



北部湾涠洲岛海域沉积物中物质来源解析 ——来自元素、稳定同位素、放射性核素的证据

林武辉, 余锦萍, 余克服, 刘昕明, 莫珍妮, 宁秋云, 李英花, 李玉婷

引用本文:

林武辉, 余锦萍, 余克服, 等. 北部湾涠洲岛海域沉积物中物质来源解析 ——来自元素、稳定同位素、放射性核素的证据[J]. 沉积学报, 2021, 39(3): 621–630.

LIN WuHui, YU JinPing, YU KeFu, et al. Source Identification in A 210Pb-dated Sediment Core near Southwest Weizhou Island, Beibu Gulf: Evidence from Elements, Stable Isotopes, and Radionuclides[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2021, 39(3): 621–630.

相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

崇明岛H12孔百年来长江入海沉积物来源变化及原因

Provenance Tracing of Sediment in Changjiang Estuary in the Past 150 Years and the Implications: Case study in core H12 at Chongming Island

沉积学报. 2020, 38(6): 1204–1214 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2020.002>

新疆乌伦古湖沉积物粒度特征揭示的环境信息

Environmental Information Inferred from Environmentally Sensitive Grain-size Component Records in Wulungu Lake, Xinjiang

沉积学报. 2017, 35(6): 1158–1165 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2017.06.007>

沉积过程中有机碳及Globigerinoides ruber氧、碳同位素变化特征——以南海南部为例

Changes of TOC and $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ from Globigerinoides ruber during the Deposition Process in the Southern South China Sea

沉积学报. 2017, 35(4): 730–739 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2017.04.007>

可可西里古湖泊沉积物有机碳 $\delta^{13}C$ 变化特征及其影响因素

Variation Characteristics and Influencing Factors of Organic Carbon Isotope from Palaeolake Sediments in Hoh Xil Area

沉积学报. 2016, 34(2): 260–267 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.02.005>

南极普里兹湾表层沉积物微量元素分布特征及其物源指示意义

Distribution and Sources of Trace Metals in the Surface Sediments of Prydz Bay, Antarctica

沉积学报. 2016, 34(2): 308–314 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.02.009>

文章编号: 1000-0550(2021)03-0621-10

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2020.048

北部湾涠洲岛海域沉积物中物质来源解析 ——来自元素、稳定同位素、放射性核素的证据

林武辉^{1,2}, 余锦萍¹, 余克服^{1,2}, 刘昕明³, 莫珍妮³, 宁秋云³, 李英花³, 李玉婷¹

1. 广西大学海洋学院, 南宁 530004

2. 广西南海珊瑚礁研究重点实验室, 南宁 530004

3. 广西海洋研究院, 南宁 530022

摘要 沉积物的物质来源问题是海洋沉积学所关注的关键问题。以北部湾涠洲岛海域的沉积柱样为例, 在过剩²¹⁰Pb法构建良好的年代框架基础上, 利用元素、稳定同位素、放射性核素多种方法, 解析沉积物中有机物和无机物的来源问题。结果显示: 基于 $\delta^{13}\text{C}$ 指标获得的沉积物中海源和陆源有机物的平均贡献比例分别为95.0%和5.0%; 基于Al、Cu、⁴⁰K、²²⁶Ra多种代用指标的端元混合模型计算沉积物中生物成因和碎屑成因的无机物平均贡献比例分别为64.1%和35.9%; 而沉积物中Pb分布无法满足端元混合模型的结果, 说明存在人类活动的可能影响。进一步构建沉积柱样中基于 $\delta^{13}\text{C}$ 的陆源有机物和基于⁴⁰K的生源无机物的贡献比例的年代变化趋势, 发现该变化趋势与人类活动和气候变化(厄尔尼诺现象)密切相关。总之, 利用元素、稳定同位素、放射性核素多种方法综合解析沉积物中物质来源问题, 尝试探索多种物源识别的代用指标, 为北部湾涠洲岛海域的生态环境管理提供一定的科学依据。

关键词 物源来源; ²¹⁰Pb_{ex}定年; ⁴⁰K; $\delta^{13}\text{C}$; 珊瑚礁

第一作者简介 林武辉, 男, 1987年出生, 博士, 讲师, 海洋过程的同位素示踪、海洋放射性监测与评价,

E-mail: linwuhui8@163.com

通信作者 余克服, 男, 教授, E-mail: kefuyu@scsio.ac.cn

中图分类号 P736 文献标志码 A

0 引言

海洋沉积物是许多物质的归宿, 被称为记录过去环境变化重要的“档案馆”, 在特定情况下也可能成为“二次污染源”^[1-3]。沉积物中物质来源问题是海洋沉积学所关注的重要科学问题, 而代用指标是解析物质来源的重要工具^[4]。比如, 海洋沉积物中总有机碳(TOC)的海源与陆源问题可以用C/N比值和 $\delta^{13}\text{C}$ 识别^[5]; 海洋沉积物中无机物的陆地来源问题可以用Al、Ti、稀土元素、²²⁶Ra/²³⁸U、²³²Th/²³⁸U等手段识别^[1,6-8]。

北部湾位于南海西北部, 是我国西南地区重要的海上通道。北部湾沿岸浅海和滩涂广阔无垠, 拥有红树林、海草床、珊瑚礁多种典型海洋生态系统, 是我国重要的渔场之一^[9], 也是我国生态环境质量较

好的海域之一^[1,10]。涠洲岛位于北部湾海域的中北部, 是中国最年轻的火山岛, 拥有珊瑚礁国家级海洋公园, 是广西重要的旅游名片, 仅2019年上岛人数就超过160万人次。

然而, 随着涠洲岛上居民和游客的日益增多, 旅游业和工业(北部湾油气终端处理厂)的快速发展, 以及近年来人类活动和气候变化共同导致涠洲岛海域的生态环境面临较大压力, 造礁珊瑚覆盖度不断下降^[11]。本研究在涠洲岛西南海域采集沉积柱样, 在过剩²¹⁰Pb法定年的基础上, 利用元素(TOC、Al、Cu、Pb)、稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$)、放射性核素(⁴⁰K和²²⁶Ra)多种方法解析沉积物中有机物和无机物的物质来源问题, 尝试探索物源识别研究中新的代用指标(⁴⁰K和²²⁶Ra), 诊断人类活动的信号, 反演近百年以来沉积物中陆

收稿日期: 2020-04-09; 收修改稿日期: 2020-07-21

基金项目: 国家自然科学基金(41906043); 广西自然科学基金(2019GXNSFAA185006, 2017GXNSFBA198096)[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41906043; Natural Science Foundation of Guangxi Province, No. 2019GXNSFAA185006, 2017GXNSFBA198096]

源有机物和生源无机物的变化趋势,为人类活动和气候变化(厄尔尼诺)提供科学证据,同时也为涠洲岛生态环境的科学管理提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究于2016年10月25日在北部湾涠洲岛(WZ)西南方向20 m水深的海域利用水肺潜水方式采集沉积柱样,尽量减少因采样方式引起的沉积物扰动,采样站点如图1。该沉积柱样总长度为41 cm,采样后在涠洲岛上进行分样,0~20 cm以1 cm间隔分样,20~41 cm以2 cm间隔分样,分样后立即冷冻保存。取出样品解冻、称重,在60 °C的烘箱中烘干(2 d以上)至恒重,将沉积物研磨过筛(100~150目),取20 g沉积物粉末,装盒密封后放置30 d,待²²⁶Ra及其子体核素达到平衡状态,进一步利用高纯锗γ谱仪测量放射性核素。

1.2 γ谱仪测量及²¹⁰Pb_{ex}测年方法

本研究使用高纯锗γ谱仪(Canberra Be6530)进行放射性核素测量,铅室从外到内依次为9.5 mm不锈钢、150 mm铅、1 mm锡和1.6 mm高纯度铜,以降低仪器本底。仪器相对探测效率为63.4%,在1 332 keV的能量分辨率为1.58 keV。标准源来自国际原子能机构(IAEA)提供的爱尔兰海沉积物标准(IAEA-385)。每个层位样品在高纯锗γ谱仪中测量2~3 d后,选取46.5 keV处的峰面积来计算²¹⁰Pb的活度,选取²²⁶Ra的子体²¹⁴Bi在609.3 keV处的峰面积来计算²²⁶Ra的活度。²¹⁰Pb和²²⁶Ra活度和不确定度的计算

方法如公式(1),(2)所示:

$$A = \frac{(n_T - n_0)}{\varepsilon m} e^{\lambda(t_1 - t_0)} \quad (1)$$

$$\delta A = A \times \sqrt{\frac{n_{CT} + n_{G0}}{T(n_T - n_0)^2}} \quad (2)$$

式中: n_T 和 n_0 分别代表目标核素对应的γ射线的样品和仪器本底的净计数率; n_{CT} 和 n_{G0} 分别代表目标核素γ射线全能峰的样品和仪器本底的总计数率(包括环境本底和电子学噪声); λ 为衰变常数; t_1 和 t_0 分别为仪器测量和样品采样时刻; T 为仪器的测量时间; ε 和 m 代表相对探测效率和样品重量。

本研究采用过剩²¹⁰Pb法(²¹⁰Pb_{ex})进行沉积物测年。沉积物中总²¹⁰Pb包含两部分:²²⁶Ra衰变所支持的²¹⁰Pb(²¹⁰Pb_{sup})和颗粒物进入沉积物前所吸附的过剩态²¹⁰Pb(²¹⁰Pb_{ex})。因此,沉积物中总²¹⁰Pb减去²¹⁰Pb_{sup}(长期平衡中²¹⁰Pb_{sup}活度等于²²⁶Ra活度),即为过剩态²¹⁰Pb(²¹⁰Pb_{ex})。²¹⁰Pb_{ex}测年的基本原理为,随着深度增加,沉积物年龄变老,²¹⁰Pb_{ex}活度衰变降低。²¹⁰Pb的半衰期为22.3 a,是研究百年以来海洋过程的良好测年手段^[12]。图2简单描述海洋沉积物中²¹⁰Pb的来源过程(大气和海洋过程)和测年原理^[12-13]。

目前,海洋沉积物中²¹⁰Pb_{ex}测年中常用3种模式:恒定初始浓度模式(CIC)、恒定通量恒定沉积速率模式(CFCS)、恒定补给速率模式(CRS),不同模式的假设条件存在一定差别,其中CRS模式的假设条件相对比较符合实际情况,是目前应用范围较广的²¹⁰Pb_{ex}测年模式^[12,14-15]。本文利用CRS模式对沉积物中²¹⁰Pb_{ex}数据进行处理,相应的计算公式如下:

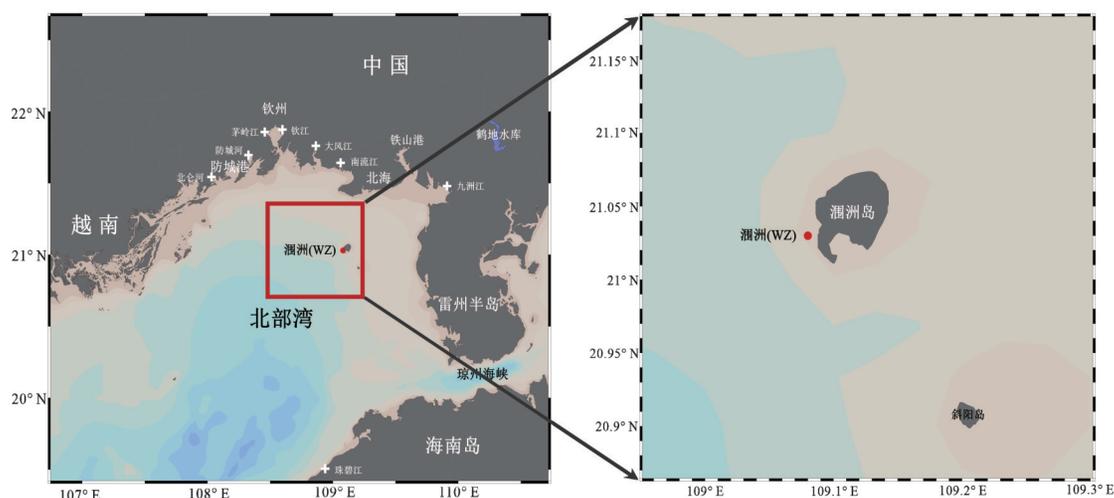


图1 涠洲岛海域沉积柱样采样站点

Fig.1 Station map of the WZ sediment core

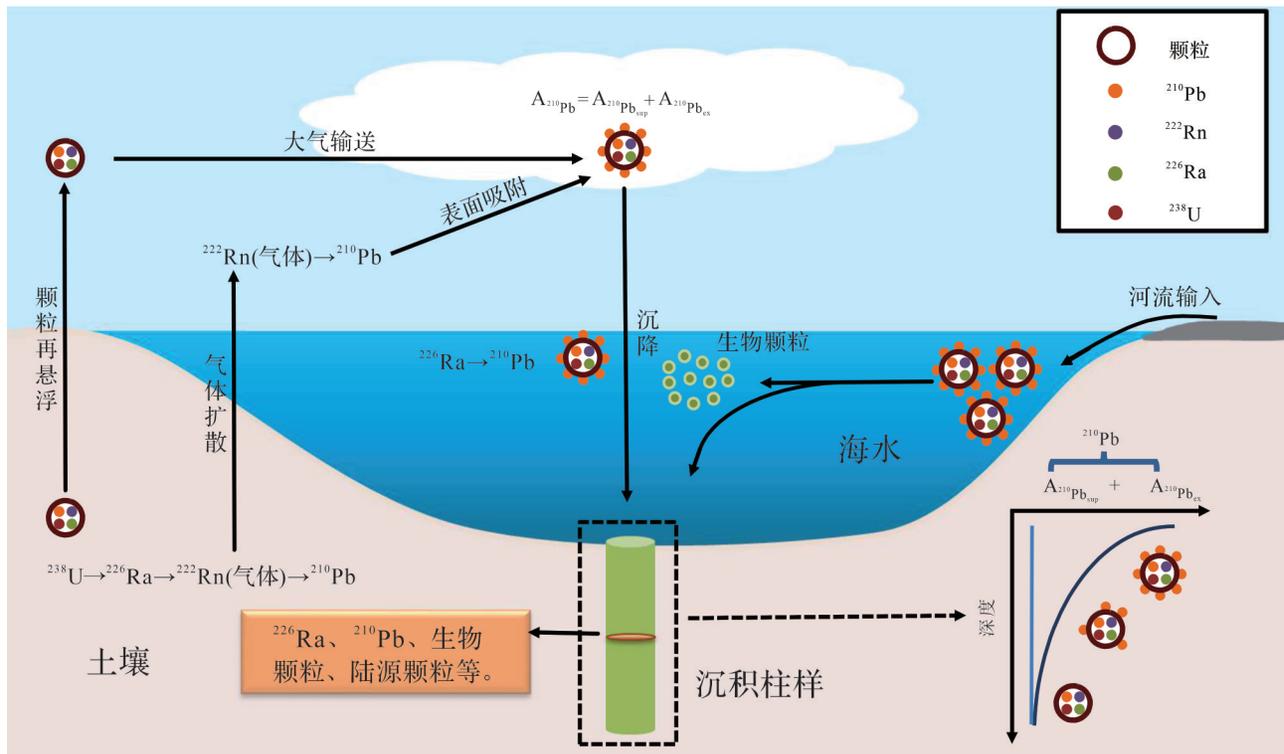


图2 海洋沉积物中²¹⁰Pb来源和测年原理(据前人的研究成果总结绘制^[12-13])

Fig.2 Schematic diagram for the source of ²¹⁰Pb and the principle of ²¹⁰Pb chronology in marine sediment (The illustration is redrawn according to previous studies^[12-13])

$$I_1 = A_1 \times D_1 \times \rho_1 \times 10 \quad (3)$$

$$I_i = \frac{1}{2} \times (A_i + A_{i-1}) \times (D_i - D_{i-1}) \times \rho_i \times 10 \quad (i \geq 2) \quad (4)$$

$$I_x = \sum_{i=1}^x I_i \quad (5)$$

$$t = -\frac{1}{\lambda} \times \ln\left(1 - \frac{I_x}{I_\infty}\right) \quad (6)$$

$$\delta t = \frac{1}{\lambda} \times \frac{1}{\frac{I_x}{I_\infty} - 1} \times \sqrt{\left(\frac{\delta I_x}{I_x}\right)^2 + \left(\frac{\delta I_\infty}{I_\infty}\right)^2} \quad (7)$$

式中: I_i 为第*i*层蓄积量(Bq/m²), A_i 为*i*层²¹⁰Pb_{ex}的活度(Bq/kg), ρ 为干密度(g/cm³), D 为深度(cm), t 为每一层的沉积时间(a), I_x 为*x*深度以上²¹⁰Pb_{ex}的总蓄积量(Bq/m²), I_∞ 为整个沉积柱样²¹⁰Pb_{ex}的总蓄积量(Bq/m²), λ 为²¹⁰Pb的衰变常数, δt 表示年龄的不确定度。

此外,高纯锗 γ 谱仪可以利用1 460.8 keV能量峰,定量沉积物中⁴⁰K活度^[18,16]。本实验室定期测量仪器本底和探测效率,制作质量控制图以保证仪器的稳定性;同时本研究采用国际原子能机构(IAEA-385)

和中国计量科学研究院提供的沉积物标准源进行交叉验证,以保证数据的可靠性。2017—2018期间实验室多次参加并顺利通过国家海洋环境监测中心和中广核苏州热工院组织的海洋沉积物/土壤中放射性核素全国性的比对活动,所有目标核素的比对结果均顺利通过。

1.3 总有机碳与有机质稳定碳同位素测定

实验采用元素分析仪—稳定同位素质谱仪联机(Flash EA 1112 HT-Delta V Advantages, Thermo Fisher公司)对样品的TOC及其 $\delta^{13}C$ 进行测量,在前处理中确保加入过量的酸,以除去样品中碳酸钙的影响。 $\delta^{13}C$ 值参考国际标准物质PDB(Pee Dee Belemnite),计算公式如(8)所示:

$$\delta_s (\text{‰}) = \left(\frac{R_s}{R_{std}} - 1\right) \times 10^3 \quad (8)$$

式中: δ_s 代表样品中有机物的 $\delta^{13}C$, R_s 代表样品中¹³C/¹²C比值, R_{std} 代表标准物质¹³C/¹²C比值。本部分测量工作在自然资源部第三海洋研究所完成。

1.4 元素的分析方法

Al元素的分析采用美国EPA-Method-3051A的微波酸消解提取方法,采用ICP-MS(Aglient 7800)仪

器测量。具体操作为:将所有器皿和消解罐,用10%硝酸和超纯水清洗两遍后烘干待用,称取0.5 g沉积物样品加10 mL浓硝酸($\geq 65\%$, Sigma-Aldrich, USA)于fluorocarbon polymer消解罐中,利用程序升温密闭微波消解仪在温度175 °C下消解5分钟,待冷却后取出消解罐,静置12 h,取上清液稀释后,上机测量。Al元素测量在香港科技大学深圳研究院海洋环境实验室完成测量工作。Cu和Pb元素依据《海洋监测规范》(GB 17378—2007)中沉积物分析方法对样品进行处理,并采用原子吸收分光光度法上机测定元素含量,本部分测量工作在广西海洋研究院完成。

2 结果与讨论

2.1 ^{210}Pb 活度与 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 年代学

本研究的沉积柱样中 ^{210}Pb 和 ^{226}Ra 活度为16.7~47.0 Bq/kg和11.0~25.4 Bq/kg, ^{210}Pb 活度随深度而降低, ^{226}Ra 活度随深度没有显著升高/降低趋势, ^{210}Pb 和 ^{226}Ra 的深度剖面图如图3a,基于CRS模式获得的沉积柱样中每层样品的年龄如图3b。

2.2 沉积物中TOC来源解析

海洋沉积物中TOC可分为以陆地植被为主的海洋外部来源和以海洋藻类光合作用为主的海洋内部来源两大类,有机物中 $\delta^{13}\text{C}$ 是判断陆地外部来源和海洋内部来源两类有机物的常用指标^[5]。通常情况下,

陆源有机物的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -28‰ ~ -25‰ ,海源有机物的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -23‰ ~ -18‰ ^[17]。本研究的沉积柱样中TOC的含量为0.46%~0.55%,平均值为0.50%; $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围为 -20.5‰ ~ -20.2‰ ,平均值为 -20.3‰ 。TOC和 $\delta^{13}\text{C}$ 的垂直剖面分布如图4,可以看出TOC随着深度的变浅而略有上升, $\delta^{13}\text{C}$ 随着深度变浅存在下降趋势。

如果假设陆源和海源的TOC中 $\delta^{13}\text{C}$ 端元值分别为 -26.5‰ 和 -20‰ ^[5,18],根据 $\delta^{13}\text{C}$ 二端元混合模型的原理,利用公式(9)、(10)可以定量计算涠洲岛沉积物中陆源和海源有机物贡献比例平均值分别为5.0%和95.0%,范围分别为3.0%~8.2%和91.8%~97.0%。因此,涠洲岛海域沉积物中TOC总体上以海源为主。

$$f_{\text{T}}(\%) = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{M}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{S}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{M}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{T}}} \times 100\% \quad (9)$$

$$f_{\text{M}} = 100\% - f_{\text{T}} \quad (10)$$

式中: f_{T} 和 f_{M} 分别为陆源和海源有机物的贡献比例(%), $\delta^{13}\text{C}_{\text{M}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{T}}$ 分别为海源和陆源有机碳的端元值, $\delta^{13}\text{C}_{\text{S}}$ 为样品有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 。

2.3 沉积物中无机物来源解析

本研究的沉积柱样中无机物的贡献比例为~99.5%。WZ沉积柱样在涠洲岛的西南方向,是该区域中造礁活珊瑚覆盖度最高的海域^[11]。此外,涠洲岛也是中国最年轻的火山岛^[9]。因此,WZ沉积柱样中的沉积物可能同时受到造礁珊瑚来源的生物成因矿物和火成岩风化的碎屑成因矿物的共同影响。

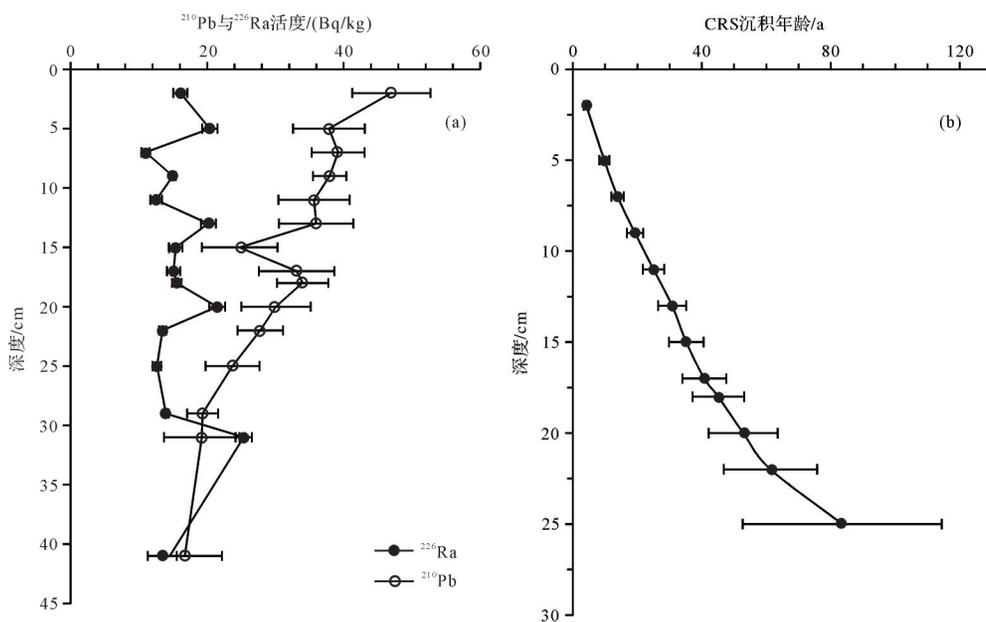
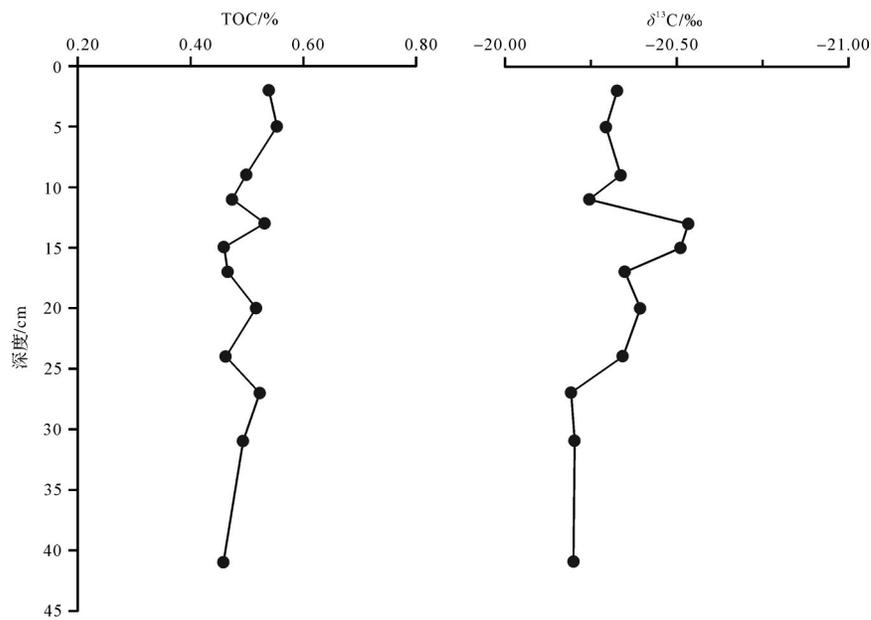


图3 沉积柱样中放射性核素 ^{210}Pb 与 ^{226}Ra 活度剖面图(a)及基于CRS模式的各层沉积物年龄分布图(b)

Fig.3 Vertical profiles of ^{210}Pb and ^{226}Ra activities in the sediment core at WZ station (a) and age profile of the sediment core derived from CRS (constant rate of ^{210}Pb supply) model (b)

图4 沉积柱样中TOC和 $\delta^{13}\text{C}$ 的剖面图Fig.4 Vertical profiles of total organic carbon (TOC) and $\delta^{13}\text{C}$ in the sediment core at WZ station

Al元素是地壳中含量最高的金属元素,然而由于海洋中Al具有较强的颗粒活性,海水中Al浓度往往很低。Al是海洋沉积学中解析沉积物物质来源常用的代用指标^[20]。本研究测量的WZ沉积柱样中Al浓度范围为19.0~30.4 mg/g,平均值为23.4 mg/g。WZ沉积物中Al浓度(23.4 mg/g)介于地壳端元(81.5 mg/g)和造礁珊瑚骨骼端元(0.022 4 mg/g)之间^[21-22],根据Al的二端元模型计算获得的WZ沉积物中生物成因和碎屑成因的无机物贡献比例为71.3%和28.7%(图5a)。

^{40}K 是K元素的同位素,K也是许多硅酸盐矿物(比如钾长石)中常见元素,Al和K同时都属于亲石类元素(Lithophile)。前人研究表明生物成因的造礁珊瑚骨骼中 ^{40}K 平均活度为11.7 Bq/kg^[7,16,23-24],显著低于碎屑成因的地壳中 ^{40}K 平均活度(720 Bq/kg)^[1]。因此,根据 ^{40}K 的二端元模型计算获得的WZ沉积物中生物成因和碎屑成因的无机物贡献比例为56.9%和43.1%。

先前的研究结果显示造礁珊瑚骨骼中 ^{226}Ra 活度(3.16 Bq/kg)也显著低于地壳中 ^{226}Ra 活度(37.2 Bq/kg)^[7,16,24]。WZ沉积柱样的 ^{226}Ra 平均活度为16.2 Bq/kg,根据 ^{226}Ra 的二端元模型计算获得的WZ沉积物中生物成因和碎屑成因的无机物贡献比例为61.7%和38.3%。此外,本研究发现WZ沉积柱样中Cu元素平均浓度(11.4 $\mu\text{g/g}$)也介于造礁珊瑚骨骼(2.99 $\mu\text{g/g}$)

和地壳平均值(28.0 $\mu\text{g/g}$)之间^[21-22,25]。根据Cu的二端元模型计算获得的WZ沉积物中生物成因和碎屑成因的无机物贡献比例为66.4%和33.6%。

综上,如图5所示Al、Cu、 ^{40}K 、 ^{226}Ra 浓度/活度在珊瑚骨骼和地壳中端元值均有显著的差别。WZ沉积物中4个指标的浓度/活度也都介于双端元值之间,不同指标计算获得WZ沉积物中生物成因和碎屑成因的无机物贡献比例也较为一致,平均值为64.1%和35.9%。本文针对沉积物中代用指标的探索,可能将是现有的物源识别技术(Al、Ti、Fe、稀土元素等)的有益补充。

2.4 人类活动的信号识别

Pb曾经是汽油的抗震添加剂,是全球范围内广泛存在的污染物^[26]。虽然珊瑚骨骼和地壳中Pb浓度的端元值存在显著差别,然而WZ沉积柱样中Pb浓度值并没有在珊瑚骨骼和地壳的端元值之间(图6a)^[22,25],Pb的分布模式不同于Al、Cu、 ^{40}K 、 ^{226}Ra 所呈现的二端元混合模型的结果。图6表明可能存在人类活动贡献额外的Pb浓度,使得WZ沉积物中Pb浓度升高,Pb剖面图也发现表层沉积物中Pb浓度的升高趋势。图6b显示,20世纪50年代开始Pb的含量开始升高,直至1985后才开始下降。前人利用南海珊瑚骨骼Pb/Ca值的变化情况,发现20世纪50年代末有人为输入Pb进入海洋,且时间与越南战争时间(1955—1975年)存在重叠,军事活动使得大量含铅

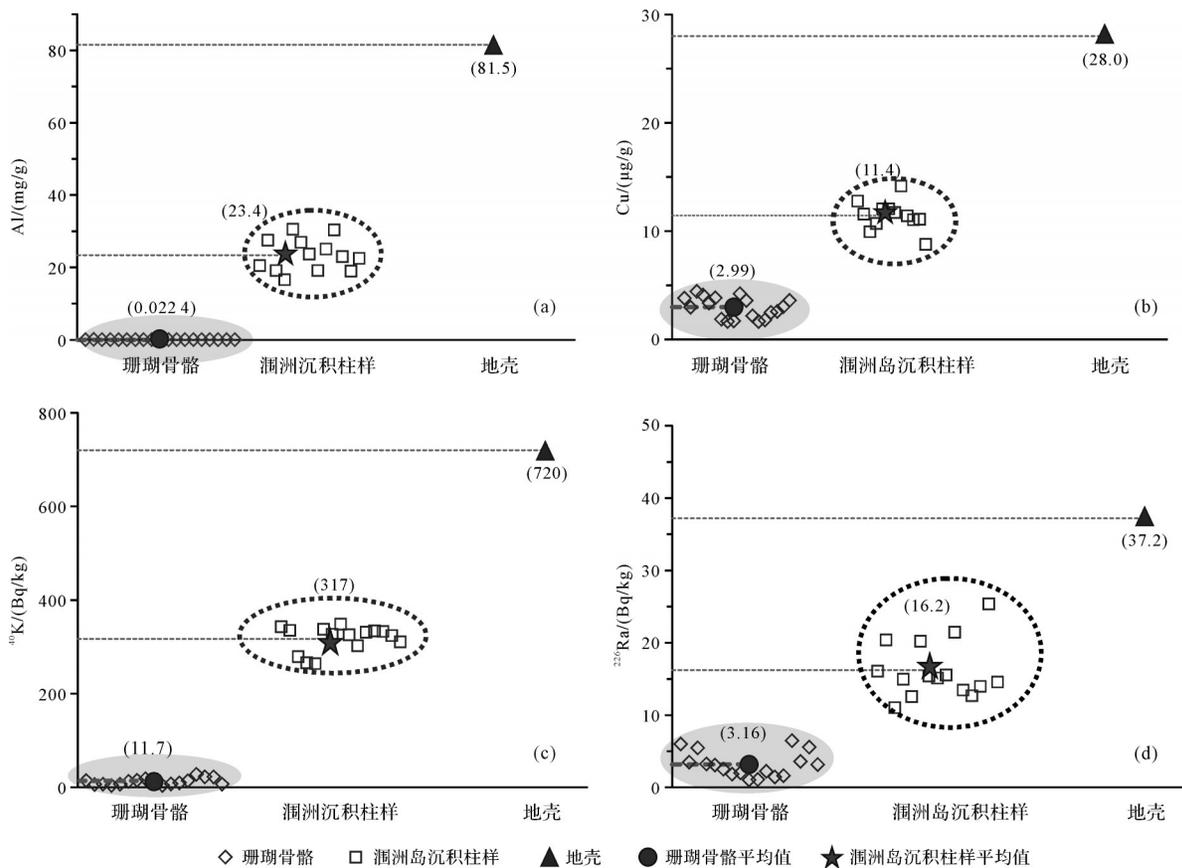


图5 WZ沉积柱样中Al (a)、Cu (b)、⁴⁰K (c)、²²⁶Ra (d)浓度/活度及珊瑚骨骼与地壳的端元值

Fig.5 Concentration/Activity of Al (a), Cu (b), ⁴⁰K (c), and ²²⁶Ra (d) in the WZ sediment core and its two endmembers: coral skeleton and crust

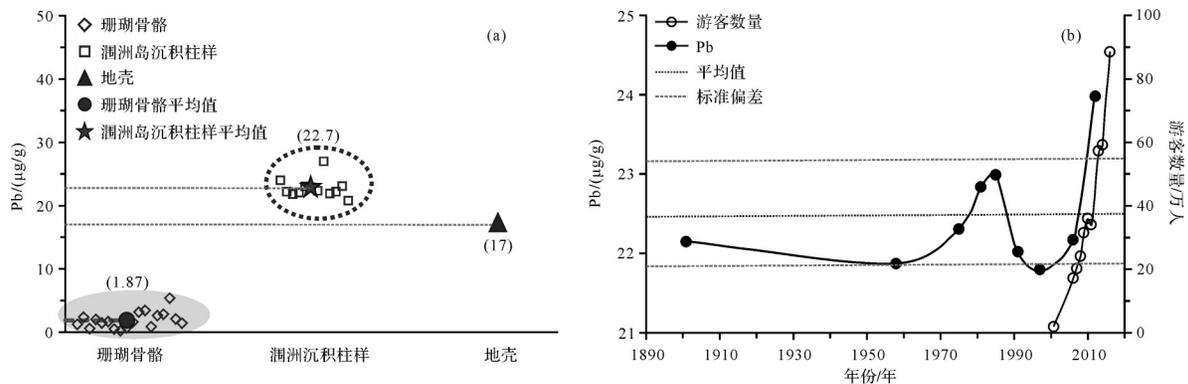


图6 WZ沉积柱样中Pb浓度与端元分布图(a), Pb浓度历史变化和游客数量变化图(b)

Fig.6 Pb concentration in the WZ sediment core and its two endmembers, coral skeleton and crust, and historical changes of Pb concentration and visiting tourists in the area

的油漆和废气进入海洋^[27], 涠洲岛沉积物中Pb含量在50年代的增加与该战争可能存在关联。涠洲岛沉积物中Pb含量在1997—2012年处于不断上升状态, 且与这段时间内的涠洲岛的游客数量的上升趋势一致。近年来, 涠洲岛游客数量的不断增长, 工业排放和船舶污染的加剧, 以及涠洲岛石油终端处理厂的

运行, 这些因素都可能导致涠洲岛海域中沉积物Pb浓度的升高, 最终导致人类活动对该地区的海洋生态环境压力增加。

2.5 沉积物中物质来源的变化趋势

在²¹⁰Pb_{ex}年代框架下, 本研究利用 $\delta^{13}C$ 和⁴⁰K方法进一步探讨WZ沉积柱样中陆源有机物和生源无

机物的比例变化特征和控制因素。如图7所示,相对于沉积柱样的平均值(图7中的虚线)陆源有机物比例总体上有上升趋势(随着岛礁的开发建设,岛民和旅游人数的增加,加速陆源物质进入海域的沉积物中),而生源无机物比例存在下降趋势(造礁珊瑚的退化)。WZ沉积柱样中陆源有机物和生源无机物的比例变化特征还可以进一步细分为3个时期。

首先,北海地方志中记载1860年后清末首批岛民在涠洲岛开荒定居,直至1985年期间沉积物中陆源有机物的比例不断升高,可能是由于岛民开荒过程而不断增加陆地植被等有机物排放进入海洋中。与此同时,生源无机物的比例呈现波动状态,没有显著的变化趋势。其次,在1986—1997期间,海洋生源无机物贡献比例的增加,导致陆源有机物比例的减少,陆源有机物和生源无机物呈现反相相关的特征。该区间段的涠洲岛造礁珊瑚的覆盖度实际上也有所升高^[11],可能提供更多的生物成因矿物进入沉积物中。1998年是全球厄尔尼诺显著增强的年份,海水变暖导致全球珊瑚礁存在大面积退化的现象^[28]。涠洲岛的造礁珊瑚在这期间也存在退化现象^[11],生源无机物比例降低,因此沉积柱样中在1998年左右存在生源无机物比例的峰值。最后,自1998年以来涠洲岛珊瑚礁不断退化^[11],WZ沉积柱样中生源无机物贡献比例也存在显著的降低趋势,而陆源有机物的比

例无法看出显著变化趋势。因此,WZ沉积柱样中物质来源与岛礁开发建设过程中的人类活动和气候变化导致的珊瑚礁覆盖度波动变化密切相关。

2.6 沉积物中物质来源与代用指标的示踪机制

代用指标是解析海洋沉积物中物质来源的重要工具。图8显示,涠洲岛海域的沉积物中不同物质来源的代用指标特征包含:由岩石风化后通过河流输入的陆源碎屑中较高浓度的Al、Cu、⁴⁰K、²²⁶Ra以及较低的 $\delta^{13}\text{C}$ 信号特征;来自海洋内部的生源颗粒物产生的含有较低浓度的Al、Cu、⁴⁰K、²²⁶Ra以及较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 信号特征;通过大气沉降及河流输运进入海洋的高浓度人为污染物(比如,Pb)信号特征。这些物质在海洋中经历复杂的生物地球化学过程后最终埋藏进入海洋沉积物中。通过对沉积物中代用指标的解读,我们可以掌握近百年来涠洲岛海域的海洋生态环境变化趋势及其原因,最终为海洋生态环境的管理和保护提供科学依据。

3 结论

本研究基于²¹⁰Pb_{ex}法,利用CRS模式较好的构建WZ沉积柱样的年代框架。本文进一步利用TOC的 $\delta^{13}\text{C}$ 指标,发现WZ沉积柱样中海源有机物和陆源有机物的比例分别为95.0%和5.0%;利用Al、Cu、⁴⁰K、²²⁶Ra指标,计算获得WZ沉积柱样中生物成因和碎屑成因的无机物贡献比例的平均值为64.1%和35.9%。

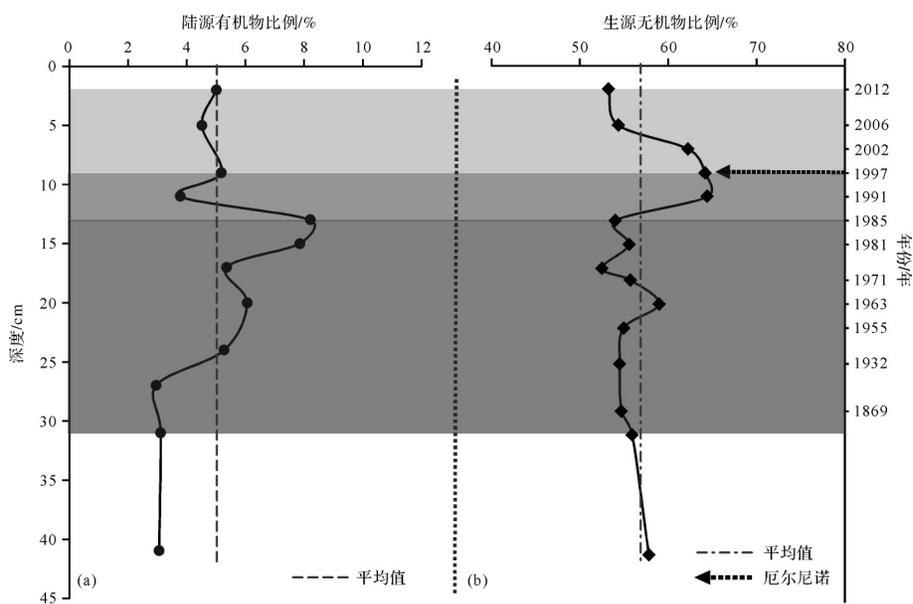


图7 ²¹⁰Pb_{ex}年代框架下的WZ沉积物中陆源有机物贡献比例(a)与生源无机物贡献比例(b)的变化趋势
Fig.7 Historical contributions of terrigenous organic carbon (a) and biogenic inorganic material (b) in the WZ sediment core dated by ²¹⁰Pb_{ex} chronology

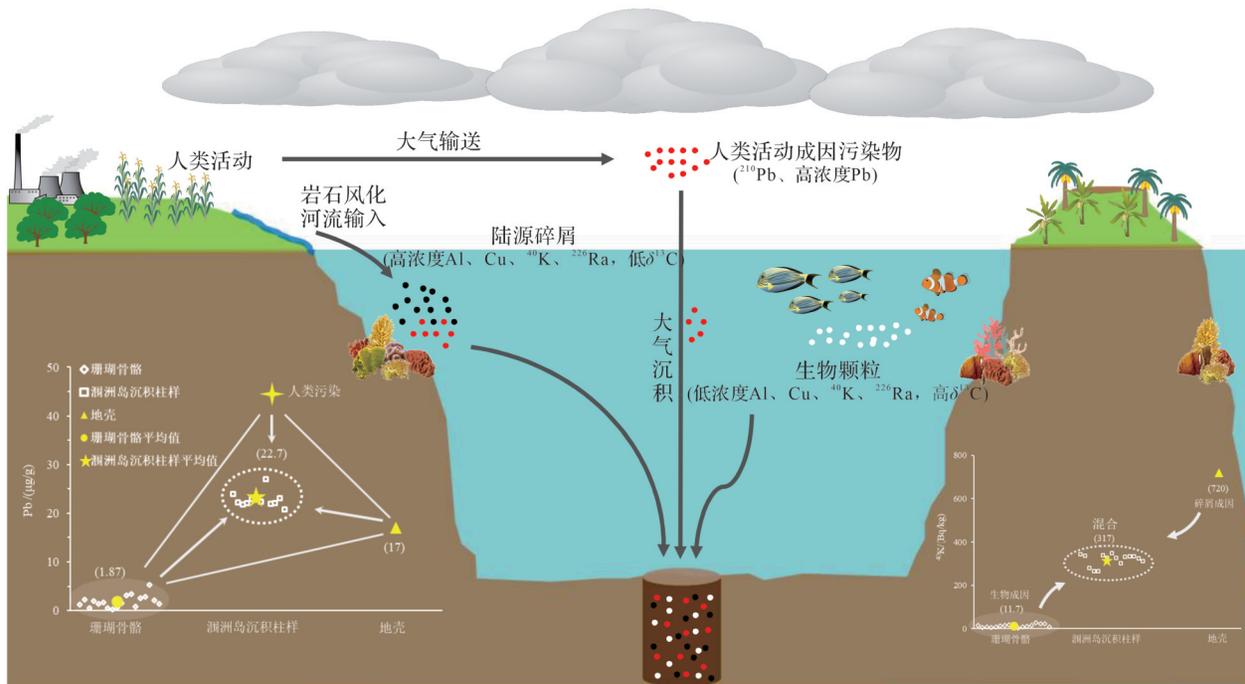


图8 涠洲岛海域沉积物的物质来源过程及示踪机制

Fig.8 Variable sources of chemicals in marine sediments and their tracing by distinct proxies in sea areas near Weizhou Island

而Pb指标却无法端元混合模型,说明WZ沉积物受到人类活动导致的Pb输入贡献。最后,基于 $\delta^{13}\text{C}$ 和 ^{40}K 指标,本文进一步构建的WZ沉积柱样中陆源有机物和生源无机物比例的变化趋势,这些时间变化趋势与人类活动和气候变化(厄尔尼诺现象)密切相关。本研究对于多种代用指标的探索,有利于丰富现有的物源识别技术,同时为北部湾涠洲岛海域的生态环境管理提供一定的科学依据。

参考文献 (Reference)

- [1] Lin W, Feng Y, Yu K, et al. Long-lived radionuclides in marine sediments from the Beibu Gulf, South China Sea: Spatial distribution, controlling factors, and proxy for transport pathway[J]. *Marine Geology*, 2020: 106157.
- [2] 林武辉,余克服,王英辉,等. 海洋沉积过程的铀系放射性核素示踪技术:物源识别、沉积、再悬浮[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2020, 40(1): 60-70. [Lin Wuhui, Yu Kefu, Wang Yinghui, et al. Using uranium-series radionuclides as tools for tracing marine sedimentary processes: Source identification, sedimentation rate, and sediment resuspension [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2020, 40(1): 60-70.]
- [3] Lin W H, Chen L Q, Zeng S, et al. Residual β activity of particulate ^{234}Th as a novel proxy for tracking sediment resuspension in the ocean[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 27069.
- [4] 杨守业,韦刚健,石学法. 地球化学方法示踪东亚大陆边缘源汇沉积过程与环境演变[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(5): 902-910. [Yang Shouye, Wei Gangjian, Shi Xuefa. Geochemical approaches of tracing source-to-sink sediment processes and environmental changes at the East Asian continental margin [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(5): 902-910.]
- [5] Hu J F, Peng P A, Jia G D, et al. 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*, 2006, 98(2/3/4): 274-285.
- [6] Łącka M, Pawłowska J, Zajączkowski M. New methods in the reconstruction of arctic marine palaeoenvironments [M]// Zielinski T, Weslawski M, Kuliński K. Impact of climate changes on marine environments. Cham: Springer, 2015: 127-148.
- [7] 林武辉,余克服,王英辉,等. 珊瑚礁区沉积物的极低放射性水平特征与成因[J]. *科学通报*, 2018, 63(21): 2173-2183. [Lin Wuhui, Yu Kefu, Wang Yanghui, et al. Extremely low radioactivity in marine sediment of coral reefs and its mechanism [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(21): 2173-2183.]
- [8] Lin W H, Feng Y, Yu K F, et al. Comparative study of radioactivity levels and radionuclide fingerprints in typical marine ecosystems of coral reefs, mangroves, and hydrothermal vents [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 152: 110913.
- [9] Liu X M, Lin W H. Natural radioactivity in the beach sand

- and soil along the coastline of Guangxi province, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 135: 446-450.
- [10] 林武辉,冯禹,余克服,等. 北部湾沉积物中放射性核素的分布特征与控制因素[J]. *海洋学报*, 2020, 42(2): 143-154. [Lin Wuhui, Feng Yu, Yu Kefu, et al. Characteristics of radionuclides in sediments collected from the Beibu Gulf and influence factors [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2020, 42(2): 143-154.]
- [11] 王文欢,余克服,王英辉. 北部湾涠洲岛珊瑚礁的研究历史、现状与特色[J]. *热带地理*, 2016, 36(1): 72-79. [Wang Wenhuan, Yu Kefu, Wang Yinghui. A review on the research of coral reefs in the Weizhou Island, Beibu Gulf [J]. *Tropical Geography*, 2016, 36(1): 72-79.]
- [12] Sanchez-Cabeza J A, Ruiz-Fernández A C. ^{210}Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 82: 183-200.
- [13] Koide M, Soutar A, Goldberg E D. Marine geochronology with ^{210}Pb [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1972, 14(3): 442-446.
- [14] 张敬,牟德海,杜金洲,等. 过剩 ^{210}Pb 年代学的多种计算模式的比较研究[J]. *海洋环境科学*, 2008, 27(4): 370-374, 382. [Zhang Jing, Mou Dehai, Du Jinzhou, et al. Study on comparison of excess ^{210}Pb chronology of several models [J]. *Marine Environmental Science*, 2008, 27(3): 370-374, 382.]
- [15] 林武辉,陈立奇,余雯,等. 白令海和楚科奇海陆架区的生源物质埋藏通量研究[J]. *极地研究*, 2016, 28(2): 194-202. [Lin Wuhui, Chen Liqi, Yu Wen, et al. Burial fluxes of biogenic materials in the Bering Sea and Chukchi Sea [J]. *Chinese Journal of Polar Research*, 2016, 28(2): 194-202.]
- [16] Lin W H, Yu K F, Wang Y H, et al. Radioactive level of coral reefs in the South China Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 142: 43-53.
- [17] 梁越,肖化云,刘小真,等. $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 指示不同生态类型湖泊无机氮及有机质来源[J]. *湖泊科学*, 2014, 26(5): 691-697. [Liang Yue, Xiao Huayun, Liu Xiaozhen, et al. Identifying provenance of inorganic nitrogen and organic matter in different ecotype lakes using $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2014, 26(5): 691-697.]
- [18] 倪建宇,赵军,江巧文,等. 南海北部海域沉积物中生物钡、碳氮同位素的组成特征及其与表层水体初级生产之间的关系[J]. *海洋学报*, 2019, 41(2): 41-51. [Ni Jianyu, Zhao Jun, Jiang Qiaowen, et al. Biogenic barium, and nitrogen isotopes features in sediments of the northern South China Sea and their correlation with primary productivity of surface ocean [J]. *Haiyang Xuebao*, 2009, 41(2): 41-51.]
- [19] Zhang Y, Yu K F, Fan T L, et al. Geochemistry and petrogenesis of Quaternary basalts from Weizhou Island, northwestern South China Sea: Evidence for the Hainan plume [J]. *Lithos*, 2020, 362-363: 105493.
- [20] Liu X T, Rendle-Bühning R, Henrich R. Geochemical composition of Tanzanian shelf sediments indicates Holocene climatic and sea-level changes [J]. *Quaternary Research*, 2017, 87(3): 442-454.
- [21] Scott P J B, Davies M. Retroactive determination of industrial contaminants in tropical marine communities [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34(11): 975-980.
- [22] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 3: 1-64.
- [23] 林武辉,余克服,王英辉,等. 罕见的地表低辐射水平区域:珊瑚礁区[J]. *辐射防护*, 2018, 38(4): 287-292. [Lin Wuhui, Yu Kefu, Wang Yinghui, et al. Unusual low radiation area on the surface of the earth: Coral reefs [J]. *Radiation Protection*, 2018, 38(4): 287-292.]
- [24] 林武辉,余克服,邓芳芳,等. 南海现代珊瑚骨骼中放射性核素特征指纹[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(10): 4279-4289. [Lin Wuhui, Yu Kefu, Deng Fangfang, et al. Fingerprints of radionuclides in modern coral skeletons in the South China Sea [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(10): 4279-4289.]
- [25] 王宁,余克服,王英辉,等. 涠洲岛珊瑚骨骼重金属水平及其生物富集效应[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2019, 44(2): 570-579. [Wang Ning, Yu Kefu, Wang Yinghui, et al. Concentrations and bioaccumulation effects of heavy metals in coral skeletons from Weizhou Island [J]. *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)*, 2019, 44(2): 570-579.]
- [26] Boyle E A. Anthropogenic trace elements in the ocean [M]// Cochran J K, Bokuniewicz H J, Yager P L. *Encyclopedia of ocean sciences*. 3rd ed. London: Academic Press, 2019: 128-135.
- [27] Chen M L, Goodkin N F, Boyle E A, et al. Lead in the western South China Sea: Evidence of atmospheric deposition and upwelling [J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(9): 4490-4499.
- [28] Hughes T P, Kerry J T, Álvarez-Noriega M, et al. Global warming and recurrent mass bleaching of corals [J]. *Nature*, 2017, 543(7645): 373-377.

Source Identification in A ^{210}Pb -dated Sediment Core near Southwest Weizhou Island, Beibu Gulf: Evidence from Elements, Stable Isotopes, and Radionuclides

LIN WuHui^{1,2}, YU JinPing¹, YU KeFu^{1,2}, LIU XinMing³, MO ZhenNi³, NING QiuYun³, LI YingHua³, LI YuTing¹

1. School of Marine Sciences, Guangxi University, Nanning 530004, China

2. Guangxi Laboratory on the Study of Coral Reefs in the South China Sea, Nanning 530004, China

3. Guangxi Academy of Oceanography, Nanning 530022, China

Abstract: Sediment source is a key topic in marine sedimentology. In this study, sources of organic carbon and inorganic materials in a ^{210}Pb -dated sediment core near southwest Weizhou Island, Beibu Gulf were studied using proxies for elements, stable isotopes, and radionuclides. The average contributions of marine and terrigenous organic carbon were 95.0% and 5.0% based on $\delta^{13}\text{C}$ of total organic carbon (TOC) in the sediment core. Correspondingly, the mean contributions of biogenic and terrigenous inorganic materials in the sediment core were 64.1% and 35.9% based on multi-proxies of Al, Cu, ^{40}K , and ^{226}Ra . However, Pb in the sediment core could not be accounted for by the mixing of Pb in coral skeletons and crust, indicating that an additional contribution was derived from human activity. Historical contributions of $\delta^{13}\text{C}$ -derived terrigenous organic carbon and ^{40}K -derived biogenic inorganic material were constructed in the sediment core, indicating the impacts of human activity and climate change (El Nino). Overall, multi-proxies of $\delta^{13}\text{C}$, Al, Cu, ^{40}K , and ^{226}Ra were explored for source identification in the core. Our results provide scientific basis for ecology and environment managements in the sea areas near Weizhou Island, Beibu Gulf.

Key words: sediment source; ^{210}Pb chronology; ^{40}K ; $\delta^{13}\text{C}$; coral reefs