doi:10.3969/j.issn.1003-2029.2020.01.009

应用有机碳同位素技术研究湛江湾生态环境的变化过程

曹瀚升[1,2], 张振鹏[1], 贺文同[3], 黄 鑫[1,2], 蒲晓强[1,2]

(1. 广东海洋大学 海洋与气象学院, 广东 湛江 524088; 2. 广东省近海海洋变化与灾害预警重点实验室, 广东 湛江 524088; 3. 吉林大学 建设工程学院, 吉林 长春 130061)

摘 要: 随着工业化进程的加快, 湛江湾的生态环境承载力受到了极大的考验。为了解湛江湾生态环境的变化过程, 文中利用湛江湾表层柱状沉积物样品中总有机碳含量(TOC)及其稳定同位素、总氮含量(TN)和 C/N 值的测定, 结合端元混合模型, 分析了湛江湾沉积物中有机质的来源, 探讨了沉积物有机碳同位素的主要影响因素。结果表明, 湛江湾沉积物中有机质主要来源为自生藻类, 同时也受一定程度陆源输入的影响。沉积序列的元素地球化学参数表明, 沉积物 $\delta^{13}C$ 值呈现短暂的负偏随后长期正偏的趋势。底部的负偏可能与大气 CO_2 浓度增加有关, 随后 $\delta^{13}C$ 主体正偏的趋势主要受控于气候转暖、生产力增加以及富营养化程度增加的共同影响, 暗示了人类活动对湛江湾的生态环境的影响逐渐加剧。其中, 人类活动相关的工业、农业有机污染物排放可能是不断加剧海水富营养化的主要原因。

关键词: 有机质来源; 碳氮比值; 碳同位素; 富营养化

中图分类号: P736.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-2029(2020)01-0057-07

有机质是海洋生态系统物质循环的关键组分, 也是维持整个生态系统的基础, 有关有机质的源、汇问题对进一步剖析海水生态系统和生物地球化学过程是至关重要的。海湾环境是一个非常复杂的水文系统, 沉积物物源不仅包括陆源的输入, 并且存在大量的内源物质供给。沉积有机质中有机碳同位素组成及其变化记录了不同时期有机碳埋藏的变化, 也是风化速率、有机质来源以及生态环境变化的重要记录, 因此可以作为研究有机质来源和水体营养化程度的关键参数[1]。目前, 有关湛江湾流域的研究主要包括水动力动力条件、营养盐状况以及重金属污染等方面, 并且大多是通过以表层沉积物为研究对象的平面探讨, 很少通过柱状样品进行不同沉积时期的高分辨率分析。张才学等[2]曾对湛江湾表层沉积物利用有机碳同位素进行有机质来源判断, 同样采取的平面布控手段, 缺乏有机碳同位素在纵向上的连续记录。因此, 本研究主要通过研究湛江湾柱状沉积物的总有机碳(TOC)、总氮(TN)含量、稳定同位素组成($\delta^{13}C$)以及营养盐的相关参数, 分析沉积物中有机质的来源及其相对贡献比例, 并对沉积物 $\delta^{13}C$ 值的主要控制因素进行分析, 为湾内沉积进程中的生态环境变化和生态保护提供一定参考意义。

1 湛江湾概况

湛江湾位于我国广东省雷州半岛的东北部, 是我国西南和华南的主要出海通道, 也是距离东盟距离最短的港口(图 1)。湛江湾地处南亚热带地区, 雨

收稿日期: 2019-09-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41903067); 广东省教育厅创新强校资助项目(230419079); 广东海洋大学创新强校资助项目(GDOU2016050260); 广东海洋大学海洋科学研究团队项目(002026002004)

作者简介: 曹瀚升(1988-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为同位素地球化学。 E-mail: chsheng72@163.com

量充沛,水产资源丰富,可供 13 万吨巨轮出入,是一个天然良港[2]。湛江湾东西两岸连接雷州半岛,南部有东海岛、南三岛、特呈岛、硇洲岛及东头山岛包围,湾北有遂溪河流和细流汇交。湛江湾潮流属于不规则半日潮,为往复流,纳潮面积约 270 km^2,平均纳潮量约 5 亿 m^3,遂溪等河流汇入的径流量远远小于港湾的纳潮量,因此湛江湾的水动力主要以潮流为主。同时,湛江湾由于其周边岛屿众多加之大坝的建设,导致湛江湾流域水动力条件整体较差,并且回淤较少[3-5]。随着湛江湾两岸经济建设的大力发展,港口、码头建设规模不断扩大,围海工程也越来越多。同时,大量化工企业进入湛江,使得湛江的城市发展不断加速,但不合理的工业污水、农业污水以及生活垃圾也大量汇入,对湛江湾的生态环境产生难以估量的影响。



图 1 湛江湾地理位置图及采样点

2 材料与方法

本次样品采集于 2017 年 11 月的湛江湾采样航次,采样站位的地理坐标为(21.091 995° N,110.347 8° E)(图 1)。采样当日温度为 19.1 ℃,样品 pH 值为 6.23,氧化还原电位为-194.69。样品采集后立即使用聚乙烯自封袋保存,将样品放置实验室,低温冷藏,此后用真空冷冻干燥机将样品真空冷冻干燥。取 10 g 干燥后的样品用玛瑙研钵研磨至 200 目尼龙筛,并用 3M HCl 进行酸化处理除去碳酸盐,用超纯水清洗残余物直到 pH 达到中性。残余物在烘干箱中烘干 24 h 并计算碳酸盐含量,随后准确称量并放入小锡纸杯中。

碳、氮元素丰度和有机碳同位素测试在吉林大学油页岩实验中心完成,其中有机碳和总氮含量通过元素分析仪测定。有机碳同位素利用 Elementar Isoprime 同位素质谱仪通过燃烧法测得。将包含有氧化铬和镀银的钴/氧化钴的反应柱加热到 1 040 ℃,样品在该温度下流入装有纯净还原铜丝的还原柱内用于 NO_2 和 N_2O 的定量还原和 O_2 吸收。CO_2 通过 3 m 不锈钢的 GC 柱子加热到 60 ℃与其他气体分离,随后 CO_2 参考气体的等时脉冲(99.9%纯净空气,~6 nA)导入同位素质谱仪中。碳同位素比值是通过 m/z45 和 m/z44 的离子流强度比计算的。同位素比值用 δ 符号表示,并根据 VPDB(Vienna Pee Dee Belemnite)标准比值计算。VPDB 为产于美国南卡罗来纳州的美国箭石,这种箭石比几乎所有其他自然碳物质具有更高的 $^{13}C/^{12}C$。为了便于表达,将其 $\delta^{13}C$ 赋为 0 值。碳同位素表达公式如式(1)所示。

$$\delta^{13}C(‰)=(R_{sample}/R_{standard}-1)\times 1000 \quad (1)$$

式中:R_{sample} 指样品的碳同位素比值;$R_{standard}$ 指标样的碳同位素比值。每 10 个样品需要 2 个尿素标准样品校正,误差分析小于 0.1‰。

微量元素丰度测试在吉林大学油页岩实验中心完成,实验采用 Thermo Scientific ELEMENT 型号高分辨率 ICP-MS 仪器进行测试,方法执行微量元素测试国家标准《硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分:44 个元素量测定》(GB/T 14506.30-2010)。平行样品分析用于检测微量元素测试值的准确度,结果显示相对偏差小于 2%,表明了结果的可靠性。

3 沉积物地球化学特征

此次共测试沉积物样品 21 件,结果见表 1。

湛江湾沉积物的碳酸盐含量在 8.57% ~ 22.02%之间,平均值为 14.36%。TOC 含量在 0.1%~1.43%之间,平均值为 1.05%。TN 含量明显低于 TOC 含量,在 0.02%~0.2%之间,平均值为 0.10%。如图 2 所示,碳酸盐含量、TOC 含量以及 TN 含量均具有由深到浅升高的特点。此外,C/N 比值在 7.15~15.5 之间,平均值为 10.42。湛江湾沉积物的 $\delta^{13}C$ 值为-23.10‰~-20.73‰,平均值为-22.18‰,总体上呈现先变小而后增大的趋势(图 2)。

4 讨 论

4.1 沉积物有机质来源

TOC 含量随深度变化特征与 TN 含量垂向特征相似。利用 SPSS Statistics 软件,采用 Pearson 相关

表 1　湛江湾沉积物碳、氮含量及有机碳同位素特征

深度/cm	样品号	碳酸盐/%	TOC/%	TN/%	$\delta^{13}C$/‰	C/N
1	ZJW-1	22.02	1.43	0.20	-21.22	7.15
3	ZJW-3	20.01	1.17	0.14	-21.98	8.36
7	ZJW-7	15.71	1.31	0.14	-22.07	9.36
9	ZJW-9	16.88	1.28	0.14	-22.14	9.14
11	ZJW-11	14.91	1.26	0.14	-22.26	9.00
13	ZJW-13	13.41	0.90	0.10	-22.59	9.00
15	ZJW-15	14.48	1.19	0.14	-22.67	8.50
17	ZJW-17	12.35	1.17	0.13	-22.51	9.00
19	ZJW-19	21.62	1.02	0.12	-22.30	8.50
21	ZJW-21	12.77	1.10	0.12	-22.50	9.17
23	ZJW-23	13.02	1.22	0.15	-22.14	8.13
25	ZJW-25	12.25	1.40	0.11	-22.18	12.73
27	ZJW-27	13.42	1.26	0.12	-22.19	10.50
29	ZJW-29	13.90	1.32	0.11	-22.31	12.00
30	ZJW-30	12.70	0.96	0.07	-22.55	13.71
31	ZJW-31	12.45	0.89	0.07	-23.11	12.71
33	ZJW-33	12.48	0.95	0.07	-23.07	13.57
35	ZJW-35	12.98	0.88	0.08	-22.00	11.00
37	ZJW-37	13.96	0.76	0.06	-20.73	12.67
39	ZJW-39	11.64	0.31	0.02	-21.99	15.50
41	ZJW-41	8.57	0.10	0.01	-21.49	10.00

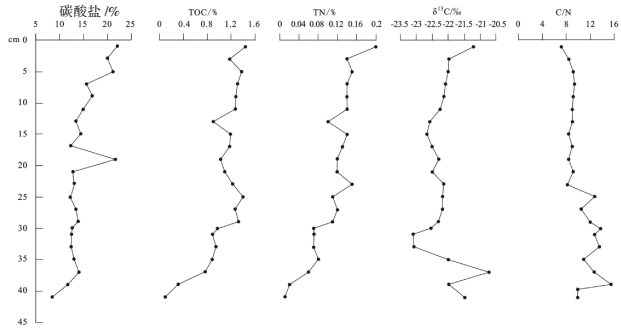


图 2　湛江湾沉积物碳酸盐含量(%)、TOC(%)、TN(%)、$\delta^{13}C$(/‰)与 C/N 的垂向分布特征

方法进行相关性分析(表 2),结果显示,TOC 含量与 TN 含量具有明显的正相关性，表明 TOC 与 TN 具有相似的物质来源。

表 2　湛江湾沉积物 TOC 和 TN 之间的 Pearson 相关性分析

	TOC	TN
TOC Pearson 相关性	1	0.712
TN Pearson 相关性	0.712	1

海湾沉积物一般存在两种来源,第一种是沿岸流域内河流带入的陆源生物,第二种是内源的水生植物,包括浮游生物、挺水植物、沉水植物以及藻类等。C/N 常被用来作为判别有机质来源的重要指标,也可以间接判断有机质来源的生物种类[6-9]。陆源植物根据其生理习性可以分为 C3、C4 和中间类型 CAM 3 种类型[10]。如果光合作用的最初产物是四碳二羟酸,对应 C4 植物;如果最初产物是三磷酸甘油酯,则对应 C3 植物。通常认为陆源有机质的 C/N 比值大于 12[11]。在内源水生生物方面,一般认为典型的海洋物质的 C/N 比值小于 8。当 C/N 比值大于 8 时,通常认为沉积物中有机质为海陆混合影响,C/N 的比值越大,其受陆源影响越多[12]。水生植物中,浮游植物的 C/N 一般在 7.7~10.1 之间[13],藻类的 C/N 值一般在 5~14 之间[6]。大多数细菌等微生物的 C/N 在 2.6~4.3 之间。湛江湾沉积物 C/N 在 7.15~15.5 之间,平均值为 10.42,总体上介于陆源和海源之间,表明沉积物具有海陆混源的特点,可能含有一定的藻类和浮游植物,以及少数陆源有机质。

由于不同来源有机质的 $\delta^{13}C$ 值存在着较大的差异,$\delta^{13}C$ 常被用来示踪有机质来源[6-9],相较于 C/N 易在迁移过程被生物化学作用破坏,$\delta^{13}C$ 具有更好的稳定性[14]。不同光合作用途径的植物(C3、C4 和 CAM)由于固碳方式的不同导致不同的分馏效应。C3 和 C4 植物的光合作用强度较为接近,但在高温和强光照情况,C4 植物的光合作用强度会明显增高,而 C3 植物由于气孔闭合,导致细胞间的 CO_2 减少,进而抑制其光合作用。而 CAM 植物则可适应极为干旱的强光照环境。因此,C3 植物的生存环境一般温度较低，光照较弱，其 $\delta^{13}C$ 值较低，一般在-31‰~-22‰之间,平均值为~27‰。而玉米和甘蔗等 C4 植物相比于 C3 植物,适应与更高的温度和光照强度,其 $\delta^{13}C$ 值较高,为-17‰~-19‰[13-16]。而内源植物相比陆源植物,其 $\delta^{13}C$ 值分布范围更广。沉水植物可以直接利用水介质中的 HCO_3^- 中的 C 并保存于体内，因此具有较重的 $\delta^{13}C$ 值，变化范围在-12‰~-20‰之间,平均值为~15‰[17]。浮游植物通常会利用大气 CO_2，因此具有较轻的 $\delta^{13}C$ 值,一般在-42‰~-24‰之间。海洋藻类植物的 $\delta^{13}C$ 值低于沉水植物,一般在-24‰~-12‰之间[6,17],而挺水植物一般在-24‰~-30‰之间 [17]。湛江湾表层沉积物的 $\delta^{13}C$ 值为 -23.10‰ ~ -20.72‰,平均值为-22.18‰。根据不同类型陆源植物和内源植物的分馏效应,并结合 C/N 值分布范围,综合认为湛江湾沉积物主要来藻类,部分来自陆生 C3 植物。

4.2 有机质来源贡献比例分析

本文利用端元混合模型[18]计算研究区域沉积物中的陆源和海源有机质的相对贡献比例，计算公式如式(2)所示。

$$f=\frac{\delta^{13}C_{Marine}-\delta^{13}C_{Terristrial}}{\delta^{13}C_{Marine}-\delta^{13}C_{Sediment}} \quad (2)$$

式中：f 为陆源有机质贡献系数；$\delta^{13}C_{Marine}$ 为水生端点有机碳 $\delta^{13}C$；$\delta^{13}C_{Sediment}$ 为陆源端点有机碳 $\delta^{13}C$；$\delta^{13}C_{Terristrial}$ 为样品有机碳 $\delta^{13}C$。

海源总有机碳 TOC_{Marine} 的计算公式为：

$$TOC_{Marine}=TOC\times f' \quad (3)$$

式中：f' 为海源有机质贡献系数，$f'=1-f$。

本文选取 $\delta^{13}C_{Marine}$ 值为–20‰，$\delta^{13}C_{Sediment}$ 值为–27‰[9]计算。通过计算得出各点位的陆海源有机质贡献值及海源总有机碳含量，湛江湾表层沉积物中陆源有机质比例为 10.4%~44.4%，平均值为 31.2%；海源有机质比例为 55.6%~89.6%，平均值为 68.8%。TOC_{Marine} 平均含量为 72.4%。通过数据可以得出，湛江湾有机质来源主要为以海源贡献为主的海陆混源。与其他海湾相对比，处于较为开放环境的莱州湾表层沉积物中陆源比例平均为 43%左右，明显高于湛江湾，而相对封闭的龙口湾沉积物陆源比例则在 28%左右[13]，湛江湾介于两者之间。湛江湾的 TOC 含量与莱州湾[13](TOC 含量为 0.40%~0.47%)相比，同样明显偏高。湛江湾高海源比例和高 TOC 含量均与其地理环境密不可分。湛江湾海域岸线曲折复杂，在东海岛东侧湾口最窄处仅有 1.9 km，是一个典型的口小腹大的半封闭海湾，使得湛江湾水质具有较差的与外界交换能力和自净化能力，这样会使湛江湾湾内物质的沉积容易滞留。而湾内流速较慢有利于细粒沉积物沉积，一般认为沉积物颗粒越细，越有利于吸附有机质，而研究区表层沉积物粒径较细，主要为粘土，易于吸附有机质，这也是湛江湾沉积物中 TOC 含量较高的原因之一。

4.3 沉积物 $\delta^{13}C$ 值对生态环境的指示意义

根据 $\delta^{13}C$ 在垂向上的变化曲线特征，可将湛江湾柱状沉积物分为两个阶段。阶段Ⅰ为 41~5 cm，该阶段 $\delta^{13}C$ 值呈现一个短暂的负偏，变化为–23.11‰~–20.73‰，此时 TOC，TN 含量均呈现正偏。阶段Ⅱ为 35~0 cm，该阶段 $\delta^{13}C$ 值呈现持续的负偏，从 –23.11‰~–21.22‰，沉积物中 TOC，TN 同样具有正偏的特点。

对于内源有机质为主的水环境，其沉积物 $\delta^{13}C$ 主要受水介质化学性质、气候条件变化、水体营养化程度、大气 CO_2 浓度以及成岩作用等因素影响[19]。海水沉积物 $\delta^{13}C$ 可能受到一种或同时受到几种因素影响，因此在解释海水沉积物 $\delta^{13}C$ 时存在众多不确定性和多解性。

微量元素是记录水介质化学性质的重要档案，其中 V/V+Ni，V/Cr，Ni/Co 以及 Th/U 可作为还原水体氧化还原状态的有效参数。通常，V/V+Ni>0.54 表示还原环境，0.46~0.54 之间表示过渡环境，<0.46 表示氧化环境；通常，V/Cr>4.25 表示还原环境，2~4.25 表示过渡环境，<2 表示氧化环境；Ni/Co>7 表示还原环境，5~7 之间表示过渡环境，<5 表示氧化环境；Th/U<0.8 表示还原环境，0.8~1.3 之间表示过渡环境，>1.3 表示氧化环境[20]。湛江湾样品微量元素比值结果见表 3。结果表明，从 5~41 cm 的深度范围内，各参数均表明了还原的水体环境。值得注意的是，不同深度的沉积物样品，其微量元素比值参数非常稳定，这也表明沉积物由深层到浅层，水体没有明显的氧化还原状态的改变，保持了非常稳定的水化学性质。显然，沉积物碳同位素异常曲线不是水体氧化还原性质变化导致的。

表 3 反应水介质氧化还原状态的相关微量元素参数

深度/cm	V/V+Ni	V/Cr	Ni/Co	Th/U
5	0.628	4.059	18.883	0.331
19	0.625	4.267	18.801	0.325
30	0.624	4.145	19.623	0.325
41	0.624	4.010	18.657	0.329

世界气象组织全球大气监视网的观测结果显示，在人类活动与强劲厄尔尼诺时间的共同作用下，全球大气 CO_2 浓度达到近 80 Ma 以来的最高值，超过工业革命前的 145%。大气 CO_2 浓度增加势必会导致海水溶解 CO_2 增加，此时会加速促进光合作用的速率，导致沉积物中聚集更多的富 ^{12}C 的有机质，进而驱使碳同位素负偏。这与湛江湾沉积物阶段Ⅰ(41~35 cm)的 $\delta^{13}C$ 值负偏是相一致的，此时增加的 TOC 和 TN 很可能是大气 CO_2 浓度增加带来的光合作用增强导致的。同时，很显然湛江湾沉积物阶段 II 中碳同位素约 35 cm 的持续正偏并不是受到大气 CO_2 增加控制。

基于湛江湾沉积物碳酸盐含量、TOC 含量以及 TN 含量的高精度曲线变化特征，在一定程度上可以判断沉积物 $\delta^{13}C$ 的主要影响因素。研究表明，水介质中溶解 CO_2 的高低与气候冷暖有较为明显的

相关性[21]。通常温度升高,溶解 CO_2 降低,光合作用所需 CO_2 供给不足,藻类会利用 HCO_3^-中的 ^{13}C 进行固碳,导致沉积物 $\delta^{13}C$ 变重。相反,温度降低,会增加水环境中 CO_2 溶解量,藻类会优先利用 CO_2 中的 ^{12}C 进行固氮,沉积物进而会记录更负的 $\delta^{13}C$ 值。伍红雨等[22]利用广东省 86 个站点自 1961–2009 年最高气温资料,分析了广东高温日数、极端最高气温的时空变化特征, 结果表明广东省近 50 a 来气候变暖趋势明显,其年平均气温趋势系数约 0.014 5 ℃·a^{-1}。区域内气候变暖的趋势与湛江湾沉积物逐渐增加 $\delta^{13}C$ 值相一致, 表明气候变暖可能是控制沉积物 $\delta^{13}C$ 值的因素之一。此外,水中溶解无机碳的丰度与水体营养化程度有关。湛江湾沉积物中碳酸盐含量从底部 8.57%持续增加到顶部的 22.02%,表明水环境中溶解 HCO_3^-含量逐渐增加。而此时 TOC 含量与 HCO_3^-含量同步增长, 说明水环境中总碳含量的增加,意味着在不同沉积阶段湛江湾生产力是逐渐增加的, 此时存在更多的溶解 HCO_3^-可以供给海湾高生产力需求。不仅如此,沉积物中的总氮、总磷等营养盐类组分、铁、锰等微量元素含量随深度降低均有明显增加的趋势(表 4),这些因素均支持湾内水体的营养状态的逐渐增强的趋势。生产力和营养化程度随沉积物深度的降低,必然会导致藻类优先利用 HCO_3^-中的 ^{13}C 进行固碳,导致沉积物有机碳同位素会相对偏正,与湛江湾沉积物 $\delta^{13}C$ 变化吻合。

表 4　湛江湾沉积物中与营养盐相关的主微量元素参数

深度/cm	P_2O_5/%	TN/%	Fe/%	Mn/10^{-6}
5	0.14	0.15	6.12	221.5
19	0.13	0.12	6.09	179.7
30	0.13	0.07	6.20	169.1
41	0.05	0.01	2.88	218.7

造成湛江湾生产力和营养化程度的增长与人类在流域内活动是密不可分的。人类活动所造成的营养物质的输入一定程度上会加剧湾内营养化程度, 导致其生物量和内源有机质相对含量的增加。石油污染一直是广东沿海水域污染最为严重的因素之一。前人通过正构烷烃和多环芳烃的成份谱对湛江湾污染物成分做过分析,表明化石燃料的燃烧和石油污染是湛江湾污染物的重要源头[23]。湛江开发区东海岛上的原油加工产业可以排放大量低碳数有机物,对湾内水质的营养化程度也具有直接影响。同时,随着港口和码头的建设规模不断扩大,通航的货轮也给湾内带来大量有机质排放物。此外,湛江湾内水域的养殖业所带来的污染也不容忽视。在人工养殖中,人工投喂大量配合饲料和鲜活饵料。由于养殖技术的陈旧和不完善, 往往造成投饵量偏大,池内残存饵料增多,严重污染了养殖水质。例如,对虾养殖是广东省水产养殖的支柱产业, 其养殖池需每天排换水。虽然近年来,集约化的对虾养殖可以采用半封闭养殖模式,减少换水量,但是相当一部分养殖场依然是未经处理而直接排放。这导致大量污水排入海中,这些带有大量残饵、粪便的水中含有氨氮、尿素、尿酸及其它形式的含氮化合物,加快了海水的富营养化,甚至导致藻华的发生。

5　结 论

(1) 根据湛江湾样品中 C/N、$\delta^{13}C$ 含量以及同位素混合模型计算,表明湛江湾沉积物整体上具有海源为主的海陆混源的特征,其中海源占 68.8%,陆源成分占 31.2%。

(2) 通过沉积物中碳酸盐含量、TOC 含量、TN 含量以及主要营养盐的曲线变化特征与 $\delta^{13}C$ 值的相关关系表明,湛江湾沉积物阶段 I(41~35 cm)$\delta^{13}C$ 值的负偏主要受到大气 CO_2 浓度增加影响,沉积物主体的阶段 II (35~0 cm)$\delta^{13}C$ 值的正偏主要受到气候转暖、生产力增加以及营养化程度增加因素的共同影响。

(3) 根据湛江湾流域相关产业的布局与发展,认为与人类活动有关的工农业排放的有机污染物是不断加剧海水富营养化的主要原因,需引起高度关注。

参考文献:

[1] Pearson A, Hurley S J. Stable carbon isotope ratios of intact GDGTs indicate heterogeneous sources to marine sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 161: 181–198.

[2] 张才学, 林宏升, 孙省利. 广东省典型海湾表层沉积有机质的来源和分布[J]. 热带海洋学报, 2012, 31(6): 62–68.

[3] 李志强. 围填海对湛江湾水动力与水体交换影响研究[C]// 中国海洋学会海洋工程分会. 第十八届中国海洋(岸)工程学术讨论会论文集, 2017.

[4] 陈达森, 严金辉. 湛江湾海区流场特征及其对水环境的影响[J]. 科学技术与工程, 2006, 6(14):2100–2103.

[5] 肖仕鼎, 黄其叙, 陈红宏. 湛江市水文特征[J]. 广东水利水电, 2008, 2: 52–54.

[6] Dou F, Wright A L, Hons F M. Depth distribution of soil organic C and N after long–term soybean cropping in Texas[J]. Soil and Tillage Research, 2007, 94(2): 530–536.

[7] Naidu A S, Cooper LW, Finney B P, et al. Organic carbon isotope ratios ($\delta^{13}C$) of Arctic Amerasian Continental shelf [J]. International Journal of Earth Sciences, 2000, 89: 522–532.

[8] Ke Z X, Tan Y H, Huang L M, et al. Spatial distributions of $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ and C/N ratios in suspended particulate organic matter of a bay under serious anthropogenic influences: Daya Bay, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 114(1): 183–191.

[9] Stein R, Macdonald RW (Eds.). The organic carbon cycle in the Arctic Ocean [C] // Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean, 2004.

[10] Bown R. Isotope in the earth science[M]. London: Elsevier Applied Science, 1988.

[11] 丁喜桂, 叶思源, 王吉松. 黄河三角洲湿地土壤、植物碳氮稳定同位素的组成特征[J]. 海洋地质前沿,2011,27(02): 66–71.

[12] 张玉龙, 冉勇. 珠江中下游颗粒有机质的碳氮℃稳定同位素、氨基酸和木质素组成及其地球化学意义[J]. 地球化学, 2014, 43(2) : 114–121.

[13] 吕双燕, 金秉福, 贺世杰, 等. 莱州湾 – 龙口湾表层沉积物有机质特征及来源分析[J]. 环境化学, 2017,36(03): 650–658.

[14] 喻涛. 南海北部表层沉积物不同粒级组分中有机质的来源研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2005.

[15] 申铠君. 珠江河流及河口浅层沉积物中有机碳、氮及同位素分布和来源浅析[J]. 广东化工, 2019, 46(03):57–60.

[16] 凌郡鸿, 张依章, 王民浩, 等. 深圳茅洲河下游柱状沉积物中碳氮同位素特征[J]. 环境科学, 2017, 38(12):5081–5089.

[17] Stuiver M. Climate versus changes in ^{13}C content of the organic component of lake sediments during the Late Quaternary [J]. Quaternary Research, 1975, 5(2): 251–262.

[18] Jasper J P, Gagosian R B. The sources and deposition of organic matter in the Late Quaternary Pig my Basin, Gulf of Mexico[J]. Geochimica Cosmochim Acta, 1990, 54(4): 1117–1132.

[19] Mays J L, Brenner M, Curtis J H, et al. Stable carbon isotopes ($\delta^{13}C$) of total organic carbon and long–chain n–alkanes as proxies for climate and environmental change in a sediment core from Lake Petén–Itzá, Guatemala [J]. Journal of Paleolimnology, 2017, 57(4): 307–319.

[20] Jones B, Manning D A C. Comparison of geological indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones [J]. Chemical Geology, 1994, 111: 111–129.

[21] Rau G H, Takahashi T, Marais D J. Latitudinal variation in plankton ^{13}C: Implication for CO_2 and productivity in past oceans[J]. Nature, 1989, 341(5): 516–518.

[22] 伍红雨, 杜尧东. 近 49 年广东高温的气候特征及其变化规律[J]. 热带气象学报, 2011, 27(3): 427–432.

[23] 陈志强, 赵利容, 刘贝贝, 等. 湛江湾柱状沉积物 n–alkanes 和 PAHs 组合分子特征及其环境指示作用[J]. 海洋学报, 2016, 38(8): 115–123.

Study on the Change Process of the Ecological Environment in the Zhanjiang Bay through the Organic Carbon Isotope Technique

CAO Han-sheng[1,2], ZHANG Zhen-peng[1], HE Wen-tong[3], HUANG Xin[1,2], PU Xiao-qiang[1,2]

1. *College of Ocean and Meteorology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang* 524088, *Guangdong Province, China*;
2. *Guangdong Province Key Laboratory for Coastal Ocean Variation and Disaster Prediction, Zhanjiang* 524088, *Guangdong Province, China*;
3. *Construction Engineering College, Jilin University, Changchun* 130000, *Jilin Province, China*

Abstract: With the acceleration of industrialization, the carrying capacity of the ecological environment in the Zhanjiang Bay has been under great challenge. To understand the change process of the ecological environment in the Zhanjiang Bay, this study used total organic carbon content (TOC) and its stable isotopes, total nitrogen content (TN) and C/N in the surface columnar sediment samples of the Zhanjiang Bay, combined with the end-element mixed model, to analyze the source of organic matter in the sediments of Zhanjiang Bay and the main influencing factors of organic carbon isotopes in the sediments. The results show that the organic matter in the sediments of Zhanjiang Bay mainly come from authigenic algae and is also affected by terrestrial input to a certain extent. The element geochemistry parameters in sedimentary sequence show a short negative excursion in $\delta^{13}C$ followed by an increasing trend of the $\delta^{13}C$ value. The negative excursion at the bottom of the section may be related to an increase in the atmospheric CO_2 concentration. The positive excursion in the $\delta^{13}C$ value is mainly controlled by the combined effects of climate warming, productivity increase and eutrophication degree, which indicate that the influence of human activities on the ecological environment of Zhanjiang Bay is gradually aggravated. Among them, organic pollutant emissions from industrial and agricultural discharges related to human activities may constitute the main reason for increasing eutrophication of the sea water.

Key words: source of organic matter; C/N ratio; carbon isotope; eutrophication