

河流、河口沉积物中碳同位素研究*

魏秀国^{1,2,3} 沈承德¹ 孙彦敏¹ 易惟熙¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650;

3. 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650

摘要 河流颗粒有机质(POM)提供了陆地碳循环的重要信息. 沉积物有机碳同位素指示了河口沉积环境的变化、水体悬浮物动力学状况及食物网动态变化并可用于河口的污染动态监测, ¹⁴C同位素有助于了解流域土壤侵蚀状况. 河流碳同位素模型的应用使不同端元的有机碳在河流及河口的组成、分布定量研究成为可能. 碳同位素研究还对陆地碳库中碳的周转速率的确定、流域植被和气候变化研究提供技术支持, 并为沿海地区未来的产业布局提供参考.

关键词 河流 河口 沉积物 碳同位素

碳的生物地球化学循环是当前国际研究的热点. 自从20世纪80年代开始实施国际地圈-生物圈计划(IGBP)以来, 各国日益重视诸如温室气体排放、海平面上升等全球环境变化问题. 海洋、陆地生态系统是地球上两个重要的碳库, 河流作为连接地球上两大碳库的最重要的途径, 成为全球碳循环的重要环节(图1).

不仅可以揭示表面污染物的分布以及河流输出有机质的归宿, 而且也可识别就地生成的有机质颗粒, 以及区分河口环境中沉积有机质的来源.

河流POM碳稳定同位素的早期研究, 主要集中于相对较小的河流, 这些小河物质的来源容易确认并易于取样^[2]. 后来则主要集中于流域范围大的河流, 如亚马逊河、刚果河、密西西比河等^[1,3~7]. 目前已有学者把稳定碳同位素用于河流源头地区有机碳及无机碳来源证据的研究^[8]. 河流沉积物¹⁴C同位素的研究较少, 目前可见到的有Kao等^[2]、Masiello等^[9]分别对小型河流兰阳溪和Santa Clara河, Hedges等^[10]对亚马逊河作过初步的研究. 本文尝试对河流、河口沉积物中碳同位素方面的有关研究作初浅评述.

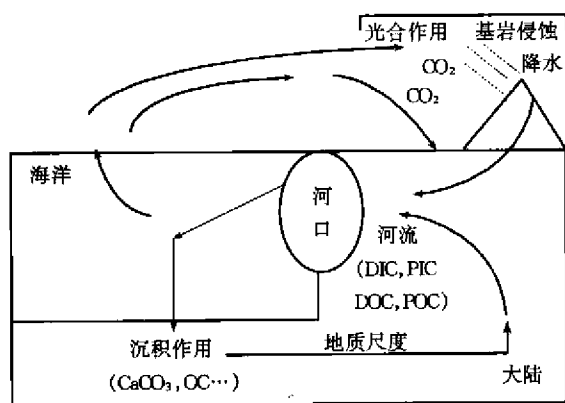


图1 河流碳循环示意图

DIC: 溶解无机碳, PIC: 颗粒无机碳,
DOC: 溶解有机碳, POC: 颗粒有机碳

河流颗粒有机质(POM)提供了陆地碳循环的重要信息以及人类活动的记录^[1]. 河口环境是陆源颗粒物有效的诱捕器, 对河口沉积物进行深入研究,

1 碳同位素与环境变化

1.1 指示河口沉积环境变化

河口沉积物碳稳定同位素的第一次系统调查由Sackett等完成^[11]. Parker等^[12]对墨西哥湾沉积物的碳同位素研究发现湾内沉积物是河流通过某种机制在最近的地质时代转移的. Mariotti等^[6]对刚果河河口外的第四纪沉积物的研究表明, 沉积物的碳同位素组成记录反映了晚第四纪的生物带波动, 结

2002-01-30 收稿, 2002-03-25 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 49973009, 39899370)和广东省自然科学基金(批准号: 010503, 20000899)资助项目

E-mail: xgwei@soil.gd.cn

果如图2所示. 从图中可看出, 有机碳含量及稳定同位素组成的研究显示出如下的变化特征: 来源于干旱生物带的泥核样品 Y, 碳含量偏高, $\delta^{13}\text{C}$ 值呈偏正的变化趋势; 而来源于暖湿生物带的泥核样品 X, Z, 碳含量偏低, 显示出更负的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化趋势. 造成这种转变的原因可能是, 暖湿生物带的 C_3 类型陆源植物有机质相对于干旱生物带 C_4 植物的增加, 并且雨量的增加导致林下土壤侵蚀加强, 进而对海洋生物生产力产生更大的影响. 根据沉积物层次结构及年龄资料可以推断: 刚果河流域在晚第四纪曾交替出现过 2 次干旱和 2 次湿润的环境变迁.

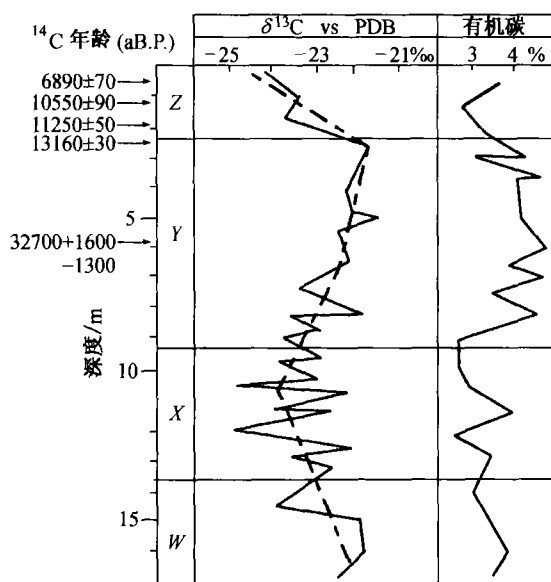


图2 刚果河口晚第四纪生物带泥核样品有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 和 ^{14}C 年龄^[6]

1.2 反映流域植被及气候变化

流域内封闭森林的变化将导致输出的 POC 的同位素组成改变, 由于总生物量中 C_3 , C_4 植物组成、上游的高纬度来源的 POC 的碳同位素组成、侵蚀率、生产力等方面的变化, 流域输出的 POC 同位素组成也将随之发生变化, 森林面积的降低将导致 POC $\delta^{13}\text{C}$ 值的增加, 反之亦然. 借助来源于陆地或海岸沉积物 POC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录, 森林和非森林区域输出的 POC $\delta^{13}\text{C}$ 值之间的差异足以说明植被以及流域气候的变化. 在森林砍伐区域, POC 同位素组成显示, 河流粗粒 ($\varphi > 63 \mu\text{m}$) POC 的同位素组成反映了流域内数年至十几年之间的植被变化, 而细粒 ($\varphi < 63 \mu\text{m}$) POC $\delta^{13}\text{C}$ 值则可能反映更长时间尺度的植被变化^[5]. 河流 POC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要依赖于

陆地植被, 大河流域内植被变化的长期记录可以从河口或海岸沉积物总有机碳同位素分析中获得^[1,6].

大河碳循环的研究还需要对沿河向下主要碳的种类、含量、通量进行精确测定^[4], 这些测量值为河流碳平衡研究提供了支流碳输入对主河道碳通量影响的资料. POC 同位素组成可以作为河流中不同来源的有机质的重要的示踪剂^[1], 这种示踪剂对包含地质、气候带多样性, 并且含大型泛滥性平原的边界河流特别有用^[4].

2 河流、河口碳同位素在水体研究中的应用

2.1 河口悬浮物向外传输距离及水力学动态

关于河流悬浮物向海洋输送的距离, Cai 等^[13]在对亚马逊河及河口的同位素地球化学研究中定量计算了颗粒有机质在河口不同方向上向大西洋输送的距离, 并受到国际学术界的重视. 随后蔡德陵^[14]对河水 POC 的向海扩散模式、上下水层之间的涡动扩散、洋流模式都作了详细的论述. 悬浮物质的颗粒大小依赖于水文动态状况, 不同的颗粒未必有相同的化学和同位素组成, 因此, 对不同粒径或密度的颗粒的分析, 可用于评估不同的有机成分对悬浮物质的贡献^[15].

2.2 河口陆源及海洋有机碳的沉积速率

用稳定碳同位素监测河口海湾的有机质沉积速率研究相对较少, Mishima 等^[16]首先估算湾内总有机碳 (TOC) 的通量, 再根据陆源和海洋来源的有机质所占的比例, 采用总有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值以及二元混合模型测算了大阪湾不同来源的有机碳沉积速率. 由于大阪湾内有机质的沉积速率在不同区域差别很大, 并且其沉积过程受到海流输送的悬浮物的影响, Mishima 等^[16]把大阪湾分为多个不同的区域, 并分别计算每个区域不同站位的沉积速率, 然后再综合测算区域平均沉积速率. Montani 等^[17]依据 TOC 分解速率与叶褐素之间的相关关系相同的假设, 提出了陆源有机碳沉积的估计方法. 但由于叶褐素沉积速率高出整个湾内 TOC 的沉积速率, 这种估算方法结果可能偏高, 因此 Mishima 计算的沉积速率比 Montani 等的结果可能更接近真实值.

2.3 食物网动态变化

稳定碳同位素还用于监测河口、湖泊等水体中的食物网动态变化研究. 典型的陆源 (外源) POM 是土壤有机质及落叶碎屑. 河流来源 (内源) 的有机

质主要是浮游植物、藻类及大型水生植物(大型维管束植物)。一般而言,大河颗粒有机质碳同位素研究主要用于描述河口食物网的结构、来源、重要组成^[3]及河口地区有机质的来源和组成。关于水体中食物网的结构,已有学者应用稳定碳同位素对其进行示踪研究^[18,19]。如Yoshii^[20]成功地解释了贝加尔湖湖底生物有机体的营养结构、生物地球化学和生态学结构,湖泊底部的有机体——湖底植物以及浮游植物可以用 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显地区分开来。较浅湖底区域的食物网较为复杂,而较深湖底区域的食物网则显示出较简单的捕食者与猎物之间的关系。随着水深的增加,出现 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低的趋势。河口地区不同性质的水体交换强烈,营养物质丰富,食物网结构复杂,应用稳定碳同位素方法可以清晰地显示出水体中各种生物有机体在食物链以及营养结构中所处的位置。

2.4 河流及河口地区的污染及有机质来源

人类污染物可被悬浮沉积物颗粒吸附,或者成为非潮流环流的一部分,或者沉积于河口的河床上。因为悬浮沉积物的有机成分可能成为取食的有机生物体的潜在食物来源,与陆源POC有联系的污染物也可能进入河口的食物网中,因而提供颗粒指示物——估计人类污染物的潜在输入^[21]。

河口陆源有机质研究对河流水质管理是非常重要的。因为陆源有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与海洋浮游植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差别很大,这种 $\delta^{13}\text{C}$ 来源的差异使得分析海区的有机质运动成为可能^[22]。

在河口及海湾,由于藻类造成的污染比从陆地有机质排入半封闭海域造成的有机污染更严重。因此对从河流输入的以及浮游植物产生的有机质的分析,对于了解近岸污染是很重要的。

2.5 ^{14}C 与河流悬浮物

河流悬浮物中颗粒有机质 ^{14}C 含量分析有助于了解河水颗粒物来源及流域侵蚀状况^[2]。很老的 ^{14}C 表观年龄表明流域中的绝大部分POC来源于基岩的干酪根,而不是土壤有机碳,因为土壤有机碳的全球平均年龄为850 a^[23],输送到河流中的土壤有机碳在河流中的平均停留时间更短,甚至不超过100 a^[24]。河流中悬浮颗粒有机质的 ^{14}C 含量不但显示出母碳库的周转时间,而且 ^{14}C 的差异也反映了流域土壤滞留程度^[14]。

对大河研究显示,DOC和POC的归宿可通过

悬浮-溶解碳在河流-海洋边缘的相互转变而交织在一起^[25],河口和海洋的与矿物质相联系的碳的吸附与解吸受到与颗粒相联系的矿物学、有机质的分解历史以及大河生物特征的影响。

小型河流,由于河水的停留时间非常短,河流内的生物过程不可能改变河流输送的碳同位素特征值。河流碳库的同位素特征值可能反映了它们的来源:侵蚀土壤、再悬浮沉积物以及流域基岩成分等。小型河流由于缺失河流-河口过程以及强的自然侵蚀,很有可能导致其流域系统与大河流域系统碳库的年龄差异。

3 河流碳稳定同位素循环模型

3.1 二元模型

河流和海洋来源的沉积物的有机质对有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值都有重要贡献,采用端元混合模型^[26],描述海洋颗粒物分布(F_m)的计算公式如下

$$F_m = 100(\delta^{13}\text{C}_r - \delta^{13}\text{C}_x) / (\delta^{13}\text{C}_r - \delta^{13}\text{C}_m),$$

陆源颗粒物含量则为 $F_t = 1 - F_m$,其中 $\delta^{13}\text{C}_r$ 为河流端元值; $\delta^{13}\text{C}_m$ 为海洋端元值; $\delta^{13}\text{C}_x$ 为颗粒有机质样品和沉积样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。据此模型计算出海洋、陆源颗粒有机质以及沉积物在河口有机碳中含量分布。除了受河流季节变化影响之外,本方法还可揭示混合过程的强度。

另一种二元混合模型可用于河口悬浮或二次悬浮沉积物与降解有机质的混合,这种沉积物与内源物的混合可以通过混合曲线理论的应用加以数量化,即

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{样品}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{内源}} + \text{常数} / C_C,$$

其中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{样品}}$, C_C 是同位素比值和样品的碳量, $\delta^{13}\text{C}_{\text{内源}}$ 是新形成有机质的同位素值。这种混合曲线是基于总碳及同位素已达到平衡,端元同位素值通过 $\delta^{13}\text{C}$, $1/C_C$ 回归获得。

在端元模型中,假定每个端元的同位素组成在足够长的时间内恒定,且不受端元组织分解的影响^[21]。然而,自然环境中生物地球化学反应是复杂的,因为各类反应和过程均可能导致同位素的分馏,例如光合作用、生物合成、催化反应,以及在呼吸、分解、重新矿化过程中碳同位素组成均可发生变化^[27,28]。应用二元模型可以较好地解决河口环

境中有两种不同来源的有机碳的组成问题。

3.2 多元混合模型

多元混合模型有 Quay 模型^[4]、Richey 模型^[29]等。Quay 模型为河流主干流不同来源的 POC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 预测模型, 该模型可以确定由支流或由泛滥平原等单一或共同输入时, 下游河流的 ^{13}C 通量, 计算公式为

$$\delta^{13}\text{C}_b = (Q_a C_a \delta^{13}\text{C}_a + Q_t C_t \delta^{13}\text{C}_t + Q_f C_f \delta^{13}\text{C}_f) / (Q_a C_a + Q_t C_t + Q_f C_f),$$

其中 $\delta^{13}\text{C}$ 是 POC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(‰), Q 是径流量 (m^3/s), C 是 POC 的含量 (mol/L), 下标 b 是下游观测点, 下标 a 是上游观测点, t 是所观测支流的总数, f 是泛滥平原。借助通量平衡公式对下游点 b 的 POC 的预测值与观测值作比较, 即

$$C_b = (Q_a C_a + Q_t C_t + Q_f C_f) / (Q_a + Q_t + Q_f).$$

Quay 等^[4]将多元模型应用于亚马逊河的研究, 实测资料的验证表明, 在水位下降期间的预测值低于测量值, 在水位上升期间, 有两次预测值与测量值相同, 另外两次则预测值超过实际测定值。Richey 等^[29]的模型主要用于计算主河道各类碳通量, 对亚马逊河模拟结果与 Quay 模型方法吻合。多元模型主要用于多支流输入的大河流域, 它解决了不同端元的碳输入后, 碳同位素组成的分布问题, 对于进一步了解混合过程中 POC 可能的损失机制以及河道中输入的不稳定有机碳的来源有重要的意义。

4 河流、河口碳同位素研究展望

4.1 扩大河流系统的观测研究

在河流研究中, 只有较少的河流进行过颗粒有机质碳同位素的系统调查^[3], 其中以亚马逊河的调查较为全面, 包括河流悬浮及沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值及 ^{14}C 含量、溶解碳(DOC, DIC)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值研究。亚马逊河流域碳循环对温室气体通量和气候变化、陆地碳储量、河流碳通量对海洋及全球生物多样性的影响都有人作过一定的研究^[5], 其中流域土壤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值依赖于植被的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。森林植被下土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随深度增加而增大; 草类覆盖区土壤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 由于土壤深层 C_3 种类碳的输入, 在表层

先增加, 达到一定深度则降低。草地和林地的混合土壤表面有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 由于 C_3 , C_4 比率的不同, $\delta^{13}\text{C}$ 值展现出较宽的范围。

其他大河流域, 在以前的研究中, 对植被类型、气候, 河流大小及植被覆盖的变化、陆源物质在水环境中的分布研究相应不足。我国河流的碳循环研究, 仅有蔡德陵^[14]、Tan^[30]等分别对长江、黄河的碳的来源、通量、向海传输距离等, 高全洲^[31]对珠江的两个主要干流西江、北江的碳通量作过初步的研究, 而土壤侵蚀、流域植被状况对河流碳循环的影响均无报道。珠江作为亚热带地区的大型河流, 相关的研究非常有限, 为全面认识亚热带地区在全球变化以及河流在碳源、汇传递中的作用, 有必要对珠江等亚热带河流水体中的沉积物、溶解碳的同位素等进行全面系统的研究。

4.2 加强河流、河口碳同位素动力学及年代学研究

尽管碳同位素已被用于河流、湖泊、海洋等的碳循环研究, 但大多数河流碳的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值的测定被用于区分河口中陆地和河口有机碳的来源与归宿^[32], 而对于大河流域颗粒有机质来源研究较少; 并且对河流的研究, 以底部沉积环境中的颗粒有机质居多, 而悬浮颗粒物的稳定同位素研究较少。沉积物有机分子同位素对于流域植被变化有重要的指示意义, 加强河流悬浮物有机分子同位素研究还可用于区分陆生及水生来源的有机质。 ^{14}C 同位素作为测年工具, 在陆地碳循环中得到广泛的应用, 并取得了一系列成果; 而在河流碳循环研究中则很少应用, 加强河流悬浮颗粒物碳同位素年代学研究, 对河流碳循环研究的深入则有重要的现实意义。

5 结语

河流有机质被视为流域过程的积累器, 又作为大陆边缘沉积物有机质来源信息的地质记录。研究河流有机质的来源、形式及归宿已成为破译其携带的生物地球化学信息的重要手段。

河口是河流与海洋重要的缓冲器。河流及河口的有机碳同位素分析可以用于监测河流污染、流域土壤侵蚀、土壤碳库碳的周转、植被动态变化过程等, 并可以进一步推断全球气候变化所产生的影响, 为农业、林业、水利等提供理论依据和技术支持。

河流及河口区域的碳同位素研究可以为流域植

被及气候变化、河口的历史沉积记录提供定量的数据,重现黄河、珠江等我国主要河流的古河道尾闾演变、海侵及海退历史、泥沙沉积和三角洲前进速度,可为今后沿海地区经济发展、产业布局提供参考。

参 考 文 献

- 1 Hedges J I, et al. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnol Oceanogr*, 1986, 31: 717
- 2 Kao S J, et al. Particulate organic carbon export from a subtropical mountainous river in Taiwan. *Limnol Oceanogr*, 1996, 41: 1749
- 3 Kendall C, et al. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrol Process*, 2001, 15: 1301
- 4 Quay P D, et al. Carbon cycling in the Amazon River: Implications from the ¹³C composition of particulate and dissolved carbon. *Limnol Oceanogr*, 1992, 37: 857
- 5 Bird M I, et al. Carbon isotope indicators of catchment vegetation in the Brazilian Amazon. *Global Biogeochem Cycles*, 1992, 6: 293
- 6 Mariotti A, et al. Carbon isotope composition and geochemistry of particulate organic matter in the Congo River (central Africa): Application to the study of Quaternary sediments off the mouth of the river. *Chem Geol*, 1991, 86: 345
- 7 Onstad G D, et al. Sources of particulate organic matter in rivers from the continental USA: Lignin phenol and stable carbon isotope compositions. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 3539
- 8 Palmer S M, et al. Source of organic and inorganic carbon in a head-water stream: Evidence from carbon isotope studies. *Biogeochemistry*, 2001, 52: 321
- 9 Masiello C A, et al. Carbon isotope geochemistry of the Santa Clara River. *Global Biogeochem Cycles*, 2001, 15: 407
- 10 Hedges J I, et al. Organic carbon-14 in the Amazon River system. *Science*, 1986, 231: 1129
- 11 Sackett W M, The depositional history and isotopic organic carbon composition of marine sediments. *Mar Geol*, 1964, 2: 173
- 12 Parker P L, et al. Stable carbon isotope ratio variations in the organic carbon from Gulf of Mexico sediments. *Contrib Mar Sci Univ Texas*, 1992, 16: 139
- 13 Cai D L, et al. Sources and transport of particulate organic carbon in the Amazon River and Estuary. *Estuarine Coastal Shelf Sci*, 1988, 26: 1
- 14 蔡德陵, 等. 黄河口区有机碳同位素地球化学研究. *中国科学*, B辑, 1993, 23: 1105
- 15 Middelburg J. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. *Mar Chem*, 1998, 60: 217
- 16 Mishima Y, et al. Deposition rates of terrestrial and marine organic carbon in the Osaka Bay, Seto Inland Sea, Japan, determined using carbon and nitrogen stable isotope ratios in the sediment. *Journal of oceanography*, 1999, 55: 1
- 17 Montani S Y, et al. Distribution of organic carbon, organic nitrogen, total phosphorus and pheo-pigments in surface sediment from Osaka Bay, the Seto Inland Sea, Japan. *Technical Bulletin of Faculty of Agriculture, Kagawa University*, 1991a, 43: 77
- 18 Finlay J C. Stable-carbon-isotope ratios of river biota: Implications for energy flow in lotic food webs. *Ecology*, 2001, 82: 1052
- 19 Jonathan G. Stable isotope analysis of the organs of zooplankton carbon in lakes of differing trophic state. *Oecologia*, 2000, 123: 232
- 20 Yoshii K. Stable isotope analyses of benthic organisms in Lake Baikal. *Hydrobiologia*, 1999, 411: 145
- 21 Eddins Nikolova S G. Calculation of terrestrial inputs to particulate organic carbon in an anthropogenically impacted estuary in the southeastern United States. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, 127: 227
- 22 Schelske C L, et al. Using carbon isotope of bulk sedimentary organic matter to reconstruct the history of nutrient loading eutrophication in Lake Erie. *Limnol Oceanogr*, 1995, 40: 918
- 23 Harrision K, et al. A strategy for estimating the impact of CO₂ fertilization on soil carbon storage. *Global Biogeochem, Cycles*, 1993, 7: 69
- 24 Meybeck M, et al. C, N, S, and P in rivers: From sources to global inputs. In: Wallast R, et al, eds. *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*. Beijing: Springer, 1993. 163
- 25 Keil R G, et al. Loss of organic matter from riverine particles in deltas. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 1507
- 26 Mulholland P J, et al. Marine origin of Savannah River estuary sediments: Evidence from radioactive and stable isotope tracers. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci*, 1992, 34: 95
- 27 Ostrom N E, et al. Seasonal variation in the stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry of coastal cold ocean environment. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 2929
- 28 Hellings L, et al. Origin and fate of organic carbon in the freshwater part of the Scheldt Estuary as traced by stable carbon isotope composition. *Biogeochemistry*, 1999, 47: 167
- 29 Richey J E, et al. Biogeochemistry of carbon in the Amazon River. *Limnol Oceanogr*, 1990, 35: 352
- 30 Tan F C, et al. Carbon isotope geochemistry of the Changjiang Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci*, 1991, 32: 395
- 31 高全洲, 等. 珠口马口站, 河口站断面水体有机碳含量的季节变化. *地球化学*, 1999, 28: 273
- 32 Goni M A, et al. Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the Gulf of Mexico. *Nature*, 1997, 389: 275