MAR INE ENVIRONMENTAL SCIENCE

四十里湾附近海域柱状沉积物中的黑碳研究

王允周^{1,2},高学鲁¹,杨玉玮^{1,2}

(1中国科学院烟台海岸带研究所海岸带环境过程重点实验室,山东烟台 264003, 2中国科学院研究生院,北京 100039)

摘 要: 对采自于烟台四十里湾附近海域的 4个沉积物柱状样进行了分析,测定了样品的粒度组成、总碳含量 (TC)、总有机 碳 (TOC)含量及黑碳 (BC)含量等参数。结果表明,所获得的 4个柱状沉积物中有 3个的 BC含量随深度的增加而逐渐减 少,其中离岸最远的 E站最为明显,与社会经济的增长趋势较为一致。 BC含量最高值为 0 118%,出现在粒度较细且离岸较 近的站位 D中。 BC: TOC 值大多在 10% ~ 20% 范围内,为中国近海海域的中等水平。沉积物 BC 的含量与沉积物物理化学 性质,采样点的地质环境状况等因素有关。人类活动如陆源污染物排放、城市建设及船舶排污等对烟台四十里 湾附近海域 的地质环境状况有着较强的影响。

关键词: 四十里湾;柱状沉积物;黑碳

中图分类号: P736 4*1 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2011)04-0536-05

B lack carbon in core sediments near Sishili Bay

WANG Yun-zhou¹², GAO Xue-lu¹, YANG Yu-wei¹²

(1 Key Laboratory of Coastal Environmental Process Y antai Institute of Coastal Zone Research, Chinese A cademy of Sciences, Y antai 264003, China 2. Graduate University of Chinese A cademy of Sciences, Beijing 100039, China)

A bstract Four core sediments near the Sishili Baywere collected and analyzed. The sediment gain size total carbon (TC) content tor tal organic carbon (TOC) content and black carbon (BC) content were determined. The results showed that BC contents in three of collected core sediments were decreased with the increase of depth especially for the sediment from the most offshore station E, which was consistent with the economic growth trend. The highest value of 0.118% of the black carbon content was in the samples from in shore station D characterized by the relatively higher proportion of fine grain size particles BC: TOC varied mostly between $10\% \sim 20\%$ and were at the intermediate level compared to those of the other Chinese coastal areas BC contents were influenced by the physicochemical characteristics of sediments and the geologic environments of sampling sites. Hum an activities, such as the drain age of terrestrial contamination, urban construction and the sewage discharge from ships, strongly inpacted on the geologic environment near the Y ant ai Sishili Bay.

Keywords Sishili Bay, core sed in ent black carbon

黑碳 (BC)主要来自生物质、化石燃料的不完全燃 烧^[1]及岩石风化产生的石墨碳^[2], 是碳循环中碳元素的 一种重要存在形态, 会对区域乃至全球气候变化带来一 定影响, 在碳的生物地球化学循环中具有极重要的作 用^[3]。大气中的 BC是气溶胶的重要贡献者, 增加了大气 层吸收太阳辐射的能力, 所产生的直接辐射强度已超过 了甲烷气体, 成为引起全球变暖的重要因素之一^[4]。据 估计, 每年因燃烧而产生的 BC量与每年埋藏于海洋沉积 物中的有机碳量相当^[5]。 BC 还具有较强的惰性,可以在 土壤和沉积物中长期保存,记录地质历史中发生的大火 事件^[6]。同时, BC 还具有较高的比表面积,能够吸附各 种有机污染物^[7],并对污染物的环境行为产生直接或间 接的影响。

四十里湾位于胶东半岛北部,毗邻北黄海,西北与芝 罘湾相连,东邻养马岛,北面为湾口,水深一般为 6~17 m。自上世纪 50年代起,四十里湾附近海域就开始海带

通讯作者:高学鲁, E-mail x lga@ yic ac. cn

收稿日期: 2010-03-09,修定日期: 2010-05-08

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX 2-YW -Q07-03, KZCX 2-YW - JC 203, KZCX1-YW -06-02)

作者简介:王允周(1985),男,江苏省徐州人,硕士研究生,主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail yavang@ yic ac cn

^{© 1994-2011} China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

等藻类的养殖^[8], 是受人类活动影响较早的中国近海海 域之一。本文以烟台四十里湾附近海域为研究区, 通过 探讨该区柱状沉积物中 BC 及其相关参数的变化规律, 为 人类活动影响下近海海域碳循环的研究提供借鉴。

- 1 采样与分析
- 1.1 样品采集

2009年 6月,利用重力沉积物采样器在烟台四十里 湾附近海域采集 4个沉积物柱状样,站位 R C 和 D 位于 养殖区内,其中站位 B位于芝罘岛附近,站位 C 和 D 位于 四十里湾;站位 E 位于离养殖区较远的湾外。采样点位 置如图 1所示。站位 B 和 C获得的柱样长约 70 m,站位 D 获得的柱样长约 80 cm,站位 E 获得的柱样长约 100 m。样品采集后,从表层向下,以 2 cm 间隔分割,然后置 于 4 °C 冰箱中储存。对柱样上部的全部 10 个样品和底 部的部分样品进行了分析。



图 1 研究区位置及采样点站位

Fig 1 Location of study area and sampling sites 1.2 分析项目及测定方法

利用英国马尔文 (Makem)公司生产的 Masters izer 2000型激光粒度分析仪分析样品粒度,得到中值粒径 D50及 < 4 μ m, 4~ 32 μ m, 32~ 63 μ m, > 63 μ m 等 4个粒 度的百分比含量。沉积物经 60 ℃烘干研磨后,利用德国 大进样量元素分析仪 (Elementar Vario Macro)测定总碳 (TC),利用岛津 (Shin adzu)总有机碳分析仪 (TOC-V_{CH}) 的固体分析模块 (SSM-5000A)测定无机碳 (IC),相对标 准偏差分别小于 1% 和 5%。沉积物 TOC 通过 TC和 C 的差值得到。

BC的提取采用热氧化法^[9 i0],样品研磨过筛(100 目),称取约3g左右样品,加入15mLHC(3mol/L)去除 无机碳,静置反应24k然后加15mLHF(10mol/L):HC1 (1mol/L)的混合液去除硅酸盐矿物,静置反应24k最后 加入15mLHCl(10mol/L)去除可能生成的CaF,静置反 应24k酸处理后的样品用超纯水洗涤3次后在60°C 下烘干,然后转移至马弗炉中在375℃下加热18k去除 有机碳,沉积物中剩余的碳即为BC。利用元素分析仪测 定处理后的样品,得出BC含量,其相对标准偏差在10% 以内。

2 结果与讨论

2.1 沉积物的粒度组成及各参数的垂向变化

各站位粒度组成及粒径变化如图所示 (图 2 3)。从 图中可以看出,各柱状沉积物中, < 4 µm 的细组分所占比 例较少,最高不超过 24%。除站位 E外,其它站位 < 4 µm 的细组分的含量一般不超过 10%。在站位 B中,表层沉 积物粒度较粗,砂质组分超过 70%,底部沉积物粒度较 细,粉砂质组分从表层的 26% 增加至底层的 70%,而粘土 质组分则维持在较低的比例(< 7%)。在站位 C, D和 E 的柱状沉积物中,4~ 32 µm 的粉砂质组分在粒度组成中 的平均比例最大,分别占到 37%,44%和 44%。其中,在 C和 E站位,上层沉积物的粒度组成有较强烈的波动。

从 B至 E 四个柱 状样中, TC 含量的 均值分别为 0.726%、0.894%、1.018% 和 1.146%。 TC 含量的垂向分 布与 D50呈较为明显的镜像关系 (图 3), TC 含量的高值 与低值分别对应 D50的低值与高值。

四个站位中,除站位 B的柱状沉积物中 TOC 含量随 深度增加而出现较明显的增加趋势外,其余 3个站位 TOC 含量的最高值均出现在柱状沉积物的上部,而底层 TOC 含量较低。沉积物中的 TOC 含量受到沉积物的粒度 组成、物质来源、沉积动力环境及氧化还原环境等诸多因 素影响。一般情况下,在物质来源稳定及粒度组成垂向 分布变化不大的柱状沉积物中,随着埋深增加,有机质矿 化程度加大,有机碳含量会呈逐渐减少的趋势。站位 C, D和 E的沉积物 TOC含量随深度的变化情况与这种规律 较为符合。与其它站位相比,站位 B的沉积物粒度组成 的垂向分布有较大差异,平均 D50从表层的 105µm下降 至底层的 32µm。作为影响有机碳含量的另一重要因素, 沉积物细组分具有大的比表面积,有机物能够大量吸附 和储存在细颗粒的表面及其空隙中^[11],造成有机碳含量 的升高。

柱状沉积物中, BC的含量在 0 017% ~ 0 118% 之 间,其中站位 B的变化范围为 0 017% ~ 0 034%,平均值 为 0 023%;站位 C的变化范围为 0 029% ~ 0 083%,平 均值为 0 045%;站位 D的变化范围为 0 035% ~ 0 118%,平均值为 0 090%;站位 E的变化范围为 0 026% ~ 0 075%,平均值为 0 047%。站位 B的 BC含 量较低,而且在 8~40 m 有较大幅度变化,40 cm 以下 BC 保持在 0 023% 附近。站位 C和 D中的 BC含量都有随 着深度增加而下降的趋势,分别从表层的 0 083% 和 0 114%,减少到底部的 0 029% 和 0 035%。站位 E上层 0~14 m的 BC含量较高,平均为 0 067%,底部 16~100 m则维持在较低的含量范围,平均为 0 033%。

此次研究的 4个站位都位于四十里湾附近,而 BC含 量随深度的变化趋势却并不相同,这可能由于各个站位 柱状沉积物不同的物理化学特性造成的。相关分析表明



图 2 站位 B、C、D 和 E 柱状沉积物的粒度组成





图 3 站位 B、C、D 和 E 柱状沉积物中各参数分布

Fig. 3 Distribution profiles of each parameter for core sediments from stations B, C, D and E

(表 1), BC 含量与绝大部分沉积物细颗粒组分 (< 63 μm)呈正相关关系,而与绝大部分沉积物粗颗粒组分 (> 63 μm)呈负相关关系,其中站位 C的 BC 含量与沉积物 粗颗粒组分 (> 63 μm)呈显著负相关关系 (P< 0,05)。

粒度分析结果表明(图 2),BC含量偏低的站位 B处,沉积 物平均 D50较大,达 67.8^µm,而 BC含量偏高站位 C和 D处,沉积物平均 D50在 35^µm左右。在 Comelissen等

粗颗粒组分 (> 63.4m)呈显著负相关关系 (P< 0.05)。 研究的大部分沉积物中, 粒径小于 38.4m 的组分储存了 ① 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.nd 超过 50%的 BC^[12],在挪威德拉曼和特罗姆瑟的港口沉 积物中,BC 在粘土组分中的浓度也明显超过其它组 分^[13]。较小的沉积物粒径可能更有利于 BC 的储存与埋 藏。所有的四个沉积物中,站位 E 的沉积物平均 D 50最 小,为 23.2 µm,但是它的 BC 含量大约是站位 D 的一半, 与站位 C的含量较为接近,离岸较远及受人类活动影响 较小可能是造成这种现象的重要原因。此外,其表层相 对于底层较高的 BC 含量还可能说明,近些年来,人类活 动已经影响到此区域,造成表层沉积物中 BC 含量的升 高。

表 1	各参数之间及各参数与沉积物不同粒度组成之间的相关系数

Tah 1	Correlation	coefficients	among	different	parameters
-------	-------------	--------------	-------	-----------	------------

		BC	TOC	TC	BC: TOC	$< 4 \mu_{m}$	$4\sim 32\mu_m$	32~ 63 µm	> 63 µm
站位 B	BC	1				0. 017	0. 311	0. 851**	- 0 081
	TOC	- 0. 190	1			0. 021	0.356	0.877*	- 0 140
	TC	0. 102	0 434	1		0. 007	0. 435	0.876*	- 0 215
	BC: TOC	0. 665 *	- 0 793 *	- 0 106	1	- 0. 017	- 0. 380	- 0. 885 *	0 159
站位 C	BC	1				- 0. 047	0. 323	0. 463	- 0 515*
	TOC	0. 835 *	1			0. 516*	0. 694 *	0.679**	- 0 440
	TC	0. 734 *	0 955 *	1		- 0. 052	- 0. 414	- 0. 442	0 407
	BC: TOC	- 0. 166	- 0 626 *	- 0 645* *	1	- 0. 415	- 0. 609* *	- 0. 644 *	0 467
站位 D	BC	1				0. 168	0. 386	0. 226	- 0 270
	TOC	0. 781**	1			0. 446	0. 742* *	0. 801**	- 0 362
	TC	0. 560	0 860**	1		- 0. 180	- 0. 47 ⁵ *	- 0. 338	0 360
	BC: TOC	0. 49 ľ	- 0 147	- 0 334	1	- 0. 441	- 0. 734 *	- 0. 748 *	0 360
站位 E	BC	1				0. 318	0. 318	0. 334	0 157
	TOC	0. 904 *	1			0. 039	0. 148	0.850**	- 0 257
	TC	0. 138	0 284	1		- 0. 644* *	- 0. 643 *	- 0. 142	- 0 288
	BC: TOC	0. 518	0 115	- 0 276	1	0. 041	- 0. 036	- 0. 784 *	0 200

注:* 在 0.05 水平上显著相关,** 在 0.01 水平上显著相关 (双尾检验)。

2 2 BC含量与文献报道值比较

如表 2所示,本研究结果与中国近海相比, BC 含量较低,但要高于附近的胶州湾地区(<0.097%)。另外,本研究结果低于世界大部分其它地区海洋沉积物的 BC 含量,与缅因州近海、西地中海及东大西洋沉积物的 BC 含量较为接近。由于在 BC 的研究中,目前还没有公认的标

准方法, 各研究者所采用的提取方法和测定手段不尽相同, 而且各研究区地质环境状况及 BC 来源的差异也会对 其含量带来直接影响^{12]}, 这些都增加了不同地区研究结 果之间比较的难度。

2 3 BC 和有机碳间的关系

4个柱状沉积物中, BC 和有机碳间的相关性如表 1

表 2 文献报道的海洋沉积物中 BC 含量的变化范围

研究海域	BC含量 /(%)	BC: TO C / (%)	分析方法	文献
挪威港	0 08 ~ 0 90	1 ~ 18	СТО – 375	[13]
纽约港	0.34	13	СТО – 375	[14]
波士顿港	0. 60	19	CTO – 375	[14]
缅因州近海	0 029 ~ 0 173	3 ~ 15	сто – 375	[15]
佛罗里达州近海	0 19 ~ 0 49	4 ~ 7	N aC D	[16]
黑海	0 188 ~ 0 886	13 ~ 24	$CTO - 375 / Cr_2O_7$	[17]
北海	0 036 ~ 0 449	16 ~ 61	$CTO - 375/Cr_2O_7$	[17]
东地中海	0 086 ~ 0 662	25 ~ 39	$CTO - 375 / Cr_2O_7$	[17]
	0 03 ~ 0 56	10 ~ 26	СТО – 375	[18]
西地中海	0 02 ~ 0 16	5 ~ 38	C t ₂ O ₇	[19]
东大西洋	0 036 ~ 0 158	16 ~ 29	$CTO - 375/Cr_2O_7$	[17]
大西洋深海	$0 \ 074 \sim 0 \ 284$	21 ~ 40	$CTO - 375 / Cr_2O_7$	[17]
赤道大西洋	-	0 ~ 90	HNO ₃	[20]
北黄海	< 0. 093	1 ~ 14	СТО – 375	[21]
渤海湾	0 185 ~ 0 245	26 ~ 41	СТО – 375	[21]
胶州湾	< 0. 097	6 ~ 11	CTO – 375	[21]
东海	0 018 ~ 0 138	5 ~ 26	C t ₂ O ₇	[22]
珠江口	< 0. 128	1 ~ 20	сто – 375	[21]
	0 04 ~ 0 49	13 ~ 30	C t ₂ O ₇	[23]
澳门近海	0 056 ~ 0 210	6 ~ 17	СТО – 375	[24]
四十里湾	0 017 ~ 0 118	6 ~ 33	СТО – 375	本研究

Tab 2 Comparison of black carbon content in marine sed ments

注: CTO-375指热氧化法; N aC ID 指 N aC D 化学氧化法; C ¹₅O₇指 K ²₂Cr₂O₇ /H ²₅O₄化学氧化法; HNO₃指 HNO₃化学氧化法。 © 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

所示。相关分析表明,除站位 B外,其它 3个站位的沉积 物 BC 含量与总有机碳含量均呈极显著的正相关关系 (P<0.01)。图 3中,站位 B C D 和 E中 BC 占 TOC (BC: TOC)的平均比例分别为 14%、13%、22% 和 14%、 其中站位 E的 BC 和有机碳含量可以明显分为两个部分. 上层的高含量区 (BC: TOC 为 15%) 和下层的低含量区 (BC: TOC 为 13%)。作为一种难降解有机物, BC 与沉积 物总有机碳的相关性及 BC: TOC 在一定程度上可以反映 人类活动对环境的影响情况^[25]。站位 D 处沉积物中高 的 BC: TOC 值可能受陆源污染物排放和城市建设的影 响, 而站位 E 处 BC和有机碳含量及比值的跳跃式增加可 能与船舶排污的关系更为密切。与中国其它海域相 比^[21],研究区沉积物中 BC: TOC值远低于渤海湾,和北黄 海、珠江口及东海陆架较为接近,略高于胶州湾,在中国 近海处于中等水平。

3 结 论

(1)烟台四十里湾附近海域柱状沉积物中的 BC含量 范围为 0.017% ~ 0.118%,低于中国大部分近海。站位 RC, D和 E的沉积物 BC 平均值分别为 0 023%、 0.045%、0.090%和0.047%。最低值出现在粒度较粗的 站位 B中,最高值出现在粒度较细且离岸较近的站位 D 中。

(2)大部分站位中,沉积物的 BC含量与沉积物总有 机碳 (TOC)含量呈极显著的正相关关系, 与沉积物各粒 度组分间也存在着一定的相关性。与文献测定值比较, 烟台四十里湾附近海域沉积物 BC: TOC 处于中等水平。 柱状沉积物的 BC 及 BC: TOC 数据表明, 人类活动如陆源 污染物排放、城市建设及船舶排污等对烟台四十里湾附 近海域的地质环境状况有着较强的影响。

参考文献:

- [1] GOLDBERG E D. Black carbon in the environment properties and distribution[M]. New York John Wiley, 1985
- [2] DICKENS A F, GELINAS Y, MASIELLO C A. R eburial of fossil organic carbon in marine sed in ents[J]. Nature, 2004, 427: 336-339
- [3] KUHLBUSCH TA J Black carbon and the carbon cycle[J]. Sci en ce 1998 280: 1903-1904
- [4] JACOBSON M Z Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols[J]. Nature 2001, 409 695-697.
- [5] DRUFFEL E R M. Comments on the importance of black carbon in the global carbon cycle [J]. Marine Chemistry, 2004, 92: 197-200
- [6] BIRD M J CALIJA. A million-year record of fire in sub-Saharan A frica [J]. N ature 1998, 394 767-769
- [7] LOHMANN R, MACFARLANE JK, GSCHWEND PM. Impor tance of black carbon to sorption of native PAH & PCB & and PC-DDs in Boston and New York harbor sed in ents[J]. Environm err tal Science and Technology 2005, 39: 141-148.
- [8] 刘 艳, 纪 灵, 郭建国, 等. 烟台邻近海域水质与富营养化时空 变化趋势分析 [J]. 海洋通报, 2009, 28(2): 18-22
- [9] EIM OU IST M, GUSTAFSSON Ö, ANDERSSON P. Quantification of sedimentary black carbon using the chemothermal oxidation

method: an evaluation of ex situ pretreatments and standard addi tions approaches [J]. Linno bgy and O cean ography. Methods 2, 2004. 417-427.

- [10] 王 旭, 于赤灵, 彭平安, 等. 沉积物中黑碳的提取和测定方 法:误差分析和回收率实验[J].地球化学,2001,20(5): 439-444
- [11] MAYER LM. Surface area control of organic carbon accumular tion in continental shelf sed in ents [J]. Geoch in ica et $\cos \sigma$ chinica A eta 1994 58 1271-1284.
- [12] CORNELISSEN G, KUKULSLA Z, KAKA ITZIDIS S, et al R ela tions between environmental black carbon sorption and geochenical sorbent characteristics [J]. Environmental Science and Technology 2004 38: 3632-3640
- [13] OEN A M P, CORNEL ISSEN G, BREEDVELD G D. Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Nor wegian harbor sediments [J]. Environmental Pollution, 2006 141: 370-380
- [14] LOHMANN R, MACFARIANE JK, GSCHWEND PM. Impor tance of black carbon to sorption of native PAHs PCBs and PC-DDs in Boston and New York harbor sediments [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 141-148
- [15] GUSTAFSSON, GESCHWEND PM. The flux of black carbon to surface sediments on the New England continental shelf [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1998. 62 465-472
- [16] SMPSON M J HATCHER PG. Determination of black carbon in natural organic matter by chemical oxidation and solid-state 13 C nu clear magnetic resonance spectroscopy [J]. O rganic G eor chem istry, 2004, 35: 923-935.
- [17] M IDDELBURG J J Black carbon in marine sediments[J]. Mar rin e Chen istry, 1999, 65 245-252.
- [18] TSA PAKISM, STEPHANOU EG, KARAKASSIS I Evaluation of atmospheric transport as a nonpoint source of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sed in ents of the Eastern Mediter ranean [J]. M arine C hem istry, 2003, 80 283-298
- [19] LM B, CACHIER H. Determination of black carbon by chemi caloxidation and thermal treatment in recent marine and lake sed in ents and Cretaceous Tertiary clays[J]. Chemical Geo bgy 1996, 131: 143-154
- [20] VERARDOD J. RUDDMANW F. Late Ple istocene charcoal in tropical A tlantic deep sea sed in ents climatic and geochem ical significance [J]. Geology, 1996, 24(9): 855-857.
- [21] KANG Y J WANG X C, DA IM H, et al. Black carbon and polycyclic arom atic hydrocarbons (PAH s) in surface sed in ents of China ś m arginal seas [J]. Chinese Journal of O ceanology and Lin nology, 2009, 27(2): 297-308.
- [22] WANG X C, LIA C Preservation of black carbon in the shelf sed in ents of the East China Sea[J]. Chinese Science Bulletin 2007, 52(22): 3155-3161
- [23] SUN X S PENG P A, SONG J Z et al Sedimentary record of black carbon in the Pearl R iver estuary and adjacent northem South China Sea[J]. Apply Geology, 2008, 23 3464-3472
- [24] MAIBX, QISH, ZENGEY, et al Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao China assessment of input sources and transport pathways using compositional an alysis[J]. Environm en tal Science and Technology 2003, 37: 4855-4863
- [25] MURIG, CERMELJ B, FAGANELI J et al Black carbon in Sloven ian alpine lacustrine sediments[J]. Chemosphere, 2002, 46 1225-1234

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net