭, 时 青, 等. 青岛市环胶州湾各河流输砂特征分析[J]. *水文*, 2014, 34(3): 92-96.
- [23] 史经昊. 胶州湾演变对人类活动的响应[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [24] 朱 强. 长江口及其邻近海域表层沉积物粒度的空间格局和近期变化[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 董妍汝. 大沽河下游主要支流沉积物DOM的来源、结构特征及生态指示[D]. 青岛: 青岛大学, 2020.
- [28] 孙晓霞, 孙 松, 张永山, 等. 胶州湾叶绿素 a 及初级生产力的长期变化[J]. *海洋与湖沼*, 2011, 42(5): 654-661.
- [29] 王 猛, 王玉珏, 刘 栋, 等. 胶州湾水体和表层沉积物营养环境现状及影响因素[J]. *海洋学报*, 2022, 44(10): 49-62.
- [30] 宋金明, 李学刚, 袁华茂, 等. 渤黄东海生源要素的生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2019.
- [31] 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.
- [32] MENG W Q, FEAGIN R A, HU B B, et al. The spatial distribution of blue carbon in the coastal wetlands of China[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2019, 222: 13-20.
- [33] ZHAO Q Q, BAI J H, LU Q Q, et al. Effects of salinity on dynamics of soil carbon in degraded coastal wetlands: implications on wetland restoration[J]. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2017, 97: 12-18.
- [34] MA H L, XIAO X T, DING Y, et al. Carbon stocks in the mud areas of the Chinese Marginal Seas[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2023, 10: 1282891.

(本文编辑: 曲丽梅)