

# 环渤海地区河流河口及 海洋表层沉积物有机质特征和来源\*

王润梅<sup>1,2</sup> 唐建辉<sup>1①</sup> 黄国培<sup>1,2</sup> 陈颖军<sup>1</sup> 田崇国<sup>1</sup>  
潘晓辉<sup>1</sup> 骆永明<sup>1</sup> 李 军<sup>3</sup> 张 干<sup>3</sup>

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所 海岸带环境过程与生态修复重点实验室 烟台 264003; 2. 中国科学院大学 北京 100049; 3. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广州 510640)

**摘要** 2013 年 8 月采集了环渤海地区 35 条主要河流河口表层沉积物样品, 12 月采集了渤海与北黄海 24 个表层沉积物样品, 分析了其生物地球化学指标: 总有机碳(TOC)、总氮(TN)、有机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )和氮同位素( $\delta^{15}\text{N}$ ), 探讨该区域表层沉积物有机质特征及组成。研究表明: 河流河口表层沉积物有机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )值在 $-26.4\text{‰}$ — $-21.8\text{‰}$ , 平均值为 $-24.5\text{‰}$ ; 渤海表层沉积物有机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )值在 $-23.8\text{‰}$ — $-21.7\text{‰}$ , 平均值为 $-22.3\text{‰}$ 。河口表层沉积物 TOC 含量在 0.06%—3.87%, 平均值为 1.31%; 渤海表层沉积物 TOC 含量在 0.52%—2.09%, 平均值为 1.08%。河流  $\delta^{13}\text{C}$  富集较轻, 偏向陆源; 海洋  $\delta^{13}\text{C}$  富集较重, 偏向水生有机质来源。河流河口表层沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  值差异较明显, 最大值与最小值相差 4.6‰, 但是流域地理位置距离近的河流  $\delta^{13}\text{C}$  值差异不大。河流河口表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  在 1.5‰—10.2‰, 平均值为 5.5‰; 渤海表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  在 4.4‰—5.6‰, 平均值为 5.0‰。河流表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  范围比渤海表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  范围广, 原因是河流受陆源有机物影响, 且陆源有机物来源差异大。海洋表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  相对均一, 说明海洋表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  受物源影响较小, 体现了水体中有机质的转化和微生物活动对氮同位素的影响。本研究中表层沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\delta^{15}\text{N}$  没有明显的相关性, 也体现了陆源有机质输入的影响。根据经典的二元模式计算, 35 条河流陆源有机质的贡献比例范围为 10%—90%, 平均值为 60%; 渤海陆源贡献比例范围为 10%—50%, 平均值为 20%。河流有机质的来源以陆源有机质为主, 水生有机质为辅。渤海有机质的来源以水生有机质为主, 环渤海河流的陆源输入也有重要贡献。需要指出的是, 有机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )、氮同位素( $\delta^{15}\text{N}$ )和  $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{total}}$  对有机质来源判别有一定局限性, 虽然稳定同位素有示踪性, 然而其成分仍然不可避免地受到生物地球化学等过程的改造, 在使用稳定同位素技术示踪物源时, 须小心谨慎。

**关键词** 总有机碳(TOC); 总氮(TN); 有机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ ); 氮同位素( $\delta^{15}\text{N}$ ); 环渤海地区

中图分类号 X522 doi: 10.11693/hyhz20140800225

河流是陆地生态系统向海洋生态系统输送物质的重要途径, 是联系地球四大圈层(大气圈、水圈、生物圈和岩石圈)的纽带, 是对环境变化响应最敏感的陆地碳库(高全洲等, 2003), 因此河流在地球化学研

究中占据重要的地位(高全洲等, 1998; 杨杰东等, 2007)。河流有机碳氮主要来自土壤有机质的侵蚀(蔡德陵等, 2004), 它对其流域地表所发生的生态过程、水文过程和地质地貌过程有地质学记录作用。更重要

\*中国科学院重点部署项目, KZZD-EW-14 号; 中国科学院国际合作局对外合作重点项目, 133337KYSB20130013 号; 中国科学院战略性先导科技专项-“海洋专项”项目, XDA11020402 号。王润梅, 硕士研究生, E-mail: rmwang@yic.ac.cn

通讯作者: 唐建辉, 副研究员, E-mail: jhtang@yic.ac.cn

收稿日期: 2014-08-25, 收修改稿日期: 2014-11-25

的是人类活动如工农业生产、森林火灾对河流流域地表产生的影响也会反映在河流输出的有机碳的性质上。随着人类经济活动对流域干扰的加剧,河流输出的有机碳在含量和性质方面也发生显著的变化(高全洲等, 2003)。同时河流输出的有机碳对近海生态系统产生重要影响, 详细测定河流有机质的输送也是研究海洋碳储存库来源和性质的重要基础。

碳、氮稳定同位素因具有示踪作用, 在河流、河口和海岸带等环境中有机物质的地球化学研究中应用广泛(蔡德陵等, 2004; Vaalgamaa *et al.*, 2013)。例如, 喀麦隆萨纳加河在流经山地草原、平原草原、森林时其表层沉积物有机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )具有不同数值, 说明河流流域植被覆盖类型能在其表层沉积物有机碳的同位素上体现(Bird *et al.*, 1994); 墨西哥湾沉积物中有机碳同位素  $\delta^{13}\text{C}$  由近岸到远离海岸逐渐增大, 从 $-26\%$ 到 $-21\%$ , 可能反映从近岸到远海陆源物质逐渐减少(Parker *et al.*, 1972); 蔡德陵等(2001)利用南黄海海域断面悬浮体样品和沉积物样品中的有机碳同位素组成, 分析得出了南黄海沉积物搬运的主要格局。有机碳同位素、氮同位素常与 TOC/TN 结合追踪水生生态系统沉积物有机质的来源和分布, 这种追踪建立在不同有机质类型的 TOC/TN 值和碳氮同位素组成不同的基础上(Peterson, 1999; Yu *et al.*, 2010; Volvoikar *et al.*, 2014)。

渤海是一个半封闭的陆架边缘海, 沿岸有黄河、小清河、海河、大辽河、滦河等大小 100 多条河流常年注入。其中黄河是世界第六长河, 输沙量居世界第二, 二十世纪八十年代前平均每年约 10 亿吨泥沙随之输入渤海(蔡德陵等, 1993; Bianchi *et al.*, 2014), 对渤海以及黄海海岸带和近海生态系统产生重大的影响。国家海洋局公布的环渤海地区河流中 11 条常规监测的河流 2013 年 8 月(本研究采样时段)水质均等于或劣于国家《地表水环境质量标准》 类标准(国家海洋局, 2013a), 渤海的三个海湾辽东湾、莱州湾、渤海湾海水水质均劣于第四类海水水质标准(国家海洋局, 2013b)。环渤海地区拥有占全国 13% 的国土面积和 22% 的总人口, 是东亚最大的工业园区之一, 人类经济活动对环渤海地区河流、海洋产生巨大的影响。本文通过研究环渤海地区主要的 35 条河流河口表层沉积物和渤海北黄海 24 个站位表层沉积物的有机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )、氮同位素( $\delta^{15}\text{N}$ )、总有机碳(TOC)和总氮(TN)来探讨该地区水生生态系统表层沉积物和有机质特征及组成。

## 1 采样与分析

2013 年 8 月对环渤海地区 35 条主要河流河口表层沉积物进行了采集, 2013 年 12 月对渤海和北黄海的表层沉积物进行了采集。采样站位分布如图 1 所

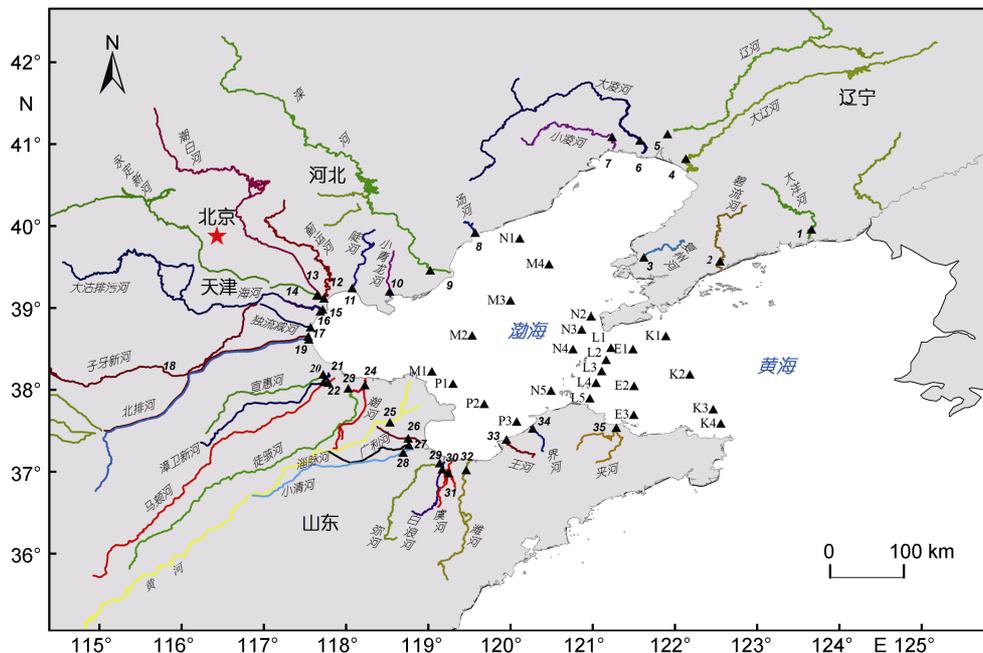


图 1 研究区域和采样站位(1—35 分别表示 35 条河流)

Fig.1 Study area and sampling stations (No. 1—35 denote 35 rivers around the Bohai Sea, respectively)

示。这 35 条河流是环渤海 100 多条河流中径流量较大者, 年径流量占有入海河流径流量的 65% 以上(崔正国, 2008)。海洋站位设计主要采用断面观测和大面调查。河流和海洋表层沉积物的采样方法按《海洋监测规范》(GB17378.5-2007)的要求进行。河流采样站位按照河口区水体宽度在水体相对横截面上分成距两岸各 1/4 处和 1/2 处, 取 3 处底泥样品混合成一个底泥样品(孟伟等, 2004)。样品采集后立即装入

干净的聚乙烯封口袋并于实验室冷冻(-20°C)。沉积物粒度及粒度参数分析标准按《海洋监测规范》(GB17378.5-2007)规定进行, 粒度分析使用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪。其余样品经冷冻干燥机真空冷冻干燥, 剔除砾石和颗粒较大的动物残骸, 用玛瑙研钵手工粉碎, 过 160 目尼龙筛, 四分法缩分分取 10g 左右样品待测。表 1 列出了 35 条河流的水质类别、流域面积、流域特点及污染状况。

表 1 环渤海地区 35 条河流水质类别、流域面积、流域特点及污染状况

Tab.1 The grade of water quality, size of drainage area, and status of pollution in river basin for 35 rivers around the Bohai Sea

序号	河流	水质类别(国家海洋局, 2013a)	流域面积(km <sup>2</sup> )	流域特点及污染状况	参考文献
1	大洋河		6504	上游山区群山环抱, 植被较好, 中游丘陵起伏, 河道弯曲, 下游平原广阔, 土地肥沃	车延路, 2014
2	碧流河		2813	一座以城市供水为主, 兼有防洪、发电、养鱼、灌溉、旅游等作用	张双翼等, 2012
3	复州河		1638	入海口水质较好	梁立章等, 2011
4	大辽河		11500	流域处工业集中区, 工业废水排放量大, 人口密度高, 地表水资源严重不足。平均污/径比达 0.05	夏斌, 2007
5	辽河	劣类	n.a.	同大辽河	夏斌, 2007
6	大凌河	n.a.	23837	流域处于内蒙古黄土高原与沿海松辽平原结合处, 流域地貌类型属于易被侵蚀的低山丘陵	王焕松等, 2010
7	小凌河	劣	5473	流域地貌类型属于易被侵蚀的低山丘陵。接纳锦州市内全部工业污水和生活废水	王焕松等, 2010
8	汤河	n.a.	184	流经秦皇岛市区的主要河流, 沿途主要接纳秦皇岛市海港区的生活污水。轻度污染, 其首要污染物为 DIN 和 COD	李志伟等, 2012
9	滦河	劣	318000	流域面积小、流程短, 耕地占整个流域面积 30%—40%, 地处人口稠密及工业集中地, 废污水排放量大, 平均污/径比为 0.10—0.15	夏斌, 2007
10	小青龙河		n.a.		
11	陡河	n.a.	n.a.		
12	蓟运河	劣		重要的工农业水源, 全河段处于农业区, 下游有生产有机氯农药的天津化工厂	中国科学院环境化学研究所农药组, 1983
13	潮白河	劣	n.a.		
14	永定新河	劣		人工泄洪河道, 天津重要的排污河	刘成等, 2007a; 齐维晓等, 2010
15	海河	劣		河北省第一大河	齐维晓等, 2010
16	大沽排污河	n.a.		天津重要的排污河	齐维晓等, 2010
17	独流减河	IV		人工泄洪河道	刘成等, 2007b
18	子牙新河	劣		人工泄洪河道	王流泉等, 1982; 刘成等, 2007
19	北排河	劣		人工泄洪、排污河道	王流泉等, 1982; 齐维晓等, 2010
20	宣惠河	劣	n.a.		齐维晓等, 2010
21	漳卫新河	劣		人工泄洪河道	齐维晓等, 2010
22	马颊河	n.a.		跨越豫、冀、鲁三省的一条大型骨干行洪排涝河道	齐维晓等, 2010
23	徒骇河	n.a.		由于上游区域工业、生活污水排入, 年平均水质以 类为主	姚志远, 2009
24	潮河	劣	n.a.		齐维晓等, 2010
25	黄河		795000	中国第二大河, 流经青海、四川、甘肃等 9 省, 今年来黄河河口石油污染较严重	夏斌, 2007

续表

序号	河流	水质类别(国家海洋局, 2013a)	流域面积(km <sup>2</sup> )	流域特点及污染状况	参考文献
26	广利河	n.a.	510	东营市中心城区主要季节性防洪河道	王海瑞, 2014
27	淄脉河	n.a.	3382	又称支脉河, 小清河支流, 具有防洪、排涝、改盐碱和油田防护等功能	陈晓敏, 1997
28	小清河	劣	16992	原是排水、航运、灌溉、养殖多功能河道, 现被济南、淄博大量污水污染严重	陈晓敏, 1997; 夏斌, 2007;
29	弥河	n.a.	1473	流域位于山东省中北部, 流域内有全国著名的蔬菜生产基地	袁顺全等, 2008
30	白浪河	劣	1237	潍坊市城区的一条最为重要的河流, 横穿昌潍大平原, 两岸工业废水和生活污水长期排入河道, 使得白浪河水体受到严重污染	曲平波, 2009
31	虞河	n.a.	890	潍坊城区主要的污水排放干道之一, 下游污染较为严重	隋艺等, 2014
32	潍河	n.a.	6506	潍坊市的母亲河	冷维亮等, 2013
33	王河	n.a.	326.8	莱州市的最大河流, 王河下游是海水入侵严重	郝竹青等, 2005
34	界河	劣	590	招远的母亲河, 经全市 6 个镇(街道、区)	
35	夹河	劣	230	烟台的母亲河	

水质类别为 2013 年 8 月采样时河水的水质类别; n.a.表示未获得相关信息

总碳(TC)和总氮(TN)使用大进样量元素分析仪(型号: Vario MACRO cube, 德国 Elementar 公司)测定, 用十万分之一分析天平准确称取待测样品于锡杯内(90—150mg), 压成无棱角圆球状, 使其内不存空气, 放入自动进样器中; 总有机碳含量(TOC)也通过该大进样量元素分析仪测定, 进样前, 样品用适量 1mol/L 盐酸浸泡去除无机碳酸盐(张才学等, 2012), 8h 或过夜后盐酸基本挥发完全, 将样品置烘箱内于 60°C 烘干至恒重。TOC 结果以干重百分含量沉积物来表示, 燃烧温度为 960°C。测定平行样取平均值, 测定精度为±0.02%。

有机碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )和氮同位素( $\delta^{15}\text{N}$ )用稳定同位素质谱仪(型号: MAT253, 美国 Thermo Fisher 公司)测定。测定有机碳同位素的样品须先用适量 1mol/L 盐酸浸泡去除无机碳酸盐, 用超纯水洗至中性, 60°C 烘箱烘干至恒重研磨测定(张才学等, 2012)。平行样分析误差为 0.2‰。测定时使用的标样是国际原子能提供的 IAEA-600(国际化学品安全卡: ICSC\_0405\_Caffeine) (Coplen *et al.*, 2006)。所有结果通过 IAEA-600 溯源到国际通用标准值,  $\delta^{13}\text{C}$  溯源到 PDB (Peedee Belemnite),  $\delta^{15}\text{N}$  溯源到大气  $\text{N}_2$ , 根据以下公式计算:

$$\delta Z(\text{‰}) = \left[ \left( \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

$\delta Z$  为稳定碳或氮同位素组成,  $R$  为样品和标准物质中较重元素与较轻元素比值( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  或  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ )。

以上所有分析都是在中国科学院烟台海岸带研究所公共技术服务中心的仪器设备上完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环渤海地区海湾及河口表层沉积物中总有机碳(TOC)、有机碳同位素组成( $\delta^{13}\text{C}$ )分布特征及其环境指示意义

水体沉积物中的有机碳来源主要有三种: (1)以水生生物为来源的有机质; (2)自然陆源输入的有机质; (3)人为的有机物质, 如工业和城市生活废水。不同来源的有机质具有不同  $\delta^{13}\text{C}$  值, 而且  $\delta^{13}\text{C}$  不受沉积物粒度影响, 受有机质沉降、降解和转化的影响也较小(Wang *et al.*, 2013), 因此有机碳  $\delta^{13}\text{C}$  可以作为水体中有机质来源的示踪剂。表 2 列出了研究区域河口表层沉积物和海洋表层沉积物中 TOC,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , TN 和  $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{total}}$  值以及沉积物类型分布和粒度。河口表层沉积物 TOC 含量在 0.06%—3.87%, 平均值为 1.31%; 渤海表层沉积物 TOC 含量在 0.52%—2.09%, 平均值为 1.08%。河口表层沉积物 TOC 含量明显比渤海表层沉积物 TOC 含量高, 且变化浮动大, 说明河流沉积物有机质来源变化较大。与珠江口表层沉积物 TOC(2.2% ± 1.2%)到海洋表层沉积物 TOC(0.7% ± 0.1%)的研究变化趋势一致(Yu *et al.*, 2010)。35 条河流中有 10 条河流为典型的排污河或径流比高(入河排放废污水量与径流量之比高), 受人类活动如工业、城市生活污水和农业活动等影响强烈的河流: 滦河、潮白河、永定新河、海河、大沽排污河、北排河、宣惠河、漳卫新河、徒骇河、小清河, 见表 1。这 10 条河流表层沉积物 TOC 含量在 0.13%—3.87%, 平均值为 1.96%, 见表 2; 4 条河流受人类活动影响较轻,

表 2 研究区域沉积物中 TOC,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , TN 和  $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{total}}$  值以及沉积物类型分布和粒度  
 Tab. 2 TOC,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , TN and  $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{total}}$  values of surface sediments in study area, and distribution and grain-size of different sediment types

站 位	TOC(%)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	TN(%)	$\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{total}}$	平均粒径( $\mu\text{m}$ )	粒径组分/%		
							粘土	粉砂	砂
大洋河	0.13	-23.3	8.7	0.04	4	149	1	15	84
碧流河	0.99	-23.2	3.9	0.13	9	51	5	51	44
复州河	0.48	-23.2	6.3	0.09	6	41	12	48	40
大辽河	0.42	-24.2	5.5	0.05	9	65	6	43	52
大凌河	0.32	-23.1	3.7	0.04	9	85	2	22	77
辽河	0.80	-23.9	5.2	0.09	11	23	17	77	7
小凌河	0.94	-24.0	4.0	0.09	12	57	10	43	47
汤河	2.04	-24.6	3.8	0.16	15	67	3	45	52
滦河	0.13	-25.6	4.5	0.03	5	177	1	6	94
小青龙河	0.80	-24.4	4.3	0.07	13	30	18	60	22
陡河	1.73	-23.0	6.0	0.15	13	7	30	70	1
潮白河	1.27	-26.2	8.9	0.10	14	43	10	57	33
永定新河	2.30	-25.2	7.2	0.19	14	17	17	62	21
蓟运河	1.92	-23.6	6.7	0.14	16	8	27	62	11
海河	2.94	-25.2	7.3	0.17	20	19	15	67	18
大沽排污河	3.87	-23.9	4.2	0.14	32	9	26	66	8
独流减河	1.38	-23.5	7.6	0.07	24	49	7	58	35
子牙新河	2.07	-23.9	4.1	0.14	18	17	18	64	18
北排河	2.46	-24.1	7.9	0.12	25	12	22	63	15
宣惠河	2.10	-26.4	8.6	0.14	17	27	12	70	18
漳卫新河	1.14	-25.5	5.5	0.05	25	39	10	69	21
马颊河	1.86	-25.8	4.9	0.09	25	21	14	71	15
徒骇河	1.31	-25.1	5.5	0.06	25	34	16	59	25
潮河	1.70	-25.2	1.9	0.12	17	32	12	70	17
黄河	0.85	-25.4	3.1	0.03	33	65	2	45	53
广利河	1.33	-24.8	4.9	0.04	35	26	17	66	17
淄脉河	1.84	-25.9	3.1	0.14	15	33	14	63	23
小清河	2.07	-25.6	3.2	0.12	21	41	8	63	29
弥河	0.63	-24.4	3.0	0.06	13	94	3	22	74
白浪河	0.85	-25.2	6.2	0.03	31	68	6	39	55
虞河	1.23	-25.6	6.6	0.04	37	80	5	28	67
潍河	0.19	-23.7	8.4	0.04	5	127	2	15	84
王河	1.18	-21.8	10.2	0.15	9	34	9	54	37
界河	0.06	-25.0	1.5	0.05	1	58	3	51	46
夹河	0.54	-25.1	6.3	0.07	9	281	4	29	67
K1	0.96	-23.8	4.7	0.07	16	27	16	51	33
K2	1.11	-22.5	5.0	0.12	11	7	30	67	2
K3	1.02	-23.8	5.2	0.07	17	25	13	70	17
K4	0.99	-21.8	5.6	0.07	17	25	14	71	15
E1	2.09	-23.1	4.4	0.05	53	44	16	41	43
E2	0.75	-21.7	5.4	0.07	12	38	9	58	34
E3	1.25	-21.8	5.3	0.08	19	12	21	70	9

续表

站位	TOC(%)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	TN(%)	$\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{total}}$	平均粒径( $\mu\text{m}$ )	粒径组分/%		
							粘土	粉砂	砂
L1	0.76	-22.3	4.8	0.04	20	84	8	38	54
L2	1.02	-22.5	4.4	0.06	21	72	12	36	52
L3	0.52	-21.7	4.7	0.05	12	95	7	31	61
L4	1.08	-22.2	5.1	0.06	23	34	9	61	29
L5	0.93	-21.8	5.5	0.08	14	18	12	78	9
N1	0.96	-21.7	4.9	0.11	10	9	22	70	8
N2	1.67	-22.4	5.3	0.08	24	20	15	51	34
N3	0.73	-22.3	4.9	0.04	24	175	3	14	83
N4	0.68	-21.9	4.9	0.05	17	84	10	38	53
N5	1.02	-22.5	4.7	0.06	19	38	9	65	26
M1	1.65	-22.9	4.6	0.06	33	14	20	72	9
M2	1.11	-22.0	5.3	0.11	12	10	22	70	8
M3	0.85	-21.9	5.0	0.07	14	24	16	48	37
M4	1.02	-21.9	5.2	0.11	11	11	17	72	10
P1	1.51	-22.9	4.6	0.07	26	21	18	70	12
P2	1.43	-22.4	4.7	0.08	22	22	17	65	18
P3	0.82	-21.9	5.0	0.05	19	40	11	63	25

认为主要受自然陆源输入: 大洋河、碧流河、复州河、陡河, 见表 1。这 4 条河流表层沉积物 TOC 含量在 0.13%—1.73%, 平均值为 0.83%, 见表 2。可见以自然陆源输入有机质为主的河流与以人为有机质输入为主的河流在 TOC 上有所反映。自然陆源也会向河流输入有机质但远不如人为活动影响大。

研究表明, 现代陆生  $\text{C}_3$  植物的  $\delta^{13}\text{C}$  值在 -35‰—-22‰, 均值为 -27‰,  $\text{C}_4$  植物的  $\delta^{13}\text{C}$  值在 -16‰—-8‰, 均值为 -13‰(严昌荣等, 2002; 杨杰东等, 2007), 土壤有机质的  $\delta^{13}\text{C}$  值在 -22‰—-25‰, 河流浮游生物  $\delta^{13}\text{C}$  值在 -24‰—-42‰, 水生植物的  $\delta^{13}\text{C}$  值在 -18‰—-28‰(Lu *et al.*, 2013), 海洋浮游藻类  $\delta^{13}\text{C}$  值通常是 -22‰—-20‰(Marion *et al.*, 1988)。如表 2 所示, 本研究中, 河口表层沉积物有机碳  $\delta^{13}\text{C}$  在 -26.4‰—-21.8‰, 平均值为 -24.5‰; 渤海表层沉积物有机碳  $\delta^{13}\text{C}$  在 -23.8‰—-21.7‰, 平均值为 -22.3‰。 $\delta^{13}\text{C}$  的分布总体上与纬度的相关性不大。河口表层沉积物有机碳  $\delta^{13}\text{C}$  比渤海表层沉积物有机碳  $\delta^{13}\text{C}$  轻, 原因是河流受陆源输入的影响较大。35 条河流河口表层沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  值差异较明显, 最大值与最小值相差 4.6‰, 说明各河流沉积物的有机质来源组成有较大差异。但是流域地理位置距离近的河流  $\delta^{13}\text{C}$  值十分接近, 如大洋河、碧流河和复州河的  $\delta^{13}\text{C}$  值分别为 -23.3‰、-23.2‰和 -23.2‰; 大沽排污

河、独流减河和子牙新河的  $\delta^{13}\text{C}$  值分别为 -23.9‰、-23.5‰和 -23.9‰; 徒骇河、潮河和黄河的  $\delta^{13}\text{C}$  值分别为 -25.1‰、-25.2‰和 -25.4‰, 可能是由于相近河流流域内的植被覆盖类型相似, 致使土壤有机质类型相似。前人研究中潮白河上游表层沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  值在 -27.8‰—-21.6‰(Lu *et al.*, 2013), 本研究中潮白河河口沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  为 -26.2‰, 潮白河流域面积达到 19000 平方公里(Lu *et al.*, 2013), 沿途有 10 余条支流汇入主河道, 河流有机质来源变化较大, 表层沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  值也变化较大。10 条受人类活动影响强烈的河流(滦河、潮白河、永定新河、海河、大沽排污河、北排河、宣惠河、漳卫新河、徒骇河、小清河), 表层沉积物有机碳  $\delta^{13}\text{C}$  在 -26.4‰—-23.9‰, 平均值为 -25.3‰。4 条自然陆源输入为主的河流(大洋河、碧流河、复州河、陡河), 表层沉积物有机碳  $\delta^{13}\text{C}$  在 -23.2‰—-23.0‰, 平均值为 -23.2‰。可见不同有机质来源的河流的表层沉积物在有机碳稳定同位素上反映显著。

结合图 1 与表 2, 距离河口越远, 渤海表层沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  富集越重, 这是陆源物质随离河口距离增加呈减少的趋势在同位素值上的反映, 而海洋生物碳在沉积物有机碳中的比例有所增加。与河流相比, 渤海表层沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  值变化不大, 最大值与最小值仅相差 2.2‰。渤海表层沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  富集最轻的是

K1, 富集最重的是 L3。K1 站位距陆地较近, 受陆源输入影响大。L3 站位处于渤海海峡中央, 海洋生物碳的比例最高,  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-21.7\text{‰}$ , 处于海洋浮游藻类  $\delta^{13}\text{C}$  值  $-22\text{‰}$ — $-20\text{‰}$  之间, 表明 L3 表层沉积物有机质基本都是来源于海洋自生藻类。对于输入渤海泥沙量最大的黄河, 已有研究表明渤海海峡受黄河入海泥沙的直接影响较弱(秦蕴珊等, 1986)。可能黄河泥沙在进入渤海海峡之前已经沉降再悬浮, 不会在渤海海峡沉降(蒋东辉等, 2002)。王桂芝等(2002)的研究认为黄海水体由渤海海峡北部输入渤海, 在渤海循环后, 经由渤海海峡南部输出到北黄海, 渤海海峡中部的水动力弱, 全新世沉积层不到 2m。所以 L3 站位代表典型的海洋表层沉积物特点, 受陆源输入影响最小。另外, 从黄河口采样点 25 到黄河口门外 P1, P2, P3 的  $\delta^{13}\text{C}$  值逐渐增大, 这样的趋势可以看出黄河陆源有机质在 P1→P3(东南)方向上有沉积, 这与蔡德陵对黄河口地区有机碳同位素的研究一致(蔡德陵等, 1993), 也证明了这些区域的表层沉积物并非直接由河水扩散而来, 而是经历了悬浮—沉降—再悬浮—再沉降的反复过程。

## 2.2 环渤海地区海湾及河口表层沉积物中氮同位素组成( $\delta^{15}\text{N}$ )分布特征及其环境指示意义

氮同位素也是识别有机质来源的重要工具, 但是相对与碳同位素, 氮同位素更容易受到水体中微生物硝化和反硝化等代谢的影响而被分馏, 而且粘土矿物的吸附作用对氮同位素也有较大影响, 因此氮同位素不能严格地体现物源(Waser *et al*, 1998; 吴莹等, 2002)。目前报道的环境中的  $\delta^{15}\text{N}$  值变化范围为  $-50\text{‰}$ — $50\text{‰}$ , 但绝大多数  $\delta^{15}\text{N}$  值在  $-10\text{‰}$ — $20\text{‰}$  范围内(郑永飞等, 2000)。典型的海洋浮游生物的  $\delta^{15}\text{N}$  在  $4\text{‰}$ — $10\text{‰}$ , 平均为  $6\text{‰}$ ; 陆源有机质的  $\delta^{15}\text{N}$  在  $-10\text{‰}$ — $10\text{‰}$ , 平均为  $2\text{‰}$ ; 化肥的  $\delta^{15}\text{N}$  在  $-2\text{‰}$ — $4\text{‰}$ , 土壤有机氮硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$  在  $3\text{‰}$ — $8\text{‰}$  之间变化, 人类和动物排泄的废物中的  $\delta^{15}\text{N}$  在  $10\text{‰}$ — $20\text{‰}$ (葛晨东等, 2007)。本研究中 35 条河流河口表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  在  $1.5\text{‰}$ — $10.2\text{‰}$ , 平均值为  $5.5\text{‰}$ ; 渤海表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  在  $4.4\text{‰}$ — $5.6\text{‰}$ , 平均值为  $5.0\text{‰}$ , 见表 2。氮同位素组成主要由源有机物决定(杨杰东等, 2007)。河流表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  范围比渤海表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  范围广, 且涵盖渤海表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  的范围。原因是河流受陆源有机物影响复杂, 且各河流陆源有机物来源差异大。而海洋表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  相对均一, 可见海洋表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  受物源影响较小, 体现了水体中有

机质的转化和微生物活动对氮同位素的影响(陈志华等, 2006)。

陈志华等(2006)在北冰洋西部的研究发现研究区尤其是深水区表层沉积物中有机质的  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\delta^{15}\text{N}$  之间具有显著的线性关系( $\delta^{15}\text{N}=1.62\delta^{13}\text{C}+43.87$ ,  $r=0.79$ ), Minoura 等(1997)对日本海沉积柱的研究也发现沉积物有机质的  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\delta^{15}\text{N}$  之间具有较为显著的线性关系( $\delta^{15}\text{N}=-1.15\delta^{13}\text{C}+32.3$ ,  $\delta=0.87$ )。本研究中表层沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\delta^{15}\text{N}$  没有明显的相关性。陈志华的研究是在人类活动影响较小的北冰洋, 尤其是在深水区线性关系明显, Minoura 认为如果这种线性关系成立, 那么线性关系越弱, 沉积物有机质受陆源的影响越大。本研究中  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\delta^{15}\text{N}$  没有明显的相关性, 也从同位素角度反映了研究区域受陆源的影响。

## 2.3 $C_{\text{org}}/N_{\text{total}}$ 比值指示沉积物中有机质的来源

不同有机质类型其  $C_{\text{org}}/N_{\text{total}}$  比值(总有机碳和总氮的碳氮元素比)也不同, 因此  $C_{\text{org}}/N_{\text{total}}$  比值也常常被用来指示沉积物中有机质的潜在物源分布(葛晨东等, 2007; Lamb *et al*, 2007; Volvoikar *et al*, 2014), 且  $C_{\text{org}}/N_{\text{total}} > 12$  代表沉积物有陆源有机质(Ku *et al*, 2007)。本研究中河流表层沉积物  $C_{\text{org}}/N_{\text{total}}$  范围是 1—37, 平均值为 17; 海洋表层沉积物  $C_{\text{org}}/N_{\text{total}}$  范围是 10—53, 平均值为 19, 见表 2。可见从  $C_{\text{org}}/N_{\text{total}}$  比值角度认为河流和海洋表层沉积物都受陆源有机质的影响。而海洋表层沉积物  $C_{\text{org}}/N_{\text{total}}$  比值较高, 可能是由于冬季调查期间风暴潮混合引起沉积物再悬浮/再沉降的表层沉积物中有机物具有较高的碳氮比。另外碳氮比的分布还受生物活动, 水团活动及黑潮等多因素影响, 因此仅用碳氮比判断水体沉积物有机物的来源是不可靠的, 必须结合其他因素综合分析(刘文臣等, 1998)。

本研究中河流表层沉积物总有机碳(TOC)与总氮(TN)有明显的线性关系( $r=0.75$ )(图 2)。在理想状态, 沉积物中总有机碳(TOC)与总氮(TN)存在良好的线性关系, 而渤海表层沉积物总有机碳(TOC)与总氮(TN)没有明显的线性关系, 可能是因为海洋表层沉积物的矿物组成存在较大差异, 特别是粘土性矿物对无机氮有较强的吸附作用, 导致 TOC 和 TN 偏离线性关系。海洋表层沉积物总有机碳(TOC)与总氮(TN)的比值都大于 5.68, 5.68 是一般海洋生物软组织的 C/N(Minoura *et al*, 1997), 这也说明海洋表层沉积物有机质来源不仅有水生有机质还有陆源有机质。另外, 沉积物的粒径是控制 TOC 和 TN 含量以及其他有机

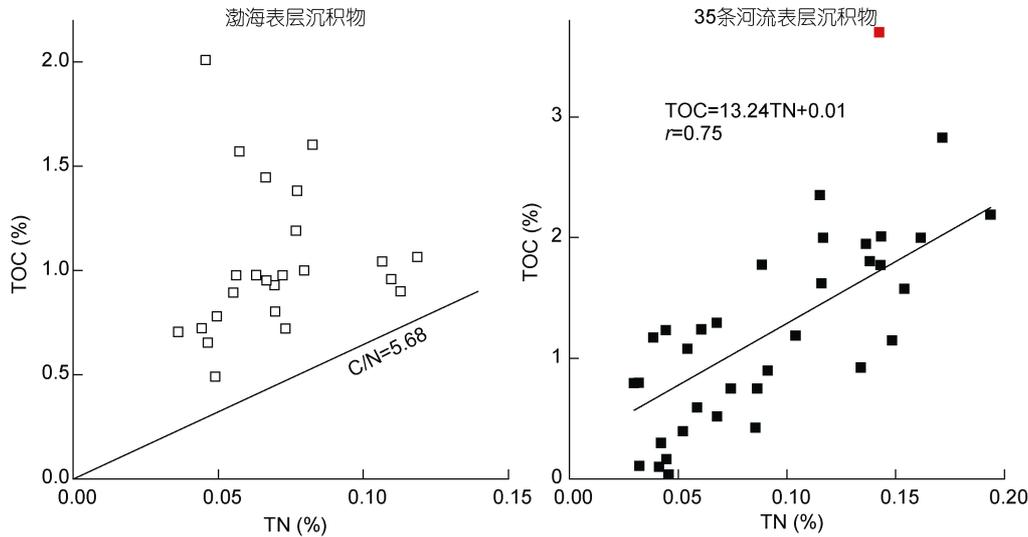


图 2 样品中 TOC 与 TN 关系。左图中实线表示海洋中一般生物软组织中的 C/N (Minoura *et al.*, 1997)

Fig. 2 Values of total nitrogen versus total organic carbon in sediment samples. The solid line in the left plot is the linear regression for C/N weight ratios in the soft tissues of average particulate debris in ocean (Minoura *et al.*, 1997)

物的重要因素, TOC 和 TN 含量与平均粒径之间呈负相关 ( $P < 0.01$ ); TOC 和 TN 含量与沉积物中的粘土、粉砂比例呈正相关 ( $P < 0.01$ ), 与砂比例呈负相关 ( $P < 0.01$ ), 与前人的研究一致 (李中乔等, 2013)。

#### 2.4 陆源有机质和水生有机质来源比例的确定

根据 Minoura 经典的二元模式 (Minoura *et al.*, 1997), 可以计算出采样站位沉积物的陆源有机质贡献比例。计算公式如下:

$$f = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{Marine}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Sediment}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{Marine}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Terrestrial}}}$$

$f$ : 陆源有机质贡献系数;

$\delta^{13}\text{C}_{\text{Marine}}$ : 水生端点有机碳  $\delta^{13}\text{C}$ , 取值  $-21\text{‰}$  (Marion, 1988);

$\delta^{13}\text{C}_{\text{Terrestrial}}$ : 陆源端点有机碳  $\delta^{13}\text{C}$ , 取值  $-27\text{‰}$  (杨杰东等, 2007);

$\delta^{13}\text{C}_{\text{Sediment}}$ : 样品有机碳  $\delta^{13}\text{C}$ 。

根据计算, 35 条河流陆源有机质的贡献比例范围为 10%—90%, 平均值为 60%; 渤海陆源贡献比例范围为 10%—50%, 平均值为 20% (图 3)。河流有机质的来源以陆源有机质为主, 水生有机质为辅。渤海有机质的来源以水生有机质为主, 陆源有机质为辅。但是渤海的情况也不容乐观, 如 K3、K1、E1 等站位受陆源影响的比例已超过受陆源影响较小的河流如王河、陡河。总体而言, 河流受陆源的影响更大, 这与前面的讨论一致。采样期为雨季, 大量的土壤有机质随地表径流汇入河流, 部分河流兼具排污河的功能, 受工

业废水、城市生活污水和农业活动影响, 使河流沉积物有机污染严重。本研究中受陆源有机质贡献最大的是宣惠河, 其次是潮白河、淄脉河、马夹河、虞河、小清河。渤海站位受陆源影响最大的是 K3、K1、E1、P1、M1, 由图 1 可以看出这些点都是距离河口岸边近的点, 可见河流对海洋有机质输入的贡献。

### 3 结论

研究从有机碳同位素、氮同位素和  $C_{\text{org}}/N_{\text{total}}$  角度证实环渤海地区渤海及入海河流海岸带地区有机质来源是陆源和水生有机质来源的混合。陆源有机质主要来源于环渤海地区现代植被腐殖质和城市工业废水和生活污水, 水生有机质主要源于水生浮游生物。河流  $\delta^{13}\text{C}$  富集较轻, 偏向陆源; 海洋  $\delta^{13}\text{C}$  富集较重, 偏向水生有机质来源。各河流沉积物的有机质来源组成有较大差异, 但是流域地理位置距离近的河流  $\delta^{13}\text{C}$  值差异不大, 可能是由于相近河流流域内的植被覆盖类型相似, 致使土壤有机质类型相似。主要受自然陆源输入 (植被和土壤有机质) 与主要受人类活动 (工业、城市生活污水和农业活动等) 影响强烈的河流的河口表层沉积物在 TOC 和有机碳  $\delta^{13}\text{C}$  角度差异明显。渤海海峡中央站位被认为具有典型的海洋表层沉积物特点, 受陆源输入影响最小。黄河口门外 P1, P2, P3 的  $\delta^{13}\text{C}$  值逐渐增大, 从稳定碳同位素角度说明黄河泥沙在东南方向上有沉积。河流表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  范围比渤海表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  范围广, 原因是河流受

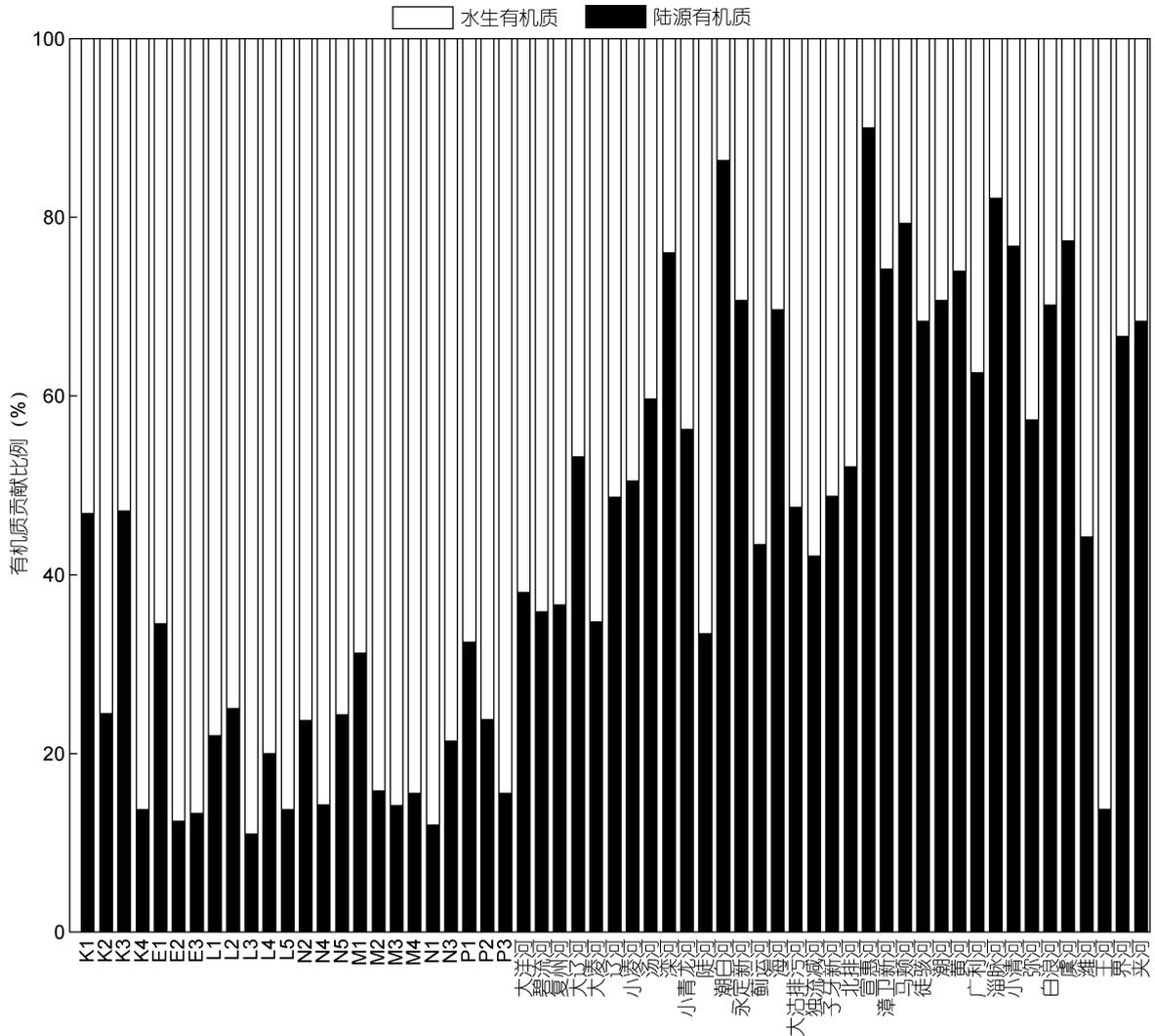


图3 环渤海地区海湾及河口表层沉积物有机质来源分配

Fig.3 Distribution of sediment organic matters of different origins in the Bohai Sea and the feeding rivers

复杂的陆源有机物影响,且各河流陆源有机物来源差异大。海洋表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  相对均一,可见海洋表层沉积物  $\delta^{15}\text{N}$  受物源影响较小,体现了水体中有机质的转化和微生物活动对氮同位素的影响。由于陆源输入的较大影响,本研究中海洋表层沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  与  $\delta^{15}\text{N}$  没有明显的相关性。根据经典的二元模式计算,35 条河流陆源有机质的贡献比例范围为 10%—90%,平均值为 60%;渤海陆源贡献比例范围为 10%—50%,平均值为 20%。河流有机质的来源以陆源有机质为主,水生有机质为辅。渤海有机质的来源以水生有机质为主,环渤海河流的陆源输入也有重要贡献。

参 考 文 献

王桂芝,高 抒,2002. 黄渤海水体交换、悬沙特征及其对渤海海峡沉积的影响. 海洋通报, 21(1): 43—48

王海瑞,2014. 东营市广利河整治途径及效益分析. 山东水利, (1): 9—10  
 王流泉,牛 俊,1982. 北排河流域治涝工程经济分析. 水力水电技术, (11): 1—7  
 王焕松,李子成,雷 坤等,2010. 近 20 年大、小凌河入海径流量和输沙量变化及其驱动力分析. 环境科学研究, 23(10): 1236—1242  
 车延路,2014. 大洋河流域水文特性分析. 资源与环境科学, (7): 264—265  
 中国科学院环境化学研究所农药组,1983. 蓟运河有机氯农药残留分布研究. 环境科学, 4(1): 12—15  
 曲平波,2009. 潍坊市白浪河环境综合治理工程环境影响评价研究. 青岛: 中国海洋大学硕士学位论文  
 刘 成,王兆印,黄文典等,2007a. 海河流域主要河口水沙污染现状分析. 水力学报, 38(8): 920—925  
 刘文臣,王 荣,李超伦,1998. 东海颗粒有机物中的碳氮比.

- 海洋与湖沼, 29(5): 467—470
- 齐维晓, 刘会娟, 曲久辉等, 2010. 天津主要纳污及入海河流中有机氯农药的污染现状及特征. 环境科学学报, 30(8): 1543—1550
- 严昌荣, 韩兴国, 陈灵芝等, 2002. 中国暖温带落叶阔叶林中某些树种的  $^{13}\text{C}$  自然丰度:  $\delta^{13}\text{C}$  值及其生态学意义. 生态学报, 22(12): 2163—2166
- 李中乔, 吴莹, 李珍等, 2013. 越南红河水下三角洲表层沉积物中有机物分布及来源分析. 海洋与湖沼, 44(3): 577—583
- 李志伟, 崔力拓, 2012. 秦皇岛主要入海河流污染及其对近岸海域影响研究. 生态环境学报, 21(7): 1285—1288
- 杨杰东, 徐士进, 2007. 同位素与全球环境变化. 北京: 地质出版社
- 吴莹, 张经, 张再峰等, 2002. 长江悬浮颗粒物中稳定碳、氮同位素的季节分布. 海洋与湖沼, 33(5): 546—552
- 冷维亮, 郭照河, 毕钦祥等, 2013. 健康淮河生态指标体系与评价方法初探. 治淮, (12): 33—34
- 张才学, 林宏升, 孙省利, 2012. 广东省典型海湾表层沉积有机质的来源和分布. 热带海洋学报, 31(6): 62—68
- 张双翼, 孙娟, 2012. 碧流河水库水质现状调查与分析. 现代农业科技, (7): 278, 285
- 陈志华, 石学法, 蔡德陵等, 2006. 北冰洋西部沉积物有机碳、氮同位素特征及其环境指示意义. 海洋学报, 28(6): 61—71
- 陈晓敏, 1997. 不信东风唤不回——小清河、支脉河治理透视. 山东农业(农村经济版), (1): 8—9
- 国家海洋局, 2013a. 海洋环境信息第8期(总第21期). [http://www.soa.gov.cn/zwgk/hyhjxx/201312/t20131230\\_28851.html](http://www.soa.gov.cn/zwgk/hyhjxx/201312/t20131230_28851.html)
- 国家海洋局, 2013b. 中国海洋环境状况公报. [http://www.soa.gov.cn/zwgk/hygb/zghyhjzlg/201403/t20140324\\_31065.html](http://www.soa.gov.cn/zwgk/hygb/zghyhjzlg/201403/t20140324_31065.html)
- 郑永飞, 陈江峰, 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社
- 孟伟, 刘征涛, 范薇, 2004. 渤海主要河口污染特征研究. 环境科学研究, 17(6): 66—69
- 郝竹青, 王卫山, 滕尚军, 2005. 山东省莱州市王河地下水库效益分析. 水利发展研究, 5(4): 44—45
- 姚志远, 2009. 徒骇河聊城市河段水环境质量评价. 山东农业大学学报(自然科学版), 40(3): 461—464
- 秦蕴珊, 李凡, 1986. 黄河入海泥沙对渤海和黄海沉积作用的影响. 海洋科学集刊, 27: 125—135
- 袁顺全, 赵焯, 李强等, 2008. 弥河流域农用地土壤重金属含量特征及其影响因素. 安徽农业科学, 36(10): 4237—4238, 4240
- 夏斌, 2007. 2005年夏季环渤海16条主要河流的污染状况及入海通量. 青岛: 中国海洋大学硕士学位论文
- 高全洲, 沈承德, 1998. 河流碳通量与陆地侵蚀研究. 地球科学进展, 13(4): 369—375
- 高全洲, 陶贞, 2003. 河流有机碳的输出通量及性质研究进展. 应用生态学报, 14(6): 1000—1002
- 崔正国, 2008. 环渤海13城市主要化学污染物排海总量控制方案研究. 青岛: 中国海洋大学博士学位论文
- 梁立章, 刘丹, 田文英, 2011. 复州河流域水资源现状分析. 东北水利水电, 29(10): 29—30
- 隋艺, 李宪峰, 赵越, 2014. 潍坊市虞河上游改造工程绿化景观规划浅析. 南方工业, 8(10): 14—16
- 葛晨东, 王颖, Pedersen T F等, 2007. 海南岛万泉河口沉积物有机碳、氮同位素的特征及其环境意义. 第四纪研究, 27(5): 845—852
- 蒋东辉, 高抒, 程鹏, 2002. 渤海海峡沉积物运输的数值模拟. 海洋与湖沼, 33(5): 553—561
- 蔡德陵, 石学法, 周卫健等, 2001. 南黄海悬浮体和沉积物的物质来源和运移: 来自碳稳定同位素组成的证据. 科学通报, 46(增刊): 16—23
- 蔡德陵, 李红燕, 2004. 稳定碳、氮同位素在河流系统研究中的应用. 海洋科学进展, 22(2): 225—232
- 蔡德陵, 蔡爱智, 1993. 黄河口区有机碳同位素地球化学研究. 中国科学(B辑), 23(10): 1105—1113
- GB17378.5-2007. 海洋监测规范第5部分: 沉积物分析
- Bianchi T S, Allison M A, Cai W J, 2014. Biogeochemical dynamics at major river-coastal interfaces: Linkages with global change. New York: Cambridge University Press
- Bird M I, Giresse P, Chivas A R, 1994. Effect of forest and savanna vegetation on the carbon-isotope composition of sediments from the Sanaga River, Cameroon. Limnology and Oceanography, 39(8): 1845—1854
- Coplen T B, Brand W A, Gehre M *et al*, 2006. New Guidelines for  $\delta^{13}\text{C}$  Measurements. Analytical Chemistry, 78(7): 2439—2441
- Ku H W, Chen Y G, Chan P S *et al*, 2007. Paleo-environmental evolution as revealed by analysis of organic carbon and nitrogen: A case of coastal Taipei Basin in Northern Taiwan. Geochemical Journal, 41(2): 111—120
- Lamb A L, Vane C H, Wilson G P *et al*, 2007. 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. Marine Geology, 244(1/4): 109—128
- Lu F Y, Liu Z Q, Ji H B, 2013. Carbon and nitrogen isotopes analysis and sources of organic matter in the upper reaches of the Chaobai river near Beijing, China. Science China Earth Sciences, 56(2): 217—227
- Marion H, Leary O, 1988. Carbon isotopes in photosynthesis. BioScience, 38(5): 328—336
- Minoura K, Hoshino K, Nakamura T *et al*, 1997. Late Pleistocene-Holocene paleoproductivity circulation in the Japan sea: sea-level control on  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  records of sediment organic material. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 135(1/4): 41—50
- Parker P L, Behrens E W, Calder J A *et al*, 1972. Stable carbon isotope ratio variations in the organic carbon from Gulf of Mexico sediments. Contributions in Marine Science, (16): 139—142
- Peterson B J, 1999. Stable isotopes as tracers of organic matter input and transfer in benthic food webs: A review. Acta

- Oecological, 20(4): 479—487
- Vaalgamaa S, Sonninen E, Korhola A *et al*, 2013. Identifying recent sources of organic matter enrichment and eutrophication trends at coastal sites using stable nitrogen and carbon isotope ratios in sediment cores. *Journal of Paleolimnology*, 50(2): 191—206
- Volvoikar S P, Nayak G N, Mazumdar A *et al*, 2014. Reconstruction of depositional environment of a tropical estuary and response of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  and TOC/TN signatures to changing environmental conditions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 139: 137—147
- Wang Y J, Liu D Y, Richard P *et al*, 2013. 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. *Marine Pollution Bulletin*, 77(1/2): 227—236
- Waser N A D, Harrison P J, Nielsen B *et al*, 1998. Nitrogen isotope fractionation during the uptake and assimilation of nitrate, nitrite, ammonium, and urea by a marine diatom. *Limnology and Oceanography*, 43(2): 215—224
- Yu F L, Zong Y Q, Lloyd J M *et al*, 2010. Bulk organic  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N as indicators for sediment sources in the Pearl river delta and estuary, southern China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 87(4): 618—630

## PROVENANCE OF ORGANIC MATTER IN ESTUARINE AND MARINE SURFACE SEDIMENTS AROUND THE BOHAI SEA

WANG Run-Mei<sup>1,2</sup>, TANG Jian-Hui<sup>1</sup>, HUANG Guo-Pei<sup>1,2</sup>, CHEN Ying-Jun<sup>1</sup>, TIAN Chong-Guo<sup>1</sup>,  
PAN Xiao-Hui<sup>1</sup>, LUO Yong-Ming<sup>1</sup>, LI Jun<sup>3</sup>, ZHANG Gan<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, CAS, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China)

**Abstract** Thirty-five samples of estuarine surface sediments were collected in major feeding rivers of the Bohai Sea in August 2013, and 24 marine surface sediments were sampled in the Bohai Sea and the north Yellow Sea in December 2013. Total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), organic carbon isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ) and nitrogen isotope ( $\delta^{15}\text{N}$ ) were investigated to trace the organic matter sources. The results show that  $\delta^{13}\text{C}$  values in the estuarine surface sediments ranged from  $-26.4\text{‰}$  to  $-21.8\text{‰}$  in average of  $-24.5\text{‰}$  and those in marine surface sediments were from  $-23.8\text{‰}$  to  $-21.7\text{‰}$  in average of  $-22.3\text{‰}$ . TOC in the estuarine surface sediments ranged 0.04%—3.70% in average of 1.24% and TOC in the marine surface sediments ranged from 0.49% to 2.01% in average of 1.03%. The values of  $\delta^{13}\text{C}$  in the estuarine surface sediments were smaller and originated mainly from continental shelf, while those in the marine surface sediments were greater and originated mainly from aquatic sources of organic matter. The range of  $\delta^{13}\text{C}$  varied largely among rivers with a 4.6‰ difference between the maximum and minimum. However, it varied very little among rivers which are geographically close. The  $\delta^{15}\text{N}$  values in the estuarine surface sediments ranged from 1.5‰ to 10.2‰ in average of 5.5‰ and those in marine surface sediments ranged from 4.4‰ to 5.6‰ in average of 5.0‰. Compared to marine surface sediments, the range of  $\delta^{15}\text{N}$  values in the estuarine surface sediments was wider, which may reflect complex origin of terrestrial organic matter. Values of  $\delta^{15}\text{N}$  in marine surface sediments were relatively uniform, indicating that the original  $\delta^{15}\text{N}$  source signature might have been lost or overprinted in biochemical alteration. The  $\delta^{13}\text{C}$ — $\delta^{15}\text{N}$  relationship implies the mixing sources of terrestrial and aquatic organic matter. Using the classic binary mode, the proportion of terrestrial organic matter ranged from 10% to 90% in average of 60% for the 35 rivers, and from 10% to 50% in average of 20% for the Bohai Sea. Organic matters in the surface sediments of 35 rivers were originated mainly from terrestrial organic matter, while those in the surface sediments of the Bohai Sea came mainly from marine planktonic microalgae. Terrestrial input originated from rivers was also an important source. To be clear, stable organic carbon and nitrogen isotopes and elemental  $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{total}}$  ratios could provide limited information on the source because the original source signature may be lost or overprinted by biochemical alteration.

**Key words** total organic carbon (TOC); total nitrogen (TN); organic carbon isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ); nitrogen isotope ( $\delta^{15}\text{N}$ ); the Bohai Sea