

珠江口沉积物有机质特征、来源及其对碳存储的意义

商博文^{1,2,3}, 吴云超^{1,2}, 江志坚^{1,2,3}, 刘松林^{1,2}, 黄小平^{1,2,3}

1. 中国科学院热带海洋生物资源与生态重点实验室, 中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301;
2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广东 广州 510348;
3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 河口沉积物作为承接陆海过程的重要载体, 是有机质赋存的主要形式之一。本文研究了珠江口沉积物总有机碳、总氮含量和沉积物可溶性有机物三维荧光特征, 以及其在口内区、混合区和口外区空间差异和影响因素, 并结合碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$)估算了珠江口各区域沉积物中不同来源有机质的贡献。结果显示: (1)沉积物总有机碳和总氮含量空间变化相似, 口内区和混合区域沉积有机质含量显著高于口外区; 主成分分析发现, 口内区沉积有机质含量主要受径流输入的影响, 口外区主要受 Fe^{3+} 的影响; (2)MixSIAR 稳定同位素混合模型结果显示, 口内区和混合区沉积有机质以陆源为主, 口外区则以海源为主; (3)珠江口沉积物新生有机质较多, 可快速被利用, 总体上不利于有机碳存储; 而陆源输入导致口内区和混合区沉积有机质腐殖化程度较高, 有机碳可存储性相对较高, 口外受海源有机质和铁氧化物—有机质复合体的影响, 有机碳可存储性相对较低。本研究可为深入认知河口区沉积有机质的生物地球化学过程及有机碳存储提供参考。

关键词: 沉积有机质; 陆源输入; 荧光特征; 有机碳存储; 珠江口

中图分类号: P736.4⁺¹ 文献标识码: A 文章编号: 1009-5470(2022)03-0016-13

Characteristics and sources of organic matter in sediments of the Pearl River Estuary: Carbon storage implications

SHANG Bowen^{1,2,3}, WU Yunchao^{1,2}, JIANG Zhijian^{1,2,3}, LIU Songlin^{1,2}, HUANG Xiaoping^{1,2,3}

1. Key Laboratory of Tropical Marine Bio-resources and Ecology, South China Sea Institute of Oceanology, Guangzhou 510301, China;
2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory, Guangzhou 511458, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Estuarine sediment, as an important carrier of terrestrial and marine ecosystems, is one of the main forms of organic matter occurrence. In this study, we analyzed total organic carbon (TOC) concentration, total nitrogen (TN) concentration, soluble organic matter excitation emission matrix spectroscopy (EEMs), spatial differences and influencing factors in different areas. Carbon stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$) was applied to estimate the contribution of sediment organic matter (SOM) in different regions of the Pearl River Estuary (PRE). The results are as follows. (1) Spatial variations of TOC and TN concentrations are similar. The concentrations of SOM in the inner estuary and mixed areas are significantly higher than those in the estuary

收稿日期: 2021-10-25; 修订日期: 2021-12-16. 林强编辑

基金项目: 国家自然科学基金项目(41890852; U1901221); 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项(GML2019ZD0405); 广州市科技计划项目(202102021230)

作者简介: 商博文(1996—), 湖南省宁乡市人, 男, 硕士研究生, 主要从事海洋环境生态学研究。

通信作者: 黄小平(1965—), 男, 研究员, 主要从事近海生态环境的研究。email: xphuang@sciso.ac.cn

Received date: 2021-10-25; Revised date: 2021-12-16. Editor: LIN Qiang

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (41890852; U1901221); Key Special Project for Introduced Talents Team of Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (GML2019ZD0405); Guangzhou Science and Technology Program (202102021230)

Corresponding author: HUANG Xiaoping. email: xphuang@sciso.ac.cn

mouth. Principal component analysis results show that SOM concentrations in the inner estuary and the mixed area are mainly affected by river flow input, and those in the estuary mouth, by ferric iron. (2) MixSIAR results show that SOM in the inner estuary and the mixed zone is still mainly from terrestrial sources, and that in the estuary mouth is primarily from marine sources. (3) Newly produced organic matter in the sediments, which can be quickly utilized, is highly enriched in the PRE. Terrestrial input induced the higher humification degree of SOM in the inner estuary and mixed areas, which is conducive to organic carbon storage processes. In contrast, low storage capability was implicated in the estuary mouth, due to the influence of marine sources and iron oxide-organic matter complex. This makes it unfavorable for the storage of organic carbon in the PRE. This study provides a supplementary reference for further understanding the biogeochemical process of SOM and carbon storage in estuaries.

Key words: Sediment organic matter; terrestrial input; fluorescence characteristics; organic carbon storage; Pearl River Estuary

河口作为连接河流、陆地与海洋之间的重要生态系统 (Gu et al, 2017), 每年可向海洋输送 $(3.6\sim 8)\times 10^8\text{t}$ 有机碳 (organic carbon, OC) (Bauer et al, 2011), 被认为是全球碳循环和碳收支的重要组成部分 (Wang et al, 2015; Zhao et al, 2021)。沉积物是有机质赋存的主要形式, 全球河口—陆架沉积物中存储的有机碳约占海洋沉积环境的 90% (Hedges et al, 1995; Hutchings et al, 2020)。因此, 河口是有机质存储的重要区域, 影响着区域初级生产力和全球生物地球化学循环 (Zhang et al, 2009; Blair et al, 2012; Moyer et al, 2013; Lian et al, 2018)。不同来源的有机质的化学性质存在差异, 其在河口的迁移转化过程也不同 (Raymond et al, 2001; 刘广州等, 2020; Zhou et al, 2021), 河口盐度、沉积物粒径等环境因素也会影响有机质的迁移转化过程 (王华新等, 2011)。研究河口沉积有机质 (sediment organic matter, SOM) 来源、分布及其影响因素, 对认知其生物地球化学循环过程至关重要。

近年来, 国内外学者对河口 SOM 特征、来源及其影响因素开展了一系列研究, Ogawa 等 (2021) 发现菲律宾 Batan 湾河口 SOM 主要来源于植物碎屑、底栖生物和浮游植物; Gireeshkumar 等 (2013) 发现印度 Cochin 河口 SOM 主要来源于陆源输入, 底栖生物对 SOM 的贡献很小; Zhang 等 (2020) 运用稳定同位素示踪技术研究了长江口表层 SOM 来源, 陆源输入是长江口表层 SOM 的主要来源, 且河流冲淡水是影响其空间分布的主要因素。Chen 等 (2017) 运用三维荧光光谱技术研究沉积物可溶性有机质 (sediment dissolved organic matter, SDOM), 发现从淡水到入海口沉积物荧光指数 (fluorescence index, FI) 和自生源指数 (biological index, BIX) 会随之升高, 荧光溶解性有机质随之降低; Li 等 (2020) 研究了大沽河口 SDOM 的组分特征, 发现河流下游的 SDOM

的腐殖化程度高于河口, 说明陆海不同来源有机质会引起 SDOM 组分差异; 程远月等 (2008) 研究了厦门湾沉积物间隙水溶解性有机物的荧光特性, 在表层沉积物中观测到类腐殖质和类色氨酸两类荧光, 其相对含量和分布受河口区红树林生态系统、水产养殖以及人工疏浚等因素影响。然而, 以上研究均未在 SDOM 组分特征的基础上对有机碳可存储性做进一步分析研究。此外, 有机质进入沉积物之后, 其降解转化受诸多因素的影响, 如粒径、沉积物氧化还原电位 (Eh)、氧化态铁等 (Lalonde et al, 2012; 韩永强等, 2020; Wu et al, 2020)。有机质含量与粒径存在显著相关性, 粒径越小对有机质的富集能力越强 (Yao et al, 2015); 吴金浩等 (2012) 报道 SOM 含量与 Eh 呈负相关, 沉积有机质含量越高, 还原细菌数越多, 高价化合物被细菌还原, 导致沉积物 Eh 越低, 还原性越强; 但目前氧化态铁对有机质的影响还存在争议, 如 Lalonde 等 (2012) 报道海洋沉积物中 20% 以上的有机碳是通过与氧化态铁结合的方式存储于沉积物中; Shields 等 (2016) 运用 Muiti-G 模型发现在河口三角洲沉积物中氧化态铁与有机碳结合能有效促进有机碳的存储; 而 Chen 等 (2020) 研究认为铁可以介导有机碳的分解, 并不能从本质上保护有机碳。因此, 氧化态铁对有机质保存能力如何? 进而对其存储的影响还需进一步探究。

本研究选取珠江口作为研究对象, 通过测定总有机碳 (total organic carbon, TOC) 含量、总氮 (total nitrogen, TN) 含量和沉积物可溶性有机质三维荧光光谱 (excitation emission matrix spectroscopy, EEMs) 等参数, 研究珠江口沉积有机质在不同区域的分布特征和关键影响因素; 利用碳稳定同位素 ($\delta^{13}\text{C}$) 指标, 估算各区域不同来源有机质的贡献比。在此基础上, 结合 SDOM 荧光特性探讨各区域有机碳存储性特征, 可为认知河口沉积物碳循环

过程提供基础资料, 并为该区域的生态环境保护提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集及预处理

于2020年8月和2021年1月对珠江口进行取样, 共布置20个站位(图1), 并根据Ogawa等(2021)对河口聚类分区的方法, 将研究区域划分为口内区(S1、S2、S3、S6)、混合区(S4、S5、S7、S8、S9、S10、S11、S12)和口外区(S13、S14、S15、S16、S17、S18、S19、S20)。使用箱式重力采泥器采集表层沉积物样品(0~5cm)(2020年8月末在S1站位获取样品), 使用塑料药匙, 在沉积物表层中心区域采集样品, 在采样过程中样品避免与箱式重力采样器或金属材质物品接触, 采样完后将样品迅速装入聚乙烯密封袋中, 防止沾污样品, 并置于-20℃条件下保存。将获取的沉积物样品带回实验室立即进行分析和处理。

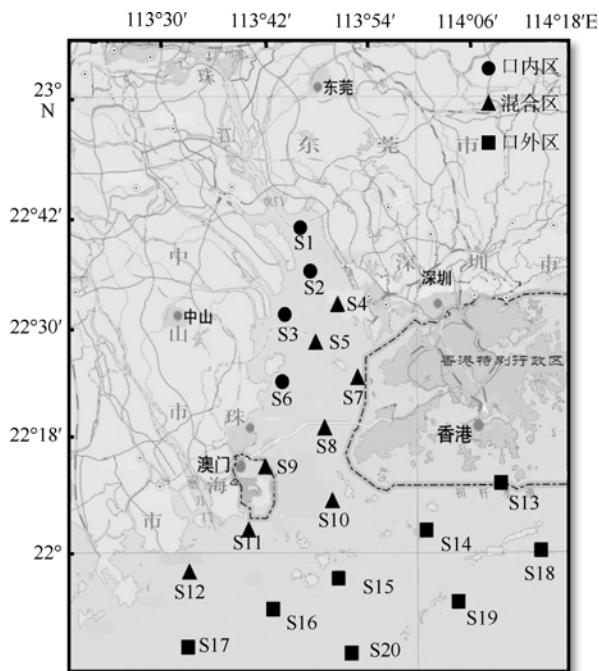


图1 珠江口分区采样站位图

该图基于国家测绘地理信息局标准地图服务网站下载的审图号为GS(2019)4342号的标准地图制作

Fig. 1 Zone-based sediment sampling sites in the PRE

1.2 分析方法

1.2.1 环境参数

使用氧化还原测定仪(Mettler-Toledo Eh meter)现场测定沉积物 Eh; 使用温盐深仪(RBRconcento³)现场测定底层海水盐度(Sal); 采用溶解氧

(dissolved oxygen, DO)探头(SBE-43)测定底层水 DO; 沉积物 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 采用邻菲罗啉比色法进行测定(Yin et al, 2017); 沉积物粒径(Mz)采用 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪测试。

1.2.2 TOC 和 TN 测定

将沉积物样品置于冷冻干燥机(Coolsafe 55-4)中干燥至恒重, 挑出杂质, 使用研磨仪(旭鑫科技 ST-B200)研磨至均质, 后过 100 目筛。取少量过筛样品用 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 进行酸化, 并置于酸缸熏蒸 24h 以确保去除样品中的无机碳。熏蒸完毕后, 用超纯水洗涤样品至中性, 置于 60°C 烘箱干燥至恒重。沉积物 TOC 和 TN 含量采用元素分析仪(Flash EA 3000 Thermo Scientific, Milan Italy)进行测定, 测定前使用国家标准物质(GBW07360(GSD-17)), 作为参照标准, 制作标准曲线, 并且在测试过程中每 10 个测试样品添加一个标样, 以确保样品结果准确(TOC 和 TN 的分析误差分别为 $\pm 0.02\%$ 和 $\pm 0.005\%$)。

1.2.3 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素分析

沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 样品前处理过程同 1.2.2。称取 25mg 酸化后的沉积物样品, 使用锡舟包裹好, 用同位素比质谱仪(Delta V Advantage, Thermo Fisher Scientific, MA, USA)进行测定, 以标准物质(B2155-114859, $\delta^{13}\text{C} = -26.98\%$)为参照标准, 样品测量误差均小于 0.15% 。其 $\delta^{13}\text{C}$ 数值计算如下公式所示:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\left(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

式中, R_{sample} 代表样品实测 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值; R_{standard} 代表标准样品 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值。

1.2.4 沉积物可溶性有机质 EEMs 分析

沉积物可溶性有机质提取步骤如下: 取 5g 冷冻干燥后的沉积物样品于离心管中(取样回来后立即开展实验), 按水土比 10:1 加入 Milli-Q 超纯水, 超声振动 30min, 然后置于摇床以转速 $200\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振动 24h, 最后以 $3000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10min。取上清液过 $0.7\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F), 所获滤液用于后续光谱分析。沉积物可溶性有机质 EEMs 采用三维荧光分光光度计(Hitachi F-4700)进行测定, 荧光光谱设定参数如下: 积分时间设置为 1s, 扫描波长范围为 $\lambda_{\text{Ex}}(240\sim 450\text{nm})$, $\lambda_{\text{Em}}(250\sim 500\text{nm})$; Ex 步长为 1nm, Em 步长为 1nm, 扫描速度为 $12000\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 样品测试前以 Milli-Q 超纯水作为空白对照, 样品光谱信号减空白对照样品光谱信号后, 将所得光谱信号结果进行水拉曼归一化处理(Murphy et al, 2010), 参考郭卫东等(2018)计算内过滤影响, 根据

紫外 254nm 的吸光值, 小于 0.3 时, 可以不考虑内过滤效应的影响; 大于 0.3 时进行稀释后测定 EEMs。并在计算荧光强度时, 对校正后的 EEMs 乘以对应稀释倍数。SDOM 组分(类蛋白质(B 和 T 峰)和类腐殖质(A、C 和 M 峰)和荧光指数, 包括有机质荧光指数(FI)、新鲜度指数($\beta:\alpha$)、生物源指数(BIX)和腐殖化指数(humic index, HIX)等, 计算分析参考 Coble(2007)。

1.3 统计分析

使用 OriginPro 2018C、Canoco 5、Surfer 13 和 Excel 2018 软件进行数据处理和图形绘制, 采用 IBM SPSS Statistic 23 统计软件进行显著性差异性检验, 显著性水平 $P = 0.05$; SDOM 组分区域积分和荧光指数用 drEEM 0.6.0 工具箱经 Matlab2020a 处理得出; 利用 MixSIAR 稳定同位素混合模型估算沉积有机质贡献率。

2 结果与分析

2.1 沉积有机质分布特征

2.1.1 沉积物 TOC、TN 含量和环境参数变化

珠江口沉积物主要环境因素的冬夏季结果如

表 1 所示。底层水盐度变化范围为 8.7‰~34.4‰, 口内区平均值为 (17.6±6.0)‰, 混合区平均值为 (27.3±5.3)‰, 口外区平均值为 (33.5±0.8)‰, 由于未检测夏季 S1 站位盐度, 故表 1 中口内区底层水盐度值偏高。口内区至口外区沉积物 Eh 平均值分别为 -181±44、-165±29 和 -143±27mV, 呈递增趋势。珠江口沉积物组成以粉砂和黏土为主, 沉积物平均粒径为 6.5±0.8μm, 口内区平均值为 7.2±0.3μm, 混合区平均值为 6.7±0.5μm, 口外区平均值为 5.9 ± 0.7μm。

沉积有机质主要化学参数如表 2 所示。TOC 含量变化范围为 0.41%~1.64%, 平均值为 (0.87±0.25)%, 口内区平均值为 (1.19±0.21)%, 混合区平均值为 (0.93±0.17)%, 口外区平均值为 (0.68±0.14)%。TN 含量变化范围为 0.06%~0.17%, 平均值为 (0.11±0.02)%, 口内区平均值为 (0.12±0.02)%, 混合区平均值为 (0.10±0.02)%, 口外区平均值为 (0.10±0.03)%。OC/TN 变化范围为 5.8~10.9, 平均值为 8.3±1.4, 口内区平均值为 9.7±0.5, 混合区平均值为 9.1±1.0, 口外区平均值为 6.8±0.5。沉积物 Fe³⁺ 变化范围为 0.46~5.29mg·g⁻¹, 口内区平均值为

表 1 珠江口沉积物和底层水的环境参数

Tab. 1 Environmental parameters of sediment and bottom water in the PRE

区域	站位	深度/m		Mz/Φ		粉砂/%		黏土/%		Eh/mV		盐度/‰		DO/(mg·L ⁻¹)		
		夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	
口内区	S1		14.0		7.1		62.0		29.7		-167		20.4		6.92	
	S2	12.0	12.0	7.5	7.2	63.5	65.5	35.6	32.3	-230	-181	15.8	21.1	4.86	7.03	
	S3	7.8	5.7	7.3	6.7	67.3	63.7	32.1	28.2	-233	-109	8.7	24.4	7.15	7.52	
	S6	4.0	4.4	7.2	7.5	64.9	63.0	32.4	36.4	-203	-158	9.8	19.8	4.10	8.19	
	平均	9.2±4.1		7.2±0.3		64.0±1.8		32.0±2.9		-188±44		17.6±6.0		6.54±1.48		
混合区	S4	4.5	14.4	6.8	7.4	51.5	64.7	33.1	34.4	-155	-181	19.9	30.3	7.90	7.62	
	S5	7.0	9.0	7.4	6.9	57.0	59.4	37.8	31.3	-126	-165	16.2	28.2	3.80	7.59	
	S7	6.6	6.9	5.8	6.7	45.7	64.2	22.0	28.1	-155	-188	26.8	30.9	5.70	7.81	
	S8	6.9	6.9	6.0	6.4	48.0	58.1	24.7	26.5	-158	-142	29.3	31.8	7.29	7.68	
	S9	5.4	5.5	7.1	7.2	65.4	63.6	31.7	33.6	-170	-140	16.2	26.6	5.30	7.93	
	S10	13.5	15.0	6.4	6.2	61.6	60.3	24.9	23.8	-240	-145	32.2	32.1	5.84	7.28	
	S11	7.4	6.5	6.8	7.0	66.0	67.1	27.6	29.7	-195	-170	30.4	26.7	5.70	8.07	
	S12	8.4	6.3	6.7	6.4	63.8	67.5	27.4	23.4	-190	-131	31.5	26.9	6.80	7.45	
	平均	8.1±3.2		6.7±0.5		60.2±6.7		28.7±4.6		-165±29		27.3±5.3		6.86±1.23		
	口外区	S13	23.0	30.0	5.8	5.5	45.7	41.5	24.0	22.0	-188	-145	33.9	32.4	4.40	7.25
		S14	27.0	24.6	6.9	7.0	68.2	67.7	27.4	27.6	-130	-172	34.0	32.3	5.50	7.30
		S15	29.4	23.5	6.3	5.9	59.7	54.2	23.6	22.5	-121	-125	34.0	32.2	5.60	7.24
S16		29.6	29.0	5.9	4.9	55.7	37.4	23.0	17.0	-177	-132	33.9	32.4	5.70	7.06	
S17		32.5	33.0	5.1	5.6	39.3	46.3	18.2	22.0	-134	-119	34.0	33.4	5.80	6.90	
S18		38.0	40.0	6.7	7.0	68.1	69.4	25.2	28.4	-144	-107	34.3	33.4	5.60	6.90	
S19		41.8	41.0	6.2	5.8	58.7	56.5	22.9	20.9	-116	-121	34.4	33.6	5.98	6.76	
S20		37.0	33.0	5.4	4.5	50.1	35.5	21.0	15.2	-180	-179	34.4	33.9	6.22	6.77	
平均		32.1±6.1		5.9±0.7		53.4±11.6		22.6±8.7		-143±27		33.5±0.8		5.86±0.84		

表 2 珠江口沉积物主要性质

Tab. 2 Main properties of sediment in the PRE

区域	站点	TOC/%		TN/%		OC/TN		Fe ³⁺ /(mg·g ⁻¹)		Fe ²⁺ /(mg·g ⁻¹)		δ ¹³ C/‰	
		夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季
口内区	S1	1.10±0.02	1.64±0.01	0.121±0.001	0.164±0.006	9.1±0.2	10.0±0.3	1.35±0.24	1.39±0.12	10.96±0.30	10.35±0.99	-25.47±0.06	-25.38±0.04
	S2	1.05±0.04	1.23±0.02	0.112±0.011	0.125±0.008	9.4±0.6	9.9±0.5	1.84±0.34	1.51±0.20	19.19±0.58	10.30±0.11	-24.65±0.21	-25.09±0.04
	S3	1.06±0.01	1.08±0.00	0.115±0.003	0.102±0.006	9.3±0.2	10.6±0.6	3.45±0.48	3.72±0.07	9.58±0.71	9.65±0.13	-24.09±0.09	-24.29±0.11
	S6	1.19±0.01	1.19±0.01	0.115±0.003	0.126±0.002	9.3±0.2	9.5±0.2	2.49±1.24	4.20±0.21	11.10±3.72	7.65±0.27	-24.09±0.09	-23.92±0.04
	平均	1.19±0.02	1.19±0.01	0.123±0.019	0.123±0.019	9.7±0.5	9.7±0.5	2.49±1.24	2.49±1.24	11.10±3.72	11.10±3.72	-24.70±0.63	-24.70±0.63
	S4	0.85±0.03	1.26±0.02	0.088±0.002	0.135±0.001	9.6±0.3	9.3±0.1	0.33±0.26	0.58±0.10	17.17±0.98	9.09±0.12	-23.46±0.17	-25.44±0.16
混合区	S5	1.02±0.02	1.09±0.00	0.104±0.003	0.121±0.010	9.8±0.3	9.1±0.7	2.06±0.16	0.74±0.37	10.03±0.46	19.15±0.69	-23.24±0.18	-22.95±0.12
	S7	0.67±0.02	0.96±0.01	0.066±0.007	0.094±0.004	10.3±0.7	10.2±0.5	3.72±0.41	1.77±0.03	12.73±0.42	10.10±0.12	-24.20±0.22	-24.42±0.12
	S8	0.70±0.03	0.97±0.02	0.068±0.002	0.103±0.001	10.3±0.4	9.4±0.2	2.58±0.42	3.38±0.24	11.08±0.67	9.69±0.28	-24.20±0.05	-23.19±0.25
	S9	1.07±0.01	0.99±0.01	0.117±0.005	0.140±0.009	9.2±0.3	7.1±0.4	5.02±0.30	3.58±0.19	7.46±0.24	11.52±0.17	-23.78±0.11	-23.03±0.05
	S10	0.88±0.03	0.80±0.03	0.093±0.003	0.101±0.001	9.5±0.2	7.9±0.3	2.84±0.15	3.73±0.11	9.89±0.53	8.33±0.09	-23.22±0.10	-22.98±0.05
	S11	0.96±0.02	0.98±0.02	0.103±0.004	0.123±0.001	9.4±0.2	7.9±0.1	3.39±0.35	4.73±0.03	11.17±0.14	10.90±0.35	-23.52±0.06	-23.27±0.34
口外区	S12	1.03±0.04	0.61±0.03	0.107±0.007	0.085±0.003	9.6±0.3	7.2±0.5	3.18±0.19	6.12±0.15	11.90±0.33	9.45±0.14	-23.49±0.10	-23.60±0.15
	平均	0.93±0.17	0.93±0.17	0.103±0.021	0.103±0.021	9.1±1.0	9.1±1.0	2.99±1.62	2.99±1.62	11.23±3.04	11.23±3.04	-23.66±0.64	-23.66±0.64
	S13	0.52±0.02	0.79±0.04	0.070±0.003	0.117±0.006	7.4±0.1	6.8±0.4	4.18±0.55	4.23±0.58	9.03±0.56	7.65±0.37	-21.54±0.11	-21.69±0.13
	S14	0.84±0.01	0.90±0.03	0.118±0.001	0.136±0.012	7.1±0.0	6.6±0.7	2.16±0.18	2.49±0.07	7.24±0.22	6.55±0.32	-21.69±0.10	-21.94±0.06
	S15	0.63±0.00	0.63±0.09	0.089±0.001	0.092±0.012	7.1±0.1	6.9±0.2	3.17±0.22	4.14±0.39	7.69±0.37	7.17±0.20	-21.87±0.04	-21.99±0.18
	S16	0.66±0.05	0.64±0.05	0.095±0.006	0.085±0.005	6.9±0.3	7.6±1.0	2.53±0.22	4.34±0.26	6.57±0.47	11.19±0.60	-21.97±0.04	-23.09±0.06
口外区	S17	0.43±0.03	0.59±0.04	0.068±0.005	0.081±0.006	6.3±0.1	7.3±0.2	3.19±0.33	5.45±0.42	10.29±0.66	10.89±0.77	-22.08±0.18	-22.31±0.22
	S18	0.83±0.02	0.95±0.02	0.125±0.001	0.159±0.004	6.7±0.1	6.0±0.2	2.04±0.25	2.72±0.06	6.52±0.14	4.89±0.02	-21.48±0.19	-21.21±0.06
	S19	0.63±0.02	0.69±0.03	0.102±0.005	0.097±0.004	6.2±0.2	7.1±0.1	2.77±0.06	3.95±0.04	7.74±0.28	7.25±0.20	-21.78±0.04	-21.68±0.09
	S20	0.52±0.03	0.62±0.02	0.083±0.007	0.090±0.004	6.3±0.3	6.9±0.1	3.62±0.35	6.97±0.21	8.68±0.40	9.37±0.81	-21.64±0.26	-21.81±0.04
	平均	0.68±0.14	0.68±0.14	0.100±0.025	0.100±0.025	6.8±0.5	6.8±0.5	3.62±1.29	3.62±1.29	8.04±1.74	8.04±1.74	-21.86±0.42	-21.86±0.42

2.49±1.24mg·g⁻¹, 混合区平均值为 2.99±1.62mg·g⁻¹, 口外区平均值为 3.62±1.29mg·g⁻¹; Fe²⁺变化范围为 4.87~19.88mg·g⁻¹, 口内区平均值为 11.10±3.72mg·g⁻¹, 混合区平均值为 11.23±3.04mg·g⁻¹, 口外区平均值为 8.04±1.74mg·g⁻¹。

2.1.2 沉积有机质(TOC、TN)的分布特征

珠江口沉积物 TOC、TN 和 OC/TN 空间分布见图 2。空间分布特征显示, 珠江口沉积物 TOC 和 TN 具有相似的分布特征, 即从口内向口外逐渐递减,

西部高于东部的趋势。沉积物 TOC 的空间分布特征总体表现为口内区>混合区>口外区的特点, 混合区和口外区沉积物 TN 变化不明显, 但均低于口内区。三个区域间沉积物 TOC 含量均存在显著差异(ANOVA, $P<0.05$); 沉积物 TN 含量仅口内区和口外区存在显著差异(ANOVA, $P<0.05$)。OC/TN 的空间分布特征呈现口内区>混合区>口外区分布特征, 口外区沉积物 OC/TN 与口内区、混合区相比较皆存在显著的差异(ANOVA, <0.05)。

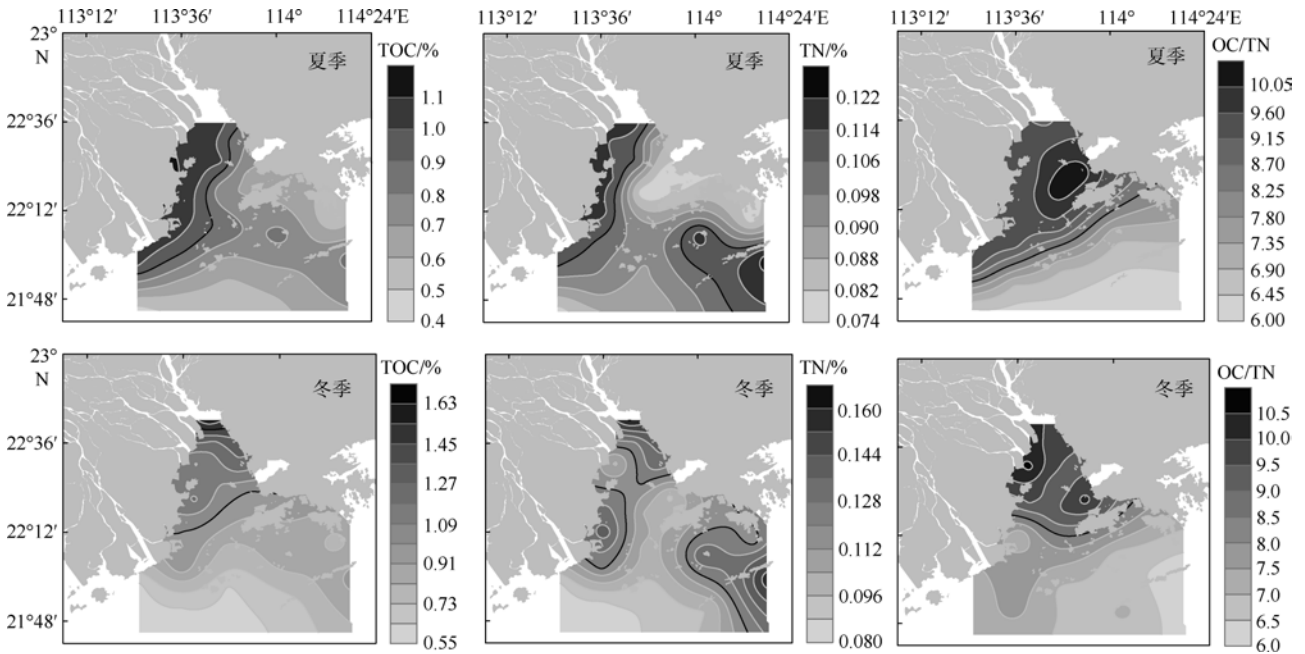


图 2 珠江口沉积物 TOC、TN 和 OC/TN 分布特征

Fig. 2 Spatial distributions of TOC, TN and OC/TN in sediment of the PRE

2.2 环境因素对沉积有机质分布的影响

沉积物 TOC、TN 与 Eh、Fe²⁺、Fe³⁺、平均粒径、底层水盐度、DO 等主成分分析结果显示(图 3), PCA 主轴 1 和主轴 2 分别解释了数据承载量的 51.31%和 19.08%。PCA 结果指示口内区、混合区与口外区呈现明显不同的分布模式, 口内区、混合区和口外区各影响因子对有机质的影响作用存在明显的差异性; 口内区 Fe²⁺与 TOC 矢量线相同, 呈正向影响; 沉积物粒度与 TOC、TN 矢量线方向一致, 指示珠江口口内区沉积有机质主要受陆源的影响; 混合区沉积物 TOC、TN 受多种因素的影响; 口外区沉积物 TOC、TN 与 Eh、Fe³⁺矢量线方向相反, 说明 Eh、氧化态铁对口外区沉积有机质的分布有重要影响。

2.3 沉积物可溶性有机物荧光特征

珠江口 SDOM 三维荧光呈现类腐殖质峰(A、C 和 M 峰)和类蛋白峰(B 和 T 峰)两类峰, 根据珠江口沉积物可溶性有机质荧光强度分布特征(图 4)及各

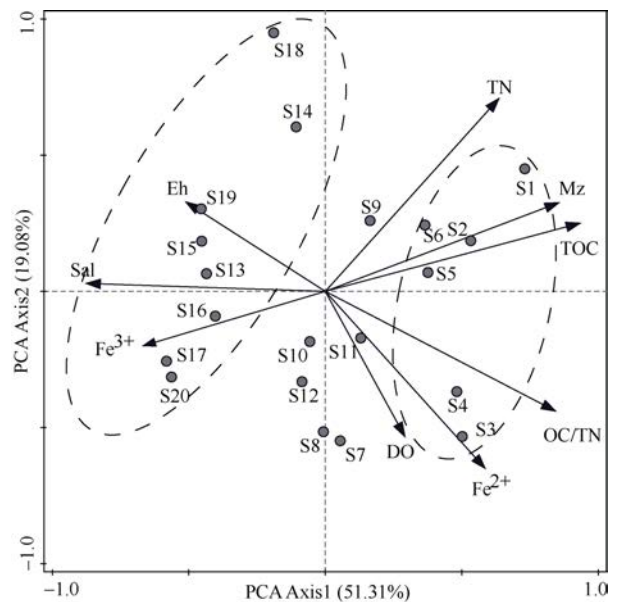


图 3 沉积有机质与其影响因子的 PCA 分析

Fig. 3 PCA analysis of sediment organic matter and its influencing factors

区域沉积物可溶性有机质荧光强度和荧光参数(表 3)可知,类腐殖质峰(A、C和M峰)为口内区最高,混合区次之,口外区最低,但是冬季混合区和口外区类腐殖质峰差别不显著。类蛋白峰(B峰)在三个区域变化均不存在显著性差异;夏季口内区与混合区、口内区与口外区类蛋白峰(T峰)存在显著差异(ANOVA, $P<0.05$)。此外,从口内区到口外区,类蛋白质占比呈现逐渐增高的趋势。口内区与口外区沉积物可溶性有机质荧光指数(FI)存在显著差异(ANOVA, $P<0.05$),口内区与混合区仅夏季存在显著差异(ANOVA, $P<0.05$)。口外区新鲜度指数($\beta:\alpha$)与口内区、混合区均存在显著差异(ANOVA, $P<0.05$),且从口内区到口外区存在递增趋势。自生源指数(BIX)在各区域之间的差异性和变化趋势与 $\beta:\alpha$ 一样。腐殖化指数(HIX)在各区域间不存在显著差异,但是从口内区到口外区存在递减趋势。珠江口沉积物可溶性有机质荧光强度和 TOC、 Fe^{3+} 相关性统计结果显示,TOC 与类腐殖质荧光强度(A、C和M峰)呈显著正相关($P<0.01$)(表 4); Fe^{3+} 与大部分 SDOM 荧光组分均成负相关关系,冬季 Fe^{3+} 与类蛋白荧光强度(B和T峰)以及 TOC 呈现显著负相关性($P<0.01$),而夏季相关性不显著。

2.4 不同区域沉积物有机质不同来源占比

珠江口沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 结果见表 2。珠江口沉积物

$\delta^{13}\text{C}$ 变化范围为 $-25.60\text{‰} \sim -21.17\text{‰}$,平均值为 $(-23.11\pm 1.24)\text{‰}$,口内区平均值为 $(-24.70\pm 0.63)\text{‰}$,混合区平均值为 $(-23.66\pm 0.64)\text{‰}$,口外区平均值为 $(-21.86\pm 0.42)\text{‰}$ 。空间分布上呈现河口向外海方向呈现逐渐偏正的趋势(图 5)。珠江口口内区与混合区、口内区与口外区、混合区与口外区沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 值均存在显著差异(ANOVA, $P<0.05$)。

本文选取 -27‰ 和 -20.5‰ 分别作为研究区域陆源端元值和海源端元值(Hu et al, 2006),运用 MixSIAR 稳定同位素混合模型对口内区、混合区和口外区三个区域进行沉积有机质不同来源估算,结果如图 6 所示。口内区陆源和海源有机质贡献分别为 80.4%和 19.6%,混合区陆源和海源有机质占比分别为 64.1%和 35.9%。相比于口内区,混合区海源有机质贡献增多。口外区陆源和海源有机质来源贡献分别为 36.2%和 63.8%,陆源有机质贡献低于海源有机质贡献,但仍占有较高比重。

3 讨论

3.1 陆源输入对珠江口沉积物有机质的分布和来源的影响

综合来看,珠江口沉积有机质含量较高的区域主要位于口内区和混合区,且以陆源有机质为

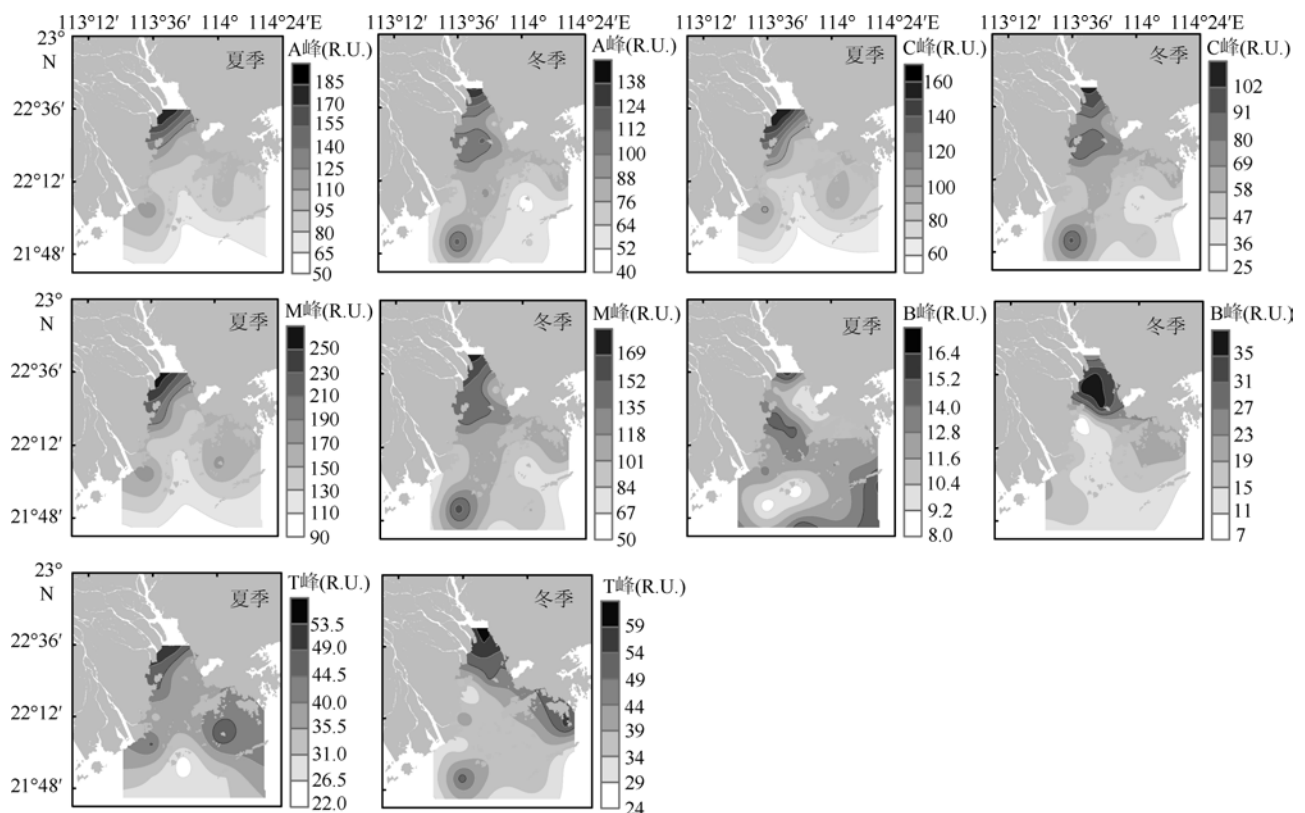


图 4 珠江口沉积物可溶性有机质荧光组分分布特征

Fig. 4 Spatial distributions of SDOM fluorescence components in the PRE

表 3 珠江口沉积物可溶性有机质荧光强度和荧光参数

Tab. 3 Fluorescence intensity and spectral parameters of SDOM in the PRE

季节		口内区	混合区	口外区	
荧光 强度	夏季	A 峰	135.9±35.6 ^a	98.3±14.8 ^b	73.7±17.7 ^c
		C 峰	139.9±21.9 ^a	86.3±12.4 ^b	68.9±16.2 ^c
		M 峰	234.7±25.7 ^a	152.9±21.5 ^b	128.6±26.9 ^b
		B 峰	14.1±2.6	11.7±1.8	12.2±2.8
		T 峰	49.2±4.7 ^a	37.5±3.3 ^b	34.5±8.4 ^b
	冬季	A 峰	113.2±20.5 ^a	80.0±19.7 ^b	64.3±26.4 ^b
		C 峰	90.2±15.9 ^a	60.0±16.7 ^b	50.6±21.2 ^b
		M 峰	155.8±15.3 ^a	104.5±27.9 ^b	94.0±35.8 ^b
		B 峰	25.6±14.1	21.4±8.9	14.6±4.0
		T 峰	49.3±14.6	39.9±7.6	37.5±11.1
荧光 参数	夏季	FI	2.14±0.07 ^a	2.24±0.07 ^b	2.40±0.07 ^c
		$\beta:a$	0.79±0.02 ^a	0.87±0.04 ^b	1.15±0.04 ^c
		BIX	0.84±0.11 ^a	0.94±0.05 ^b	1.29±0.05 ^c
		HIX	0.66±0.05 ^a	0.62±0.03 ^{ab}	0.58±0.07 ^b
	冬季	FI	2.22±0.08 ^a	2.30±0.10 ^{ab}	2.39±0.08 ^b
		$\beta:a$	0.86±0.05 ^a	0.87±0.06 ^a	1.03±0.10 ^b
		BIX	0.93±0.07 ^a	0.94±0.07 ^a	1.13±0.11 ^b
		HIX	0.60±0.07	0.54±0.05	0.52±0.06

注: 上标不同字母表示差异性显著($P < 0.05$)表 4 珠江口沉积物 Fe^{3+} 、可溶性有机质荧光强度和 TOC 相关性Tab. 4 Correlations of sediment Fe^{3+} with SDOM fluorescence intensity and TOC in the PRE

季节	Fe^{3+}	A 峰	C 峰	M 峰	B 峰	T 峰	TOC
夏季	Fe^{3+}	1					
	A 峰	-0.505 [*]	1				
	C 峰	-0.471 [*]	-0.987 ^{**}	1			
	M 峰	-0.460 [*]	0.973 ^{**}	0.996 ^{**}	1		
	B 峰	-0.012	0.119	0.142	0.147	1	
	T 峰	-0.361	0.831 ^{**}	0.850 ^{**}	0.864 ^{**}	0.459 [*]	1
	TOC	-0.224	0.701 ^{**}	0.687 ^{**}	0.685 ^{**}	0.128	0.627 ^{**}
冬季	Fe^{3+}	1					
	A 峰	-0.475 [*]	1				
	C 峰	-0.489 [*]	0.986 ^{**}	1			
	M 峰	-0.431	0.970 ^{**}	0.974 ^{**}	1		
	B 峰	-0.593 ^{**}	0.400	0.427	0.465 [*]	1	
	T 峰	-0.578 ^{**}	0.715 ^{**}	0.720 ^{**}	0.760 ^{**}	0.743 ^{**}	1
	TOC	-0.734 ^{**}	0.616 ^{**}	0.602 ^{**}	0.539 [*]	0.450 [*]	0.505 [*]

注: *指在 0.05 级别(双尾)相关性显著; **指在 0.01 级别(双尾)相关性显著

主(图 6), 口内区和混合区域受人类活动和河流输入影响显著。研究区域属于珠三角经济建设的重要区域, 周边坐落众多高度工业化城市, 人口稠密(Wang et al, 2017; 贾淇文 等, 2021), 每年的污水

排放量高达 $9 \times 10^9 m^3$ (Peng et al, 2017), 通过河流排入河口, 进而输入南海。而研究区域的河流入海口主要位于口内区和混合区域, 所以大量有机质会随河流排入口内区和混合区域, 并在此沉积。主成

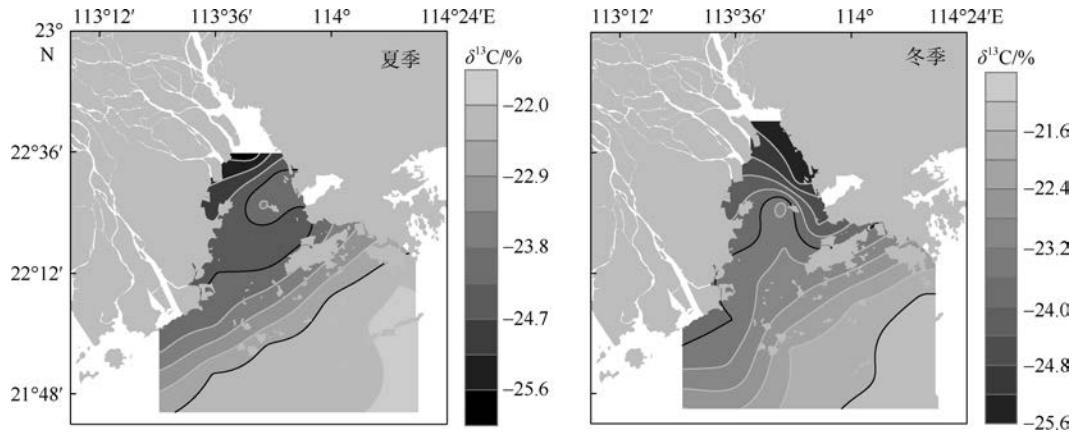
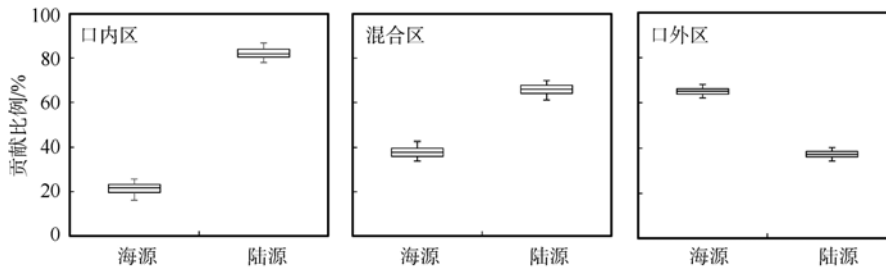
图5 珠江口沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 分布特征Fig. 5 Spatial distribution of $\delta^{13}\text{C}$ in the sediment in the PRE

图6 珠江口不同区域陆源和海源有机质来源占比

Fig. 6 SOM source proportions in different regions of the PRE

分析结果显示口内区沉积有机质与粒径相关性显著(图 3), 由于珠江口泥沙主要来源于径流输入(江四义等, 2008), 平均粒径呈现口内区>混合区>口外区(表 1)。但是, 由于过去几十年人类大规模河道采砂活动, 导致珠江口沉积物明显细化(唐诚等, 2013), 以粒径<0.63mm 的黏土和粉砂为主(表 1), 其占比呈现口内区>混合区>口外区。黏土和粉砂具有粒径小、表面积大的特点, 能为有机物提供良好的附着点(Gao et al, 2012), 研究区域沉积物粉砂和黏土与 TOC($R^2=0.54, P<0.01$)、TN($R^2=0.54, P<0.01$)均呈现显著正相关性, 说明相比于口外区, 口内区和混合区粒径较小的黏土和粉砂能吸附更多的有机质, 这是口内区和混合区沉积物有机质含量较高的另一重要影响因素。

混合区介于口内区和口外区之间, 咸淡水激烈混合, 但结果发现混合区沉积物有机质仍主要受陆源输入的影响(图 6)。其原因如下: (1)在混合区由于河流冲淡水与海水的密度存在差异, 存在分层现象, 形成明显的盐度峰面(Lai et al, 2015), 河流输入所携带的陆源有机质在自身重力和混合区盐度峰面阻碍下, 在混合区发生显著沉降现象, 致使混合区向口外区输送的陆源有机质量迅速降低;

(2)采样过程中观察到混合区域水质浑浊, 虽然营养盐供应充足, 但由于透明度较低, 藻类受到光限制, 藻类源有机质贡献少, 藻类贡献的有机质仍远低于陆源有机质的贡献量; (3)虽然底层海水入侵会增加海源有机质的影响, 但据刘广州等(2020)报道该区域存在大约 1/3~2/3 的海源有机质会被径流携带以动力输出的方式输送到口外区, 近 1/4 的海源有机质在微生物反硝化作用、氧化作用等生化作用下消耗掉。所以, 混合区的沉积物有机质主要是受陆源输入的影响。相对于口内区和混合区, 口外区沉积有机质含量较低, 且以海源有机质为主, 主要是初级生产者死亡后的残渣(韦海伦等, 2018)。但口外区仍受到径流输入的陆源有机质影响, 特别是外伶仃洋西侧区域, 受磨刀门陆源输入影响, 且在海水动力输送下, 能将外伶仃洋西侧区域陆源有机质输送至东侧(刘广州等, 2020), 所以口外区陆源有机质仍占较高的比重(36.2%)。

3.2 沉积物 Fe^{3+} 对有机质的保护作用

传统观点认为 Fe^{3+} 可通过形成胶结物促进有机质团聚体的形成, 从而对有机质形成物理保护, 或者充当吸附剂的角色吸附有机质实现共沉淀, 降低有机质的生物可利用性, 促进有机质的积累

(Barral et al, 1998; Shields et al, 2016; 陶婧 等, 2017)。本研究发现, 口内区和混合区 Fe^{2+} 与口外区存在显著差异(ANOVA $P < 0.05$), 表明口外区沉积物 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 的程度更高, 沉积物还原态铁减少, 氧化态铁增多。 Fe^{2+} 不易与有机质相结合, 而 Fe^{3+} 易与有机质结合形成稳定化合物(Lalonde et al, 2012; Riedel et al, 2013), 口外区的铁氧化物-有机质复合体应该较多。但本研究 PCA 结果显示珠江口 SOM 含量与 Fe^{3+} 呈负相关关系, 口外区 SOM 受 Fe^{3+} 的影响明显(图 3), 与传统观点不符。Chen 等(2020)通过室内静态培养实验发现只有在静态好氧以及同时输入 DOM 和 Fe^{2+} 的条件下, 才能形成弱晶质铁氧化物-有机质复合体, Fe^{3+} 才能对 SDOM 起到保护作用。珠江口口外区底层水 DO 浓度一般高于 $4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 且沉积物 Eh 较口内高, 相较于口内, 口外区处于相对不稳定的沉积环境, Fe^{2+} 与 SDOM 无法形成弱晶质铁氧化物-有机质复合体实现共沉淀, 无法抑制有机质的矿化, 减少有机质的降解。相反, 在非静态氧化环境中铁氧化物-有机质复合体容易被降解, 致使 OC/Fe^{3+} 比值降低(Lalonde et al, 2012)。相关性结果(表 4)也发现, Fe^{3+} 与大部分 SDOM 荧光组分均呈负相关, 说明珠江口非静态环境下 Fe^{3+} 对有机质的保护较低, 特别是在口外区, 海源有机质的增加, 沉积有机质不易于与 Fe^{3+} 结合, 更易被微生物作为碳源利用(Zeng et al, 2020), 导致 Fe^{3+} 对有机质的保护性低于口内。此外, Linkhorst 等(2017)也曾提出有机碳与铁结合是一个可逆过程, 不稳定的海洋有机质能驱动微生物还原铁, 促进有机碳的释放; 同时, Fe^{2+} 的氧化可通过类芬顿反应(Fenton-like reaction)产生活性氧, 进一步促进有机质的分解(Chen et al, 2020), 增加了有机质降解的速率, 导致口外区沉积物 Fe^{3+} 对有机质的保护作用较低。

其他近岸非稳态环境也存在类似的现象, 如陶婧 等(2017)曾报道南黄海沉积物中 Fe^{3+} 对有机碳的保存作用, 该区域沉积物在黄海海岸流、黄海暖流等复杂水动力条件下长距离反复沉积和再悬浮, 导致铁氧化物活性降低, 进而降低 Fe^{3+} 对有机碳的吸附容量, 这时 Fe^{3+} 对沉积物有机碳的保存作用较低。在河口三角洲同样具有不稳定的沉积动力环境(Zhao et al, 2018; 徐阳 等, 2021), 影响了氧化铁活性以及铁氧化物-有机质复合体的稳定性。此外, 海源有机质性质比较不稳定(韦海伦 等, 2018), 并且在不利于 Fe^{3+} 与有机碳结合形成稳定

复合物的非稳态环境下, 沉积物有机质易被快速降解, 从而导致口外区沉积物有机质含量下降。综上, Fe^{3+} 作为有机碳能否长期储存的关键因素, 其在口外区含量的增加, 并未对有机质起到保存作用, 反而由于口外的相对不稳定沉积环境, 加快了有机碳的循环过程(Lalonde et al, 2012)。

3.3 珠江口沉积物有机碳可存储性的指示特征

SDOM 荧光强度和荧光指数可表征环境中 SDOM 的含量、迁移和转化过程(郭卫东 等, 2020)。通过其类蛋白组分和类腐殖质组分差异指示变化趋势, 荧光光谱指数指示 SDOM 的腐殖化程度, 并以此判别有机质的可降解程度, 指示沉积物有机碳可存储性。从珠江口整体情况来看, SDOM 荧光组分, 特别是类腐殖质组分(A 峰、C 峰和 M 峰)的荧光强度沿口内—口外逐渐降低, 说明陆源输入对珠江口 SDOM 荧光组分有明显的影响。珠江口沉积物自生源指数(BIX)平均值为 1.04, 与其他近岸河口——如长江口(Han et al, 2021)和韩国四大河流域(He et al, 2016)——相比较, 说明自生的有机质比例较高(Helms et al, 2008), 且研究区域腐殖化指数(HIX)平均值为 0.60, 与长江口(Han et al, 2021)相比处于较低水平。以上结果说明珠江口沉积物有机质的可利用性相对其他河口较高, 不利于存储, 这与连忠廉 等(2019)通过沉积物有机碳浸提组分发现珠江口沉积物活性有机碳较高, 可存储性较低的结论一致。

分区来看, 口内区和混合区 SDOM 荧光峰主要为类腐殖质峰(图 4), 这与徐阳 等(2021)研究结果一致。从口内区至口外区类腐殖质荧光强度减小趋势明显, 口内区与口外区 SDOM 类腐殖质峰均存在显著差异(ANOVA, $P < 0.05$), HIX 指数从口内区到口外区依次降低, 且两区域间存在显著差异(ANOVA, $P < 0.05$), 说明口内区受河流输入类腐殖质类组分的影响大于口外区, 其有机质的可存储性高于口外区; 口内区至口外区类蛋白荧光强度有所增加, 但各区域间类蛋白荧光峰差异不明显, 由于海源有机质主要为类蛋白质组分, 容易降解, 所以口内区至口外区有机质可降解性升高, 有机碳的可存储降低。BIX 和 $\beta:a$ 指数显示口内区和混合区均低于口外区, 且存在显著差异(ANOVA, $P < 0.05$), 说明口内区自生源有机质少, 部分陆源有机质在输入河流和排入河口的过程中已经开始分解和被利用, 最后到达口内区和混合区的陆源有机质性质较为稳定(张凌 等, 2010; Hou et al,

2021); 口外区浮游植物死亡后易被分解, 新产生的有机质量较口内区和混合区多, 有机质的可降解性增加。并且陆源输入性质较为稳定的活性有机碳主要在西部区域沉积, 而微生物活性有机碳则主要在东南部口外处沉积, 口外易降解有机碳的增加, 更易被微生物分解(连忠廉等, 2019)。综上, 珠江口沉积物中自生源、新生有机质较多, 整体上不利于有机碳的存储, 但口内区和混合区有机质存储性较口外区高。

4 结论

1) 珠江口沉积物 TOC 和 TN 空间变化相似, 口内区和混合区域沉积有机质含量显著高于口外

区; 口内区、混合区及口外区沉积有机质的影响因素存在明显的差异, 口内区和混合区沉积有机质主要受陆源输入的影响, 口外区主要受 Fe^{3+} 的影响。

2) 受径流输入的影响, 珠江口沉积有机质总体以类腐殖质为主, 但口外类蛋白质含量占比相对较高; 混合区沉积有机质仍以陆源为主, 口外区虽以海源为主, 但陆源仍占较高比例(36.2%)。

3) 陆源输入导致口内沉积有机质腐殖化程度较口外高; 口外由于受海源有机质和铁氧化物—有机质复合体的影响, 沉积物有机碳可存储性较口内低。总体来看, 珠江口沉积物新生有机质较多, 可快速被利用, 不利于有机碳存储。

参考文献 References

- 程远月, 郭卫东, 夏恩琴, 等, 2008. 厦门湾沉积物间隙水中 CDOM 的荧光特性及其分布研究[J]. 台湾海峡, 27(1): 8–14. CHENG YUANYUE, GUO WEIDONG, XIA ENQIN, et al, 2008. Fluorescence characteristics of chromophoric dissolved organic matter and its distribution in sediment pore waters from Xiamen Bay[J]. Journal of Oceanography in Taiwan Strait, 27(1): 8–14 (in Chinese with English abstract).
- 郭卫东, 王超, 徐静, 等, 2018. 海洋有机质的光谱分析方法评述[J]. 海洋通报, 37(6): 601–614. GUO WEIDONG, WANG CHAO, XU JING, et al, 2018. A review on the spectral analysis of marine organic matter[J]. Marine Science Bulletin, 37(6): 601–614 (in Chinese with English abstract).
- 郭卫东, 王超, 李炎, 等, 2020. 水环境中溶解有机质的光谱表征: 从流域到深海[J]. 地球科学进展, 35(9): 933–947. GUO WEIDONG, WANG CHAO, LI YAN, et al, 2020. Characterization of aquatic dissolved organic matter by spectral analysis: from watershed to deep ocean[J]. Advances in Earth Science, 35(9): 933–947 (in Chinese with English abstract).
- 韩永强, 夏嘉, 谭靖千, 等, 2020. 环雷州半岛近海表层沉积物有机碳分布及其控制因素分析[J]. 海洋科学, 44(3): 93–103. HAN YONGQIANG, XIA JIA, TAN JINGQIAN, et al, 2020. Distribution and controlling factors of organic carbon in surface sediments of the coastal region surrounding Leizhou Peninsula[J]. Marine Science, 44(3): 93–103 (in Chinese with English abstract).
- 贾淇文, 章桂芳, 唐世林, 等, 2021. 2013–2018 年珠江河口伶仃洋水域悬浮泥沙季节性变化分析[J]. 中山大学学报(自然科学版), 60(5): 59–71. JIA QIWEN, ZHANG GUIFANG, TANG SHILIN, et al, 2021. Seasonal variation of suspended sediments in the Lingdingyang waters of the Pearl River Estuary from 2013 to 2018[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 60(5): 59–71, doi: 10.13471/j.cnki.acta.snus.2020D001 (in Chinese with English abstract).
- 江四义, 郑兆勇, 2008. 从珠江口沉积物粒度参数特征分析泥沙来源及其运移趋势[J]. 中山大学学报(自然科学版), 47(S1): 126–129. JIANG SIYI, ZHENG ZHAOYONG, 2008. Sediment sources and transport tendency based on grain-size parameters in estuary of the Pearl River[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 47(S1): 126–129 (in Chinese with English abstract).
- 连忠廉, 江志坚, 黄小平, 等, 2019. 珠江口表层沉积物有机碳不同浸提组分的空间分布特征[J]. 海洋环境科学, 38(3): 391–398. LIAN ZHONGLIAN, JIANG ZHIJIAN, HUANG XIAOPING, et al, 2019. Distribution of labile organic carbon using different extract method in the surface sediments of Pearl River Estuary[J]. Marine Environmental Science, 38(3): 391–398 (in Chinese with English abstract).
- 刘广州, 胡嘉铿, 李适宇, 2020. 珠江口夏季海陆源有机碳的模式研究——分布特征、贡献比重及其迁移转化过程[J]. 中国环境科学, 40(1): 162–173. LIU GUANGZHOU, HU JIATANG, LI SHIYU, 2020. Simulation of marine and terrestrial organic carbon in the Pearl River Estuary in summer——distribution characteristics, contribution rate and migration and transformation processes[J]. China Environmental Science, 40(1): 162–173 (in Chinese with English abstract).
- 唐诚, 赵艳, 张华, 等, 2013. 珠江口近 30 年海底表层沉积物粒度分布及其环境变化[J]. 海洋科学, 37(5): 61–70. TANG CHENG, ZHAO YAN, ZHANG HUA, et al, 2013. The changes of sea surface grain size distribution and its sedimentary environment during the last 30 years in the Zhujiang River Estuary[J]. Marine Sciences, 37(5): 61–70 (in Chinese with English abstract).
- 陶婧, 马伟伟, 李文君, 等, 2017. 南黄海沉积物中活性铁氧化物对有机碳的保存作用[J]. 海洋学报, 39(8): 16–24. TAO JING, MA WEIWEI, LI WENJUN, et al, 2017. Organic carbon preservation by reactive iron oxides in South Yellow Sea sediments[J]. Haiyang Xuebao, 39(8): 16–24 (in Chinese with English abstract).
- 王华新, 钱微微, 2011. 长江口表层沉积物有机碳分布及其影响因素[J]. 海洋科学, 35(5): 24–31. WANG HUAXIN, XIAN WEIWEI, 2011. Distribution of the total organic carbon of

- surface sediment and its influence factors in the Yangtze River Estuary[J]. *Marine Sciences*, 35(5): 24–31 (in Chinese with English abstract).
- 韦海伦, 蔡进功, 王国力, 等, 2018. 海洋沉积物有机质赋存的多样性与物源指标的多疑性综述[J]. *地球科学进展*, 33(10): 1024–1033. WEI HAILUN, CAI JINGONG, WANG GUOLI, et al, 2018. The diversity of organic matter in marine sediments and the suspiciousness of source parameters: a review[J]. *Advances in Earth Science*, 33(10): 1024–1033 (in Chinese with English abstract).
- 吴金浩, 刘桂英, 王年斌, 等, 2012. 辽东湾北部海域表层沉积物氧化还原电位及其主要影响因素[J]. *沉积学报*, 30(2): 333–339. WU JINHAO, LIU GUIYING, WANG NIANBIN, et al, 2012. The Eh in surface sediments in the Northern of Liaodong Bay and its main influencing factors[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 30(2): 333–339 (in Chinese with English abstract).
- 徐阳, 李朋辉, 张传伦, 等, 2021. 珠江口沉积物溶解性有机质来源及光谱特征的空间变化[J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 51(1): 63–72. XU YANG, LI PENGHUI, ZHANG CHUANLUN, et al, 2021. Spectral characteristics of dissolved organic matter in sediment pore water from Pearl River Estuary[J]. *Science China: Earth Sciences*, 64(1): 52–61.
- 张凌, 陈繁荣, 殷克东, 等, 2010. 珠江口及近海表层沉积有机质的特征和来源[J]. *热带海洋学报*, 29(1): 98–103. ZHANG LING, CHEN FANRONG, YIN KEDONG, et al, 2010. The characteristics and sources of surface sediments in the Pearl River Estuary and its adjacent shelves[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 29(1): 98–103 (in Chinese with English abstract).
- BARRAL M T, ARIAS M, GUÉRIF J, 1998. Effects of iron and organic matter on the porosity and structural stability of soil aggregates[J]. *Soil and Tillage Research*, 46(3–4): 261–272.
- BAUER J E, BIANCHI T S, 2011. Dissolved organic carbon cycling and transformation[J]. *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, 5: 7–67.
- BLAIR N E, ALLER R C, 2012. The fate of terrestrial organic carbon in the marine environment[J]. *Annual Review of Marine Science*, 4: 401–423.
- CHEN CHUNMEI, HALL S J, COWARD E, et al, 2020. Iron-mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection[J]. *Nature Communications*, 11(1): 2255.
- CHEN MEILIAN, KIM S H, JUNG H J, et al, 2017. Dynamics of dissolved organic matter in riverine sediments affected by weir impoundments: production, benthic flux, and environmental implications[J]. *Water Research*, 121: 150–161.
- COBLE P G, 2007. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color[J]. *Chemical Reviews*, 107(2): 402–418.
- GAO XUELU, YANG YUWEI, WANG CHUANYUAN, 2012. Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 64(6): 1148–1155.
- GIREESHKUMAR T R, DEEPULAL P M, CHANDRAM OHANAKUMAR N, 2013. Distribution and sources of sedimentary organic matter in a tropical estuary, south west coast of India (Cochin estuary): a baseline study[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 66(1–2): 239–245.
- GU YANGGUANG, OUYANG JUN, NING JIAJIA, et al, 2017. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in surface sediments from the largest mariculture zone of the eastern Guangdong coast, South China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 120(1–2): 286–291.
- HAN LULU, WANG YINGHUI, XU YUNPING, et al, 2021. Water- and base-extractable organic matter in sediments from lower Yangtze River-Estuary-East China sea continuum: insight into accumulation of organic carbon in the river-dominated margin[J]. *Frontiers in Marine Science*, 8: 617241.
- HE WEI, JUNG H, LEE J H, et al, 2016. Differences in spectroscopic characteristics between dissolved and particulate organic matters in sediments: insight into distribution behavior of sediment organic matter[J]. *Science of the Total Environment*, 547: 1–8.
- HEDGES J I, KEIL R G, 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis[J]. *Marine Chemistry*, 49(2–3): 81–115.
- HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al, 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 53(3): 955–969.
- HOU PENGFEI, EGLINTON T I, YU MENG, et al, 2021. Degradation and aging of terrestrial organic carbon within estuaries: biogeochemical and environmental implications[J]. *Environmental Science & Technology*, 55(15): 10852–10861.
- HU JIANFANG, PENG PING'AN, JIA GUODONG, et al, 2006. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl River Estuary and adjacent shelf, Southern China[J]. *Marine Chemistry*, 98(2–4): 274–285.
- HUTCHINGS J A, BIANCHI T S, NAJJAR R G, et al, 2020. Carbon deposition and burial in estuarine sediments of the contiguous United States[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 34(2): e2019GB006376.
- LAI ZHIGANG, MA RONGHUA, GAO GUANGYIN, et al, 2015. Impact of multichannel river network on the plume dynamics in the Pearl River Estuary[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(8): 5766–5789.
- LALONDE K, MUCCI A, OUELLET A, et al, 2012. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 483(7388): 198–200.
- LI MAOMAO, KONG FANLONG, LI YUE, et al, 2020. Ecological indication based on source, content, and structure characteristics of dissolved organic matter in surface sediment from Dagu River estuary, China[J]. *Environmental Science*

- and Pollution Research, 27(36): 45499–45512.
- LIAN ZHONGLIAN, JIANG ZHIJIAN, HUANG XIAOPING, et al, 2018. Labile and recalcitrant sediment organic carbon pools in the Pearl River Estuary, southern China[J]. Science of the Total Environment, 640–641: 1302–1311.
- LINKHORST A, DITTMAR T, WASKA H, 2017. Molecular fractionation of dissolved organic matter in a shallow subterranean estuary: the role of the iron curtain[J]. Environmental Science & Technology, 51(3): 1312–1320.
- MOYER R P, BAUER J E, GROTTOLI A G, 2013. Carbon isotope biogeochemistry of tropical small mountainous river, estuarine, and coastal systems of Puerto Rico[J]. Biogeochemistry, 112(1–3): 589–612.
- MURPHY K R, BUTLER K D, SPENCER R G M, et al, 2010. Measurement of dissolved organic matter fluorescence in aquatic environments: an interlaboratory comparison[J]. Environmental Science & Technology, 44(24): 9405–9412.
- OGAWA Y, OKAMOTO Y, SADABA R B, et al, 2021. Sediment organic matter source estimation and ecological classification in the semi-enclosed Batan Bay Estuary, Philippines[J]. International Journal of Sediment Research, 36(1): 110–119.
- PENG XIANZHI, XIONG SONGSONG, OU WEIHUI, et al, 2017. Persistence, temporal and spatial profiles of ultraviolet absorbents and phenolic personal care products in riverine and estuarine sediment of the Pearl River catchment, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 323: 139–146.
- RAYMOND P A, BAUER J E, 2001. Use of ^{14}C and ^{13}C natural abundances for evaluating riverine, estuarine, and coastal DOC and POC sources and cycling: a review and synthesis[J]. Organic Geochemistry, 32(4): 469–485.
- RIEDEL T, ZAK D, BIESTER H, et al, 2013. Iron traps terrestrially derived dissolved organic matter at redox interfaces[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 110(25): 10101–10105.
- SHIELDS M R, BIANCHI T S, GÉLINAS Y, et al, 2016. Enhanced terrestrial carbon preservation promoted by reactive iron in deltaic sediments[J]. Geophysical Research Letters, 43(3): 1149–1157.
- WANG JINPENG, YAO PENG, BIANCHI T S, et al, 2015. 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, 402: 52–67.
- WANG QIONGQIONG, HE XIAO, HUANG X H H, et al, 2017. Impact of secondary organic aerosol tracers on tracer-based source apportionment of organic carbon and $\text{PM}_{2.5}$: a case study in the Pearl River Delta, China[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 1(9): 562–571.
- WU XIAODAN, WU BIN, JIANG MINGYU, et al, 2020. Distribution, sources and burial flux of sedimentary organic matter in the East China Sea[J]. Journal of Oceanology and Limnology, 38(5): 1488–1501.
- YAO PENG, YU ZHIGANG, BIANCHI T S, et al, 2015. A multiproxy analysis of sedimentary organic carbon in the Changjiang Estuary and adjacent shelf[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 120(7): 1407–1429.
- YIN GUOYU, HOU LIJUN, LIU MIN, et al, 2017. DNRA in intertidal sediments of the Yangtze Estuary[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 122(8): 1988–1998.
- ZENG QIANG, HUANG LIUQIN, MA JINGYU, et al, 2020. Bio-reduction of ferrihydrite-montmorillonite-organic matter complexes: effect of montmorillonite and fate of organic matter[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 276: 327–344.
- ZHANG LING, YIN KEDONG, WANG LU, et al, 2009. The sources and accumulation rate of sedimentary organic matter in the Pearl River Estuary and adjacent coastal area, Southern China[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 85(2): 190–196.
- ZHANG SHANSHAN, LIANG CUI, XIAN WEIWEI, 2020. Spatial and temporal distributions of terrestrial and marine organic matter in the surface sediments of the Yangtze River estuary[J]. Continental Shelf Research, 203: 104158.
- ZHAO BIN, YAO PENG, BIANCHI T S, et al, 2018. The role of reactive iron in the preservation of terrestrial organic carbon in estuarine sediments[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 123(12): 3556–3569.
- ZHAO BIN, YAO PENG, BIANCHI T S, et al, 2021. Controls on organic carbon burial in the Eastern China marginal seas: a regional synthesis[J]. Global Biogeochemical Cycles, 35(4): e2020GB006608.
- ZHOU YUPING, HE DING, HE CHEN, et al, 2021. Spatial changes in molecular composition of dissolved organic matter in the Yangtze River Estuary: implications for the seaward transport of estuarine DOM[J]. Science of the Total Environment, 759: 143531.