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^{*}

李中乔¹ 吴 莹¹ 李 珍¹ 宋 兵¹ DANG Xuan Phong²

(1. 华东师范大学河口海岸国家重点实验室 上海 200062; 2. 越南科学技术院地理研究所 越南河内)

提要 采用总有机碳(OC%)、总氮(TN%)、有机碳同位素组成(δ¹³C)以及木质素方法,对越南红河 水下三角洲表层沉积物进行研究,结合粒度数据,分析其有机物分布以及来源。结果表明,红河口表 层沉积物的(C/N)_{mol}在2.7—18.7之间;有机碳(OC%)和总氮(TN%)在近岸粒径大的站位含量低,粒度 小的站位含量高;δ¹³C(‰)在-22.8—-25.9之间; 8(mg/100mgOC)在0.2—4.9之间。使用简单二端 元模型计算后发现陆源有机物在表层沉积物中占的比例在3.7%—89.5%,并且与粒径大小有关,粒 径大陆源有机物比例低,粒径小陆源有机物比例高,说明水动力分选是控制陆源有机物分布的主要 因素。C/V和S/V分别为0.29±0.13和0.87±0.18,表明该区域的陆源有机物来源于被子植物的草本 和木本部分混合。V系列的酸醛比(Ad/Al)v在0.38—2.43之间,平均值为0.70,说明该区域陆源有机 物经历了中等程度的降解。

关键词 越南红河; 表层沉积物; 有机物; 木质素 中图分类号 P734

全球河流每年向海洋输送约 0.4×10^{15} g 的总有机 碳(Schlesinger *et al*, 1981),其中溶解有机碳(DOC)为 0.25×10^{15} g,颗粒有机碳(POC)为 0.15×10^{15} g (Hedges *et al*, 1997)。全球海洋的有机碳埋藏通量为每年(0.1— $0.2) \times 10^{15}$ g (Berner, 1989; Hedges *et al*, 1995),其中河 口和大陆架区有机碳的埋藏通量占据整个海洋有机 碳埋藏的 80% (Berner, 1989)。但是同位素与生物标 志物结果却显示这部分被埋藏的有机碳中来自陆源 部分并不多(Hedges, 1992; Hedges *et al*, 1997),因此 研究陆源有机碳在河口和大陆架区的埋藏与转化对 揭示全球碳循环有重要意义(Hedges, 1992)。

红河发源于我国云南,从西北—东南向流入北 部湾,是一条典型的热带河流。红河全长1170km,跨 越南亚热带与热带,越南境内 475km,流域面积 1.19×10⁵km²。流域地处 20°N—25.5°N 之间,属南亚 热带季风区。1 月平均气温 16.6 °C、7 月均温 28.9 °C (李 杰, 2009¹⁾)。越南北部为独特的热带性季风气候,每 年 6—10 月为雨季,11 月—次年 5 月为旱季,红河流 量与之密切相关。在雨季,红河每年向南海输送大约 8.2×10⁷m³的沉积物,大部分通过巴拉特河口(Ba Lat) 及其北边的支流输送入海(Nhuan *et al*, 1996)。其中太 平河口(Van Uc 和 Thai Binh)、川漓河口(Tra Ly)和巴 拉特河口输送的沉积物分别占总量的 11.7%、11.8% 和 37.8%; 另外的 23.7%通过巴拉特河口南面的 Day 河口输送入海(Duc *et al*, 2007)。

本文采用木质素作为主要手段,结合 OC%、 TN%、粒径以及δ¹³C 等参数,分析红河水下三角洲有 机物的来源与分布。

木质素是维管植物的特殊组分,含量仅次于纤 维素,相对与其它陆源物质具有明显的抗降解性质,

^{*} 国家自然科学基金项目, 41076052 号; 国家自然科学重点基金项目, 40830850 号; 国家自然科学基金项目, 41076034 号。 李中乔, 博士研究生, E-mail: mandoline1984@126.com

李 杰, 2009. 越南红河流域表层沉积物花粉组合月植被、沉积环境关系探讨.上海:华东师范大学硕士学位论文, 4—6 通讯作者:吴 莹,教授, E-mail: wuying@sklec.ecnu.edu.cn
 收稿日期: 2012-05-15,收修改稿日期: 2012-07-31

可以定量地作为陆源物质的指示物(Hedges, 1992)。 木质素分子量较高, 难以直接测定; 因而使用碱性 CuO 法分解木质素, 然后用 GC-FID 检测(Goñi, 1992¹⁾; 于灏, 2007²⁾; 杨立阳, 2009)。原理是高温碱性 环境中 CuO 将木质素氧化成酚单体, 其中包括 V 系 列单体(香草基酚类)、S 系列单体(紫丁香基类)和 C 系 列单体(肉桂酸类)。Σ8(mg/10gDW)为 VSC 三种系列单 体在单位质量干燥沉积物中的含量, A8(mg/100mgOC) 表示 VSC 三种系列的单体在单位质量有机碳中的含 量; S 系列与 V 系列的比值 S/V 可以区分来源为裸子 还是被子植物, C 系列与 V 系列的比值 C/V 可以区分 来源为草本或木本组织; V 系列的酸醛比(Ad/Al)v 可 以指示降解的程度。

1 采样与方法

研究样品来自中国、日本、越南于 2007 年 5 月 中旬对红河水下三角洲地区进行的联合调查,使用



図 1 シングハトニ角加衣法ルホ初本件如豆図 Fig.1 Sample stations of surface sediments from Red River subaqueous delta, Vietnam

抓斗取样器采集表层沉积物样品(李杰等, 2009; 宋兵 等, 2009), 站位如图 1 所示。样品经 50°C低温烘干后, 取 1.0g 左右用于粒度测试; 剩余部分研磨, 过 80 目 筛, 进行 OC%、TN%、 δ^{13} C(‰)以及木质素测定。

粒度使用 LS100Q 粒度仪进行测定(王伟等, 2009; 宋兵等, 2009); TN%直接包样测定,包样量为 70— 100mg,使用 Vario EL 元素分析仪,测定精度 RSD<5%; OC%和δ¹³C(‰)样品经 1mol/L HC1 酸化后 干燥,包两份 10—20mg,一份使用 Vario EL 进行 OC% 测定,测定精度 RSD<5%;另外一份使用 Finnigan 生产的 Delta Plus XP稳定同位素质谱仪测定 δ¹³C(‰),采用 PDB 标准,方法偏差小于 0.2‰(吴自 军等, 2009);木质素测定采用碱性 CuO 气相色谱法, 方法见文献(于灏, 2007²⁾;杨丽阳, 2008³⁾),测定精度 RSD<10%,结果见表 1 所示。

2 结果

2.1 粒径

除去离岸最近的四个站位(S01, T001, T008 和 T009), 红河水下三角洲表层沉积物的主要成分是粉 砂, 平均含量达到 52.8%; 其次为粘土, 占总体的 33.4%, 平均粒径为 10.7µm; 近岸的四个站位 S01、 T001、T008和T009中, 砂为主要成分含量达到67.4%, 平均粒径为 100µm。S01—S07 断面, S01—S02 间平 均粒径由 175.6µm 陡然减小到 10µm, 砂组分的百分 比由 87.7 减少到 0.1; S02—S07 之间, 粒径变化稳定 分布在 8.2—12.2µm 之间, 砂组分百分含量为 0— 0.3。另外一条 T001—T006 断面的粒径分布与 S01— S07 断面非常类似。说明离岸最近的站位(S01, T001, T008和T009)中沉积物经历过水动力分选作用, 细颗 粒沉积物在水动力的作用下重新启动, 扩散到离岸 远的其它站位, 这种水动力分选作用是控制有机物 质分布的重要因素。

2.2 OC%、TN%和δ¹³C(‰)

红河水下三角洲沉积物的 OC% 含量在 0.03— 1.35 之间,平均值为 0.55; TN%在 0.01—0.13 之间, 平均值为 0.08。OC%和 TN%之间存在着显著的正相 关(图 2),表明沉积物中 OC 和 TN 的来源可能是一致

2)于 灏,2007.颗粒态陆源有机物在长江和东海陆架区的迁移和埋藏.上海:华东师范大学硕士学位论文,21—22

3) 杨丽阳, 2008. 沉积物中木质素在物源示踪和环境演变研究中的应用初探. 上海: 华东师范大学硕士学位论文, 21—23

¹⁾ Goñi M A, 1992. The use of CuO reaction products for the characterization of organic matter in the marine sediments. University of Washington, 18-20



580

图 2 红河水下三角洲表层沉积物的 TN%和 OC% Fig.2 TN% and OC% of the surface sediments from the Red River subaqueous delta

的。将 OC%外推至 0 时, TN%含量大于 0, 说明该区 域表层沉积物中的 TN 中包含一部分的无机氮(Goñi *et al*, 1998)。沉积物的粒径是控制 OC%和 TN%以及 其它有机物含量的重要因素(Keil *et al*, 1998), OC 和 TN 与平均粒径(Grain Size)之间显著负线性相关, 相 关系数 *R* 分别为-0.65(*P*<0.001)和-0.84(*P*<0.001); OC 和 TN 含量与沉积物中的粘土、粉砂比例呈正相关 (*P*<0.001); 与砂比例呈负相关(*P*<0.001)。

(C/N)_{mol} 表示样品中碳和氮的摩尔比, 陆源植物 相对于海洋浮游植物存在着富碳和贫氮现象, 陆源 植物的(C/N)_{mol} 一般在 20—400 之间, 海洋浮游动植 物的(C/N)_{mol} 在 6—7, 因此可以通过沉积物的 (C/N)_{mol} 值来判断陆源与海源的相对大小(Hedges *et al*, 1997)。红河水下三角洲表层沉积物的(C/N)_{mol} 值在 2.9—18.2 之间, 平均值为 8.3; 将样品中的无机氮校 正后, (C/Norg)_{mol} 在 3.6—26.1 之间, 平均值为 9.8。表 明沉积物中的有机物来源于陆源与海洋源的混合。

陆地植物和海洋浮游植物之间由于在进行光合 作用时固定碳的原理不一样,它们之间的 δ^{13} C(‰)不 同(Goñi *et al*, 1998)。陆地 C3 植物通过 Calvin-Benson 途径进行光合作用,其 δ^{13} C 在–28‰—–25‰之间;陆 地 C4 植物的 δ^{13} C 在–14‰—–10‰之间,海洋浮游植 物的 δ^{13} C 在–22‰—–19‰之间(Goñi *et al*, 1998; Fry *et al*, 1984)。红河水下三角洲沉积物的 δ^{13} C 为 –23.7‰±1.0‰。红河流域的主要以 C3 植被为主,C4 植被覆盖比较少(李杰等, 2009; Still *et al*, 2003),C4 植物对该区域的有机物输送相对于 C3 植物少得多, 因此由 δ^{13} C 所指示的该区域沉积物中的有机物来源 于陆源 C3 植物和海洋浮游植物。

2.3 木质素含量

 $\Sigma8(mg/10gDW)$ 表示每 10g 干燥沉积物中木质素 酚单体的含量, 8(mg/100mgOC)表示每 100mg 有机 碳中木质素酚单体的含量(Goñi *et al*, 1997, 1998)。红 河水下三角洲表层沉积物的 $\Sigma8(mg/10gDW)$ 和 8(mg/100mgOC)分别为 1.94±1.44 和 2.97±1.28。木质 素含量 $\Sigma8$ 和A8 都与平均粒径有显著的负相关,平均 粒径越大, $\Sigma8$ 和A8 越小;反之,平均粒径越小, $\Sigma8$ 和 A8 越大。

如图 3 所示,在 S01、T001、T008 和 T009 站位 的沉积物具有最小 Λ 8 值,其余站位的 Λ 8 都稳定在 2.9—4.9 之间。在 S01、T001、T008 和 T009 站位,平 均粒径为 100 μ m,砂的百分含量为 67.4。说明粒径是 控制沉积物中 Λ 8 的一个因素,粒径太大,不利于陆 源有机物的吸附,造成 Λ 8 值低下,这也与前人的研 究结果相吻合(Bergamaschi *et al*, 1997)。





在红河河口,由巴拉特河口主要向东南方输送 颗粒物,川漓河口向东北部,太平河口向东部输送颗 粒物(Duc *et al*, 2007)。由图 3 可以看出,从岸向海的 方向上,木质素含量存在先增大后减小的趋势。近岸 的四个站位木质素含量极小,在 10m 等深线至 20m 等深线之间含量出现极大值,然后向外减小。木质素 含量与粒度的变化一致(宋兵等, 2009),说明粒度在 控制木质素含量分布上有重要作用。

2.4 木质素特征参数

因为木质素只来自于维管植物,而维管植物主要存在于陆地上,所以木质素参数可以用来指示陆源植被的类型(Keil *et al*, 1998),红河流域的植被在以前的研究中已经被报道过(李杰等, 2009),可以与本研究相互验证。

S/V 可以指示木质素是来源于裸子植物还是被 子植物,裸子植物的的S/V值约为0,被子植物的S/V 值在 0.6—4.0 之间; C/V 可以指示木质素是来自木本 还是草本组织,木本组织的 C/V 值小于 0.05,草本组 织的 C/V 大于 0.2 (Goñi *et al*, 1997, 1998)。红河水下 三角洲的沉积物的 C/V 值为 0.29 \pm 0.13, S/V 值为 0.87 \pm 0.18,该地区的陆源有机质主要来自于被子植 物的草本组织输送,但在不同区域,物质来源有所不 同。在 S10、S11、S12、S13 站中,C/V 小于 0.2,显 示这些站位存在木本输送;在近岸的四个站位中 (S01,T001,T008,T009),S/V 值相对于其它站位较小 (图 4),这可能是因为降解的原因:S 系列的降解速率 比 V 系列的快一些,随着降解程度的增加,S/V 会变 小(Keil *et al*, 1998),S/V 和(Ad/Al)v存在负相关也可 以佐证这一点(R = -0.8, P < 0.001)。



图 4 红河近岸表层沉积物中木质素 C/V 和 S/V 比值 Fig.4 C/V ratio and S/V ratio of the surface sediments from the Red River subaqueous delta

木质素 V 系列的酸醛比(Ad/Al)v 指示有机物的 降解程度, 值在 0.2 附近说明是新鲜的(Hedges *et al*,

1979)、在 0.3—0.6 之间为中度降解的植物碎屑 (Opsahl et al, 1995)、大于 1 则认为木质素是与腐殖质 和土壤有机物结合在一起。红河水下三角洲沉积物的 (Ad/Al)v 在数值上可以划分成两个部分:近岸的四个 站位(S01, T001, T008, T009), (Ad/Al)v 的值为 1.39± 0.62;其它的站位, (Ad/Al)v 的值为 0.54±0.07。离岸 近的站位中的木质素比离岸远站位的木质素降解程 度高,主要来自于土壤有机物,离岸远站位中的木质 素主要来自植物碎屑。由前文粒径的讨论中可知,近 岸的站位中的沉积物都经历了水动力分选,原先沉 积在近岸的粒径小,密度低的颗粒在水动力的作用 向远岸站位输送,这些物质有机碳含量高,木质素含 量高;留下的物质都是颗粒粗(虞兰兰等, 2011),粒 径大,有机碳含量低,木质素含量低,而且经历了高 程度的降解作用,主要来自于土壤有机质。

3 有机物来源分析

3.1 陆源有机物来源

由(C/N)_{mol}、δ¹³C 等参数可以知道该区域的有机 物来自与陆源上 C3 植被输送的和海源的混合,除去 近岸的四个站位(S01, T001, T008, T009),其余站位 的δ¹³C 和 8 都存在显著的线性相关。由此,可以使 用简单的二端元模型来计算红河水下三角洲沉积物 中有机物的陆源与海源的相对比例。要区分陆源与海 源的相对含量,需要找到陆源与海源的端元值,可以 利用木质素作为计算端元。拟合δ¹³C 和 8 后(图 5):

 $\Lambda 8 = -1.17\delta^{13} C - 23.67 \tag{1}$

将A8 外推至 0,得到 δ^{13} C 为-20.23‰,位于前人 研究的海洋有机物的碳同位素范围内(Ertel *et al*, 1994,1986),说明该拟合是合理的。将红河流域沉积物 的平均 δ^{13} C 值-24.9‰代入公式(1),得到A8_{Terr} = 5.46。

因为海洋源中没有木质素的存在,所以各站位 中所含陆源有机质的比例为:

Terr% =
$$\Lambda 8_{\text{Sample}} / \Lambda 8_{\text{Terr}}$$
 (2)
式中, Terr%代表各站位中陆源有机物的比例。

图 6 为根据公式(2)计算得到的各站位的陆源比 例(圆形越大说明陆源有机质越高)。由图 6 可以看出, 在自西向东的两条断面(S01—S07 和 T001—T006)上, 陆源有机质的比例有先增大后减少的趋势,在平行于 沿岸的断面(S07—T007),陆源物质比例变化不明显。

3.2 与其它河口的比较

与长江口、墨西哥湾和路易斯安那陆架相比,红 河口水下三角洲表层沉积物的木质素含量(A8)较高。



图 5 红河口表层沉积物的δ¹³C (‰)与Λ8 (mg/100mgOC) Fig.5 δ¹³C (‰) and Λ8 (mg/100mgOC) of the surface sediments from the Red River subaqueous delta





而在木质素含量与距离河口远近负相关上,在红河 口水下三角洲中并没有明显体现,原因是因为最深 的样品也只是采自 25m 水深,并没有其它研究区域 广泛。

但是在有机物降解程度的比较中发现,红河口的陆源有机物比长江口的新鲜,红河口的(Ad/Al)v平均为0.7,而长江口沉积物的(Ad/Al)v平均为0.9(杨丽

阳等,2008),说明红河口和长江口的陆源有机物来源 并不一致,红河口水下三角洲中木质素来源既有高 度降解的土壤有机质,也有新鲜的植物碎屑;而长江 口主要来自于高度降解的土壤有机质(杨丽阳等, 2008)。

4 结论

红河所携带的陆源有机物从红河北部四个主要 河口输入北部湾,其中太平、川漓、和巴拉特河口输 出的陆源物质可以输送到较远的区域。由于水动力分 选的作用,富含新鲜木质素的细颗粒物质被带到离 岸远一些的站位后沉积下来,使得离岸近的站位木 质素含量低,离岸远的站位木质素含量高。

参考文献

- 王 伟,李安春,徐方建等,2009.北黄海表层沉积物粒度分 布特征及其沉积环境分析.海洋与湖沼,40(5):525—531
- 李 杰, 李 珍, Dang Xuan Phong 等, 2009. 越南红河流域区 不同沉积环境的植被分布. 广西植物, 29(6): 744—750
- 杨丽阳,吴 莹,张 经等,2008. 长江口邻近陆架区表层沉 积物的木质素分布和有机物来源分析. 海洋学报,30(5): 35—42
- 吴自军,周怀阳,彭晓彤,2009.珠江口及其邻近海域沉积物 甲烷-硫酸根界面分布深度及影响因素.海洋与湖沼, 40(3):249—260
- 宋 兵,李 珍,李 杰等,2009. 越南红河水下三角洲北区
 表层沉积物类型及分布特征初探.海洋通报,28(6):78—
 83
- 虞兰兰, 江文胜, 2011. 黄、东海悬浮颗细颗粒物浓度和粒径 分布变化研究. 海洋与湖沼, 42(4): 474—481
- Bergamaschi B A, Tsmakis E, Keil R G et al, 1997. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(6): 1247—1260
- Berner R A, 1989. Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. Palaeogography Palaeoclimatology Palaeoecology, (73): 97—122
- Duc D M, Nhuan M T, Ngoi C V et al, 2007. Sediment distribution and transport at the nearshore zone of the Red River delta, Northern Vietnam. Journal of Asian Earth Sciences, 29: 558—565
- Ertel J R, Hedges J I, 1994. The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic and base-insoluble fractions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48: 2065–2074
- Ertel J R, Hedges J I, Devol A H et al, 1986. Dissolved humic

substances of the Amazon River system. Limnology and Oceanography, 31: 739-754

- Fry B, Sherr E B, 1984. δ¹³C measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. Contributions to Marine Science, 27: 13–47
- Goñi M A, Ruttenberg K C, Eglinton T I, 1997. Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the Gulf of Mexico. Nature, 389: 275–278
- Goñi M A, Ruttenberg K C, Eglinton T I, 1998. A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(18): 3055–3075
- Hedges J I, 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. Marine Chemistry, 39(1/3): 67-93
- Hedges J I, Keil R G, 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. Marine Chemistry, 49: 81—115
- Hedges J I, Keil R G, Benner R, 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? Organic Geochemistry, 27(5/6): 195—212

- Hedges J I, Mann D C, 1979. The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43: 1809—1818
- Keil R G, Tsamakis E, Giddings J C et al, 1998. Biochemical distributions (amino acids, neutral sugars, and lignin phenols) among size-classes of modern marine sediments from the Washington coast. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(8): 1347—1364
- Nhuan M T, Hai T Q, Ngoi C V *et al*, 1996. Establishing environmental geological map of shallow sea (0—30m deep) in Ngason-Haiphong Area, scale 1:500000 (in Vietnamese)
- Opsahl S, Benner R, 1995. Early digenesis of vascular plant tissues: Lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59: 4889– 4904
- Schlesinger W H, Melack J M, 1981. Transport of organic carbon in the world's rivers. Tellus, 33: 172–187
- Still C J, Berry J A, Collatz G J *et al*, 2003. Global distribution of C3 and C4 vegetation: Carbon cycle implications. Global Biogeochemical Cycles, 17(1): doi:10.1029/2001GB001807

DISTRIBUTION AND SOURCE OF ORGANIC MATTER IN THE SURFACE SEDIMENTS FROM THE RED RIVER SUBAQUATIC DELTA, VIETNAM

LI Zhong-Qiao¹, WU Ying¹, LI Zhen¹, SONG Bing¹, DANG Xuan Phong²

State Key Laboratory of Coastal and Estuary Research, East China Normal University, Shanghai, 200062;
 Institute of Geography, Vietnamese Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam)

Abstract The Red River in Vietnam is a typical tropical river, and its continental shelf receives a lot of terrestrial input. Several surface sediments from the Red River subaqueous delta were collected and analyzed for elemental, stable carbon isotopes and lignin phenols. C/N ratios varied from 2.7 to 18.7, corresponding with bulk δ^{13} C (‰) values of -22.8‰— -25.9‰. A8 (A8 = sum of vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols produced by CuO oxidation of 100mg organic carbon) values lied between 0.2 and 4.9mg/100mgOC, which were much higher than those of other reported areas. Besides, A8 values showed obvious linear relationship with δ^{13} C, which implied that a simple two end-member model could be applied to calculate the contribution of terrestrial organic matter input. The results showed the percentage of terrestrial organic matter in the surface sediments varied from 3.7% to 89.5%, which was strongly related to the grain size. C/V (0.29±0.13) and S/V (0.87±0.18) ratios indicated that this terrestrial organic matter originated from the mixture of woody and non-woody angiosperm plants. (Ad/Al)v values (average value 0.70) suggested that this terrestrial organic matter in the subaqueous delta was moderately degraded.

Key words The Red River in Vietnam; Sediments; Organic matter; Lignin