第 40 卷　第 10 期　　海　洋　学　报　　Vol. 40, No. 10
2018 年 10 月　　Haiyang Xuebao　　October 2018

陈敏,曾健,杨伟锋. 中国近海生态环境变化的同位素示踪研究[J]. 海洋学报,2018,40(10):32—41, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2018.10.004

Chen Min, Zeng Jian, Yang Weifeng. The eco-environmental changes in China coastal seas elucidated from isotope tracers[J]. Haiyang Xuebao,2018,40(10):32—41, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2018.10.004

中国近海生态环境变化的同位素示踪研究

陈敏[1],曾健[1],杨伟锋[1]

(1. 厦门大学 海洋与地球学院,福建 厦门 361102)

摘要: 同位素在确定物质来源、指示生物地球化学循环路径、定量生物地球化学过程速率等方面具有独特的优势,本文以近海生态环境变化研究中常用的稳定同位素(^{13}C、^{15}N、^{18}O)和放射性核素(^{14}C、^{234}Th、^{232}Th、^{230}Th、^{228}Th、^{210}Po、^{210}Pb、^{137}Cs、^{226}Ra、^{228}Ra、^{224}Ra、^{223}Ra)为对象,介绍它们在揭示海洋有机质来源、食物网结构、水体缺氧机制、氮循环过程、颗粒动力学、海底地下水输入、有机地球化学过程、沉积年代学等方面的应用,侧重于总结我国近海生态环境研究中同位素示踪取得的进展。伴随着我国经济的发展,近百年来我国近海生态环境也发生了明显的变化,基于同位素示踪揭示的近海富营养化和沉积环境的演变规律表明,我国近海生态环境自 20 世纪 50 年代起经历持续的变化,特别是在过去 20～30 年时间里,近海生态环境的变化尤为剧烈,反映出人类活动是我国近海生态环境变化的主要驱动力。未来需要通过发展新的同位素技术及拓展更广泛的应用,围绕近海海洋生态环境变化的突出问题,重点揭示近海生态环境变化的响应特征、变化速率和作用机制,从而系统地掌握近海生态环境的时空变化规律。

关键词: 近海生态环境;历史变化;同位素示踪

中图分类号: P736.4^{+4}　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 0253-4193(2018)10-0032-10

1　引言

同位素指具有相同质子数和不同中子数的原子,是自然界中元素组成的重要特征之一。同位素广泛分布于地球各个圈层,并参与生态系统的物质流动和循环。自然界中的同位素可分为放射性和稳定性两类。不同同位素因具有不同的物理、化学属性,成为探究物质来源,追踪生物地球化学循环的理想示踪剂。例如,放射性同位素具有独特的自然衰变特性,可以用来衡量自然过程发生和进程的时间;稳定同位素在自然条件下虽然不会自发地衰变,但物理、化学和生物过程的参与会产生分馏,从而改变同位素在物质中的组成。除此之外,不同环境介质中特定的同位素组成往往也具有明显的差异。同位素的这些特点促使同位素示踪成为现代地球科学研究不可或缺的手段,近几十年里,同位素示踪的运用更是极大地推进了海洋科学在物理、化学、生物、地质等分支学科领域的发展。

河口及其邻近海域是陆地与海洋相互作用的重要界面,加上沿岸周边较大的人口密度,岩石风化产生的泥沙、陆地植物碎屑、土壤,以及人类活动产生的排放物等陆源物质,有 70%～80%经由河口汇入近海海域。因此,近海海洋的生态健康状况与人类生存环境和社会的可持续发展密不可分。中国拥有长达 1.8

收稿日期: 2018-05-29;**修订日期:** 2018-06-14。

基金项目: 国家重点基础研究计划课题(2015CB452903,2015CB452902);国家海洋公益性行业科研专项(201505034)。

作者简介: 陈敏(1970—),男,广东省韶关市人,教授,博士,从事同位素海洋化学研究。E-mail: mchen@xmu.edu.cn

$\times 10^4$ km 的漫长大陆海岸线以及约 3.0×10^6 km^2 的蓝色国土面积。与我国大陆毗邻的渤海、黄海、东海和南海等边缘海是北太平洋西部重要的海域,其沉积物中记录下的有关海洋、陆地环境及其相互作用演变的丰富信息,为研究自然过程和人类活动对近海海洋生态环境变化的影响提供了良好的载体。

同位素海洋学是我国海洋科学研究领域的一门新兴学科,尤其在近十年间,同位素示踪的运用加深了对我国近海生物地球化学循环、生态环境变化的认识,并在部分国际前沿研究领域取得重要进展。本文就近海生态环境研究中常用的同位素示踪技术进行梳理和归纳,介绍这些同位素示踪研究的基本原理,总结国内学者在我国近海生态环境研究中取得的成果,并对未来的发展进行展望。

2　同位素在近海生态环境研究中的应用

同位素在近海生态环境研究中的应用十分广泛,所应用的同位素种类多样,且不同同位素往往具有不同的示踪功能(表 1),为揭示不同时空尺度下生物地球化学过程信息,掌握近海生态环境变化规律提供了锐利的技术手段。

表 1　近海生态环境研究中常用的同位素示踪技术

Tab.1　The commonly-used isotopes in coastal eco-environmental study

环境介质	同位素	示踪过程	示踪原理
水体	颗粒物的^{13}C和^{15}N	浮游植物生产力	同化吸收产生同位素分馏
		有机质来源	不同来源有机质的同位素组成不同
	生物体的^{13}C和^{15}N	食物网结构	食物来源和营养级的不同对生物个体的同位素组成造成差异
	溶解无机碳的^{13}C	有机质矿化	有机质与矿化产生的溶解无机碳之间具有相近的碳同位素组成
	硝酸盐的^{15}N和^{18}O	微生物代谢过程	不同微生物代谢过程对硝酸盐氮、氧同位素的分馏程度不同
	颗粒物的^{234}Th和^{210}Po	颗粒物输出与迁移	与母体的放射性不平衡程度和颗粒物清除迁出速率有关
	^{223}Ra, ^{224}Ra, ^{226}Ra和^{228}Ra	海底地下水的来源、贡献与停留时间	地下水具有较高 Ra 放射性比度及不同的 Ra 同位素比值
沉积物	有机质的^{13}C和^{15}N	陆源和海源有机质的贡献	陆源和海源有机质具有不同的 C、N 同位素组成
	有机质^{14}C	陆地古老有机碳的贡献	陈化土壤和化石源有机碳具有较老的^{14}C年龄
	^{210}Pb和^{137}Cs	沉积物年代	放射性核素的自然衰变

2.1　海洋有机质来源的碳、氮同位素示踪

碳和氮是自然界中组成生物体结构的两种基本元素。碳、氮稳定同位素示踪作为一种有效手段已被广泛应用于生物地球化学研究中。在海洋生态系统中,颗粒有机质的碳($\delta^{13}C$)、氮($\delta^{15}N$)同位素组成与浮游植物的同化吸收有着密切的联系。浮游植物光合作用吸收无机碳和营养盐时通常会优先富集轻同位素(^{12}C和^{14}N),即发生同位素分馏现象;当同化吸收进行得越剧烈,底物被消耗得越彻底,所合成的有机质中就越富集重同位素(^{13}C和^{15}N)[1]。因此,有机质的碳、氮同位素组成在一定程度上可以反映生物生产力的水平。除此之外,有机质的碳、氮同位素组成还受到物质来源的影响。陆源有机质(包括陆地土壤和陆生 C3 植物)和海洋自生有机质在同位素组成上存在显著差异,前者一般较后者富集轻同位素。利用海源和陆源有机质碳、氮同位素组成的差异,Ke 等[2]和牟新悦等[3]揭示了大亚湾悬浮颗粒有机物中海洋自生有机质和陆源有机质的贡献及空间分布特征,确定海洋自生有机质是夏季大亚湾悬浮颗粒有机物的主要来源。近些年来,人类活动对近海生态系统的影响日趋激烈,生态环境效应正在显现,稳定同位素也逐渐成为研究污染物来源及其对生态系统影响的重要

手段。例如，对于含氮污染物而言，动物粪便及污水有机质的 $\delta^{15}N$ 值往往较高，人工合成的化肥和大气沉降的氮化合物则具有较低的 $\delta^{15}N$ 信号，这为应用氮同位素辨析污染物的来源提供了可能[4]。同位素组成的差异是示踪环境体系中有机质来源的基础，当有机质随着颗粒物沉降和埋藏进入海洋沉积物后，其同位素组成所记录的环境信息可以较完整地保存下来，从而为反演海洋生物生产力和陆源有机物输送的历史变化提供了重要手段。

2.2 食物网结构的碳、氮同位素示踪

生态系统中生物有机体的同位素组成由其所摄食的食物决定。根据消费者稳定同位素组成与食物同位素组成相接近的原则，可以鉴别食物网中特定物种的食物来源。由于有机质在食物网营养级传递过程中碳同位素的分馏较小(一般介于 0‰～1‰之间)，因此，消费者的 $\delta^{13}C$ 值主要反映的是食物来源的特征[5]。与碳同位素不同，氮稳定同位素则更多用于确定食物网中不同物种所对应的营养级。研究表明，食物网中营养级每升高一级，生物体的 $\delta^{15}N$ 值会相应地增加 2‰～4‰[6]。如果所研究生态系统具有较复杂的食物来源和营养级结构时，同步采用多种同位素并结合生态模型进行解析能更深入和完整地揭示食物网的信息。近些年来，国内学者基于碳、氮稳定同位素开展了一些有关我国近海生态系统食物网结构的研究，如蔡德陵等[7]利用碳、氮同位素描绘出黄、东海生态系统食物网的营养级图谱，指出位于 1.0～1.5 营养级的生物种类只有浮游植物，而鱼类的营养级主要集中在 3.0～4.0 之间，属于中级和顶级消费者。

2.3 近海水体缺氧机制的无机碳同位素示踪

在自然水生环境中，通常将水体溶解氧(DO)含量低于 2～3 mg/dm^3 的现象称为缺氧(或低氧)。水体的缺氧会诱使生态环境发生生物多样性降低、渔业资源量减少、沉积物中有毒有害物质释放，以及生态系统结构被破坏等一系列问题，因而受到国内外学者的广泛关注。河口区是陆-海相互作用的重要界面，受复杂水动力条件及人类活动大量排放营养物质所导致富营养化的影响，河口及其邻近海域的缺氧现象时常发生。长江口及其邻近海区是我国近海海域中范围最大、程度最为剧烈的季节性缺氧区域之一[8]。历史观测数据显示，夏季长江口及其近海缺氧水体面积在过去近 60 年里呈现明显的扩张。1959 年首次观测到的缺氧面积仅 1 800 km^2，1999 年和 2006 年的面积则分别扩大到 13 700 km^2 和 85 200 km^2[9]。根据现有的研究，产生长江口及其近海缺氧现象的原因包括水动力条件、浮游植物生产力和有机物耗氧等 3 方面。迄今为止开展的中国近海缺氧机制研究主要基于水文学参数(温度、盐度)和生源要素(如营养盐、有机碳和叶绿素等)的测定与分析。在最近的研究中，无机碳同位素组成的运用为深入认识近岸海域水体的耗氧过程提供了全新的手段。Wang 等[10]基于水团的三端元物理混合模型，定量剥离出夏季长江口外海低氧水体中由有机物矿化贡献的溶解无机碳(DIC)，结合 DIC 稳定同位素组成($\delta^{13}C_{DIC}$)的测定，进一步得出支持该矿化的有机质碳同位素组成[(−18.5±0.3)‰]与海洋自生颗粒有机碳的同位素组成一致，反映了高生产力提供的大量有机质矿化是导致长江口外海水体剧烈耗氧的主要原因，因而缓解该海域缺氧现象的关键在于控制水体的富营养化程度。

需要指出的是，利用同位素示踪开展的有关我国近海海域缺氧机制的探究目前还十分有限，未来仍有必要开展更深入和细致的研究，如通过结合溶解氧的稳定同位素组成($\delta^{18}O_{DO}$)解析不同生物地球化学过程对氧气消耗的贡献率、借助短半衰期的放射性镭同位素(如^{223}Ra 和^{224}Ra)定量分析近岸水体运移的快慢等，是未来值得努力的方向。

2.4 微生物代谢过程的硝酸盐氮、氧同位素示踪

氮是自然界中化合价态最多的一种元素(−3 价至+5 价)，这就决定了生态系统中氮迁移转化过程的多样性和复杂性。微生物代谢在海洋氮循环中扮演着重要的角色，如生物固氮作用、浮游植物同化吸收、硝化作用、反硝化作用和厌氧氨氧化作用等，均与生物过程密切相关。作为海洋中生物可利用氮最主要的形态之一，硝酸盐参与了氮循环的诸多环节，并成为连接各个氮转化过程的重要纽带。在过去近 20 年里，随着分析方法与测量精度的明显改善和提高，硝酸盐的氮($\delta^{15}N_{NO_3}$)、氧($\delta^{18}O_{NO_3}$)同位素组成已被广泛应用于海洋氮循环的研究中[11]。硝酸盐稳定同位素示踪海洋氮转化过程的原理在于，一方面不同微生物代谢具有显著的同位素分馏差异。譬如，上层海洋浮游植物同化吸收硝酸盐导致的氮同位素分馏系数(ε)一般在 4‰～10‰之间；低氧水体反硝化作用异化还原硝酸盐产生 N_2 的氮同位素分馏系数可高达 20‰～30‰；相比之下，生物固氮作用固定大气 N_2 合成 $\delta^{15}N$ 值较轻的有机物(−4‰～0‰)，当这部分有机质在真光层以深被矿化后，会导致所产生硝酸盐具

有较低的 $\delta^{15}N$ 信号[12]。另一方面，不同微生物代谢的氮、氧同位素分馏系数的比值（$^{18}\varepsilon$：$^{15}\varepsilon$）也具有一定的差异。目前的研究表明，浮游植物同化吸收及反硝化作用所对应的硝酸盐氮、氧同位素分馏比值均为 1 左右，而硝化作用的参与会导致该比值偏离 1[13]。

利用硝酸盐氮、氧同位素示踪我国近海氮循环的研究在近几年才得到关注。Ye 等[14]的研究指出，在珠江河口的中、下游区域，硝化作用是水体铵氧化和硝酸盐再生的主要过程，并且由于河口东侧的水体停留时间比西侧长，导致东侧水体表现出更强的硝化作用。Wang 等[15]在东海的研究发现，当黑潮分支入侵东海陆架时，受浙-闽沿岸近底层低氧环境的刺激，硝化作用沿着黑潮水的运移路径普遍发生。结合水团的三端元混合模型，Yan 等[16]通过解析由生物代谢参与改造的 $\delta^{15}N_{NO_3}$ 和 $\delta^{18}O_{NO_3}$ 信号，将长江羽状流影响的河口区分为 3 个区域：在低盐河流端，氮转化过程主要由水体硝化作用与沉积物反硝化作用参与；在离岸的低氧核心水体内（DO 浓度小于 3.5 mg/dm^3），有机物矿化和硝化作用的耦合过程对氧气的消耗起主导；到了受羽状流影响较小的外海表层，浮游植物同化吸收是引起硝酸盐同位素组成变化的主要原因。Zeng 等[17]通过 $^{15}NO_3^-$ 示踪技术测定了北部湾水体的潜在反硝化速率，发现海底雾状层具有较高的反硝化速率，颗粒有机物含量及组成是调控反硝化速率的重要因素，生源有机质可促进颗粒物反硝化作用的进行。

2.5　颗粒动力学过程的 ^{234}Th-^{238}U 不平衡和 ^{210}Po-^{210}Pb 不平衡示踪

近海是陆地与开阔大洋相互作用强烈的耦合地带，在全球海洋碳的源汇格局中扮演着重要角色。受高生物生产力和大量陆源物质输入的影响，近岸水体中悬浮颗粒物浓度通常比开阔大洋高出 2～4 个数量级，因而近海海洋颗粒动力学的研究一直倍受研究者的青睐。^{234}Th（$t_{1/2}$ = 24.1 d）和 ^{210}Po（$t_{1/2}$ = 138.4 d）是具有强颗粒活性的两种天然放射性核素。由于各自的半衰期远远短于其母体，^{234}Th 和 ^{210}Po 在自然衰变条件下会与各自的母体 ^{238}U（$t_{1/2}$ = 4.5×10^9 a）和 ^{210}Pb（$t_{1/2}$ = 22.3 a）达到放射性久期平衡（即放射性活度相等）。然而，强的颗粒活性往往会导致 ^{234}Th 和 ^{210}Po 优先被水体中的颗粒物吸附并清除迁出，从而产生放射性活度低于母体的现象，该现象称为 ^{234}Th－^{238}U 不平衡和 ^{210}Po－^{210}Pb 不平衡。^{234}Th－^{238}U 不平衡和 ^{210}Po－^{210}Pb 不平衡目前已成为研究海洋颗粒动力学的重要手段之一。由于半衰期的长短不同，^{234}Th－^{238}U 不平衡和 ^{210}Po－^{210}Pb 不平衡分别适用于几天到 3 个月左右和几周到 2 年左右时间尺度的海洋学过程。从空间尺度上看，^{234}Th－^{238}U 不平衡主要适用于海洋真光层和近岸海域颗粒动力学的研究，而 ^{210}Po－^{210}Pb 不平衡的应用可以扩展至中、深层海洋。

早在 20 世纪 90 年代，国内学者就已经建立起 ^{234}Th－^{238}U 不平衡的同位素示踪方法，并针对南海和部分近岸海域开展了颗粒动力学的系统研究，获得的海水中 ^{234}Th 停留时间落在 1～150 d 范围内，计算出的真光层颗粒有机碳输出通量介于 0.5～50 mmol/(m^2 · d)之间，二者均具有较大的时空变化[18]。通过与水文学和浮游植物群落结构研究相结合，近些年运用 ^{234}Th－^{238}U 不平衡在揭示我国近海上层海洋有机碳输出的时空变化上取得了更深入的认识[19－20]。比较而言，有关我国近海 ^{210}Po－^{210}Pb 不平衡的示踪研究在近 10 年来才逐渐增多，内容主要涉及 ^{210}Po 和 ^{210}Pb 的分布、收支平衡和地球化学行为的时空变化特征等[21－22]。在最近的研究中，利用 ^{210}Po－^{210}Pb 不平衡发现南海海盆中、深层水体（1 000～3 000 m）存在异常高的颗粒物输出现象[23]，对推进深海物质迁移机制的认识具有重要意义。

2.6　海底地下水输入的镭同位素示踪

海底地下水排泄是近岸海域陆地与海洋物质交换的途径之一。研究表明，地下水每年向海洋输送的淡水占地表水输入量的 6%～10%，而输送的化学物质比例可高达 50%[24]。因此，地下水输入对近海生物地球化学循环和生态环境具有潜在的影响，在近些年的海洋科学研究中被广泛关注。

自然界中镭同位素包括 ^{223}Ra（$t_{1/2}$ = 11.4 d）、^{224}Ra（$t_{1/2}$ = 3.66 d）、^{226}Ra（$t_{1/2}$ = 1 600 a）和 ^{228}Ra（5.75 a）4 种核素，它们的主要来源为沉积物和岩石中钍同位素的衰变。地下水中 Ra 的放射性比活度一般比地表水高 1～2 个数量级。在高离子强度的海水中，Ra 的颗粒活性和生物可利用性相对较弱，它们在海水中的含量高低主要取决于自身的放射性衰变和水体的混合，因而成为研究近岸海底地下水输入的良好示踪剂。通过不同 Ra 同位素之间的放射性活度比值，结合质量平衡模型或端元混合模型，可以对近岸海底地下水输入的贡献及停留时间进行定量分析。东海和南海是毗邻我国大陆最大的两个边缘海，二者均具有广阔的陆架区。近些年来，利用 Ra 同位素的示踪研究表明，地下水输入东海和南海陆架的通量可

分别占长江和珠江径流输入量的 6%～30%和 12%～21%[25-26]。通过结合化学组分的测定进一步发现，地下水输入所携带的无机碳和营养盐对东海和南海的生物地球化学过程具有不可忽略的影响，如无机氮和活性磷酸盐通过地下水输入的通量可分别达到 $(0.2\sim2.4)\times10^3$ mol/(m^2·d)和 $(1.2\sim9.8)\times10^3$ mol/(m^2·d)[27]。

2.7 有机地球化学过程的放射性碳(^{14}C)示踪

^{14}C 是自然界碳元素中唯一具有放射性的核素，其半衰期($t_{1/2}$)为 5 730 a，可用于千、万年时间尺度的地球化学过程研究。天然放射性^{14}C 主要由宇宙射线撞击高层大气的^{14}N 原子产生。另外，20 世纪 50 年代末 60 年代初人类开展的大规模核爆试验为自然环境引入了大量的人工^{14}C，导致北半球大气层中的^{14}C 浓度增加近 1 倍。这些核试验产生的^{14}C 沉降至地球表面后进入生物圈循环，为近百年时间尺度内有机生物地球化学过程的示踪提供了路径。

应用 C/N 比值、$\delta^{13}C$ 值、特征性生物标志物等传统地球化学指标来指示海洋有机质来源时，往往存在端元特征值变化范围大，互相重叠，且无法区分出化石源老碳等诸多不足，而有机碳的^{14}C 同位素组成恰好弥补了这一缺憾。近些年来，通过加速器质谱仪测定^{14}C 丰度，结合生物标志物的分离/富集技术，发展出了单体分子放射性碳同位素的分析技术，并被广泛运用于海洋有机物迁移、转化、保存机制、微生物代谢途径，以及持久性有机污染物等研究领域[28]。我国近海有机地球化学的^{14}C 示踪研究尚处于起步阶段，若干研究指出，东海内陆架表层沉积物中总有机碳的^{14}C 年龄介于约 2 000～5 000 a 之间，其中由陆地生物质或化石燃料燃烧产生的黑碳组分年龄更老，在约 7 000～12 000 a 范围内，反映出东海陆架沉积物是陆地难降解有机质的重要碳汇[29-30]。在最近的研究中，Tao 等[31]通过测定黄、渤海表层沉积物中不同单体有机分子的 $\Delta^{14}C$($\Delta^{14}C$(‰) = $[(^{14}C/^{12}C)_{sample}/(^{14}C/^{12}C)_{standard}-1]\times1\,000$)和 $\delta^{13}C$ 值，结合三端元混合模型，计算出现代陆地和海洋自生有机碳、陈化土壤有机碳和化石源古老有机碳对沉积物有机碳的贡献比例分别为 31%～64%、24%～49%和 7%～26%，其中陈化土壤有机碳和化石源古老有机碳在黄、渤海的沉积通量分别为 3.02 Mt/a 和 0.98 Mt/a，分别对应于 100%和 70%的埋藏效率，因此，近海陆架可以较好地埋藏由陆地输入的难降解有机碳，从而限制它们参与到现代海洋的碳循环中。

2.8 沉积年代学的^{210}Pb、^{137}Cs 示踪

受到大量陆源物质输入、较高生物生产力、较浅水深的影响，近海海域往往具有快速的沉积物埋藏速率，通常落在 0.1～10 cm/a 水平，高出开阔大洋 1～2 个数量级。因具有与近岸沉积速率相匹配的半衰期，^{210}Pb($t_{1/2}$= 22.3 a)和^{137}Cs($t_{1/2}$= 30.14 a)成为测定百年尺度内近海沉积物年代的最理想放射性核素，并被广泛应用于近岸海域沉积历史的反演[32-33]。

^{210}Pb 是自然环境中普遍存在的一种天然放射性核素，由母体^{238}U($t_{1/2}=4.5\times10^9$ a)经^{226}Ra($t_{1/2}$= 1 600 a)、^{222}Rn($t_{1/2}$= 3.82 d)等子体衰变产生。^{210}Pb 自身具有较强的颗粒活性，在海水中很容易被吸附到黏土矿物、铁锰氧化物和悬浮有机颗粒上，并通过沉降作用载带进入沉积物中。在近海海域，大气沉降和外海水通过边界清除的输运被认为是海水中^{210}Pb 的主要来源[34-35]，通常将这两个来源的^{210}Pb 称为过剩^{210}Pb。在沉积物中，由于自身的衰变，过剩^{210}Pb 比活度随深度的增加呈指数衰减，根据这种垂直分布特征可以建立起沉积物岩芯的年代学序列。

与^{210}Pb 不同，^{137}Cs 是由核裂变产物经衰变产生的一种人工放射性核素。20 世纪 50－60 年代开展的全球性核爆试验将大量^{137}Cs 释放到大气层中，通过大气沉降进入水体的^{137}Cs 可吸附至悬浮颗粒物，并被载带进入沉积物中。大气中的^{137}Cs 含量随核爆试验的开始而逐渐增加，并在 1961－1962 年大规模核爆试验期间达到峰值。释放到大气中的^{137}Cs 通常会经历 10～12 个月的滞留期后沉降到地球表面，因而地球表面的^{137}Cs 会在 1963 年左右达到峰值，并被记录在沉积物中[36]。因此，沉积物中观测到的^{137}Cs 峰值可作为计年时标(即峰值对应的年份为 1963 年)，并根据衰变原理建立起沉积物岩芯的年代学序列。

3 百年来中国近海生态环境演变的同位素示踪

在中国近现代的百年历史中，社会发展经历了巨大变革。新中国成立之后，社会经济开始平稳有序地发展；到了 20 世纪 70 年代末至 80 年代初，改革开放引进的工业化进程带动中国的沿海经济进入飞速发展时期。然而，随着人类活动影响的加剧，水体富营养化、有害藻赤潮频发、生物多样性下降、重金属及有机污染加重、沿岸侵蚀加剧等一系列生态环境问题越发突显。以下将着重阐述同位素在揭示百年来我国近海生态环境变化规律的研究中取得的一些进展。

3.1　近岸水体富营养化的演变

化肥大量使用、水产养殖、以及工业废水和生活污水的排放等人类活动，使得水体富营养化成为近30年来我国近海生态环境剧烈变化最显著的特征之一。通过历史数据的比对分析发现，渤海、黄海、东海和南海等我国主要近海海域均普遍出现富营养化程度加剧的现象。水体富营养化程度的加剧往往会导致生态系统群落生产力的增加，而这一变化可直接反映在有机质的碳、氮同位素组成上，并被海洋沉积物记录下来。将沉积物放射年代学与有机质的 $\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$信号以及生源指标相结合，是反演近海海域群落生产力和富营养化历史变化的重要手段之一。

对长江口上升流区沉积物岩芯开展的研究表明，总有机碳(TOC)、总氮(TN)、生源硅(BSi)沉积通量、有机物 $\delta^{13}C$ 值等指标在 20 世纪 50－70 年代出现明显提高，反映出长江口水体富营养化的加剧，并且这些地球化学和同位素指标的提高与长江流域周边化肥投放量的历史记录有很好的相关性，说明人类活动输入的营养盐是导致长江口水体富营养化的主要因素[37]。Yu 等[38]结合沉积物中 TOC、TN、BSi、$\delta^{13}C$ 和不同形态磷(P)等地球化学和同位素指标指出，东海外陆架海域初级生产力在 20 世纪 60－80 年代的升高主要受强冬季季风的驱动所致，人类活动导致的富营养化则开始于90 年代。结合 TOC/TN 比值和有机物 $\delta^{13}C$ 值对珠江口外至南海陆架海域的研究表明，沉积物中的 TOC 组成以生源有机碳为主，随着离岸距离的增加，生源有机碳含量出现明显升高的年代逐渐推移，并且普遍自1980 年起开始更快速的增长，根据 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 指标证实这种增长与珠江径流携带的营养盐输入通量增加所引起的生物生产力提升有关[39]。

近岸水体富营养化的另一个表现是陆源有机质输入的增加。Yang 等[40]利用颗粒有机物的 $\delta^{13}C$ 值，通过两端元混合模型计算出胶州湾沉积物中陆源有机质的贡献平均为 20%，且陆源有机质所占的比例随沉积岩芯深度变浅而增加，说明陆源物质输入对胶州湾海域的贡献越来越重要。同样基于沉积有机物的 $\delta^{13}C$ 值，Kang 等[41]指出，在近百年的时间尺度里，陆源有机物对胶州湾的贡献逐渐增加，而黄海沉积物中陆源贡献的增加则从 20 世纪 50 年代开始，当前胶州湾沉积物中有高达 50%的有机质来自陆源贡献。

3.2　近海沉积环境的历史变化

作为全球重要的沿海大国，我国拥有漫长的大陆海岸线，总长度约 1.8×10^4 km。沿岸土壤和岩石的风化侵蚀是我国近海海洋沉积物的重要来源。在中国近现代的 100 多年发展进程中，人类活动对近海环境的改造起着越来越显著的作用。尤其在过去的 30年里，改革开放带动中国沿海区域经济快速发展的同时，伴随着大面积的土地开垦、围填海、水利工程修建等，加速了近海沉积环境的变化。基于^{210}Pb 的年代学研究指出，近百年来台湾海峡西部海域沉积物质量累积速率呈现增加趋势：20 世纪的前 40 年里，沉积速率增加缓慢；从 40 年代至 90 年代期间，沉积速率呈现先快速增加后趋于平缓的变化特征；而从 90 年代末开始至今，由于沿岸侵蚀的加剧，沉积速率出现更为快速的增长趋势[42]。Yang 等[43]结合^{210}Pb 年代学和颗粒有机物碳、氮同位素组成的变化，发现古黄河改道对东海济州岛西南泥质区的沉积物来源有着明显的影响，1740—1855 年间的沉积物主要来自古黄河，而 1855 年后主要受黄河和长江输送颗粒物的共同影响。岩芯中钍同位素(^{232}Th、^{230}Th、^{228}Th)组成的变化也和黄河、长江历史上发生的洪水事件有着很好的对应关系[44]。

胶州湾和大亚湾是沿岸经济快速发展的典型近海海域。在最近的研究中，Yang 等[45]应用^{210}Pb 和^{137}Cs测年的方法，重建了胶州湾近 150 年来沉积物堆积速率(MAR)的演变，并结合胶州湾海域开发活动初步探究了经济政策与沉积环境的联系。结果表明，胶州湾 MAR 在 1870s 至 1930 年间比较稳定；自1930s 至今，MAR 呈现波动上升的趋势，且 MAR 的变化与胶州湾海域面积存在显著的对应关系。1935年前少量的围填海没有引起 MAR 的明显变化，1935－1969 年间的盐田开发使胶州湾 MAR 开始增速，1969－1987 年期间的海水养殖政策导致 MAR 增速进一步提高，近 20 年的围填海形成了迄今最高的MAR。Yang 等[46]对大亚湾沉积岩芯的年代学分析则发现，^{210}Pb 放射性比活度的垂直分布在 1980 年左右(20 世纪 70 年代末到 80 年代初)的层位上出现明显断层，该年代恰好与大亚湾沉积物岩芯中有机氯农药组成发生转折的年代相一致，由此反映出人类活动引起的土地利用变化对大亚湾沉积环境的影响从 20世纪 70 年代末开始突显。

3.3　中国近海生态环境演变规律及同位素示踪研究的发展方向

在近百年时间尺度内，我国河口、海湾、陆架边缘海等近海海域的生态环境在人类活动影响下发生了明显变化。就水体富营养化和沉积环境的变化而言，一

个普遍的规律是自 20 世纪 50 年代起，我国近海生态环境开始经历持续的变化，并在近 20～30 年里的变化尤为明显(图 1)，反映出改革开放带动沿海经济快速发展的同时，对近海生态平衡造成了一定的干扰和破坏。

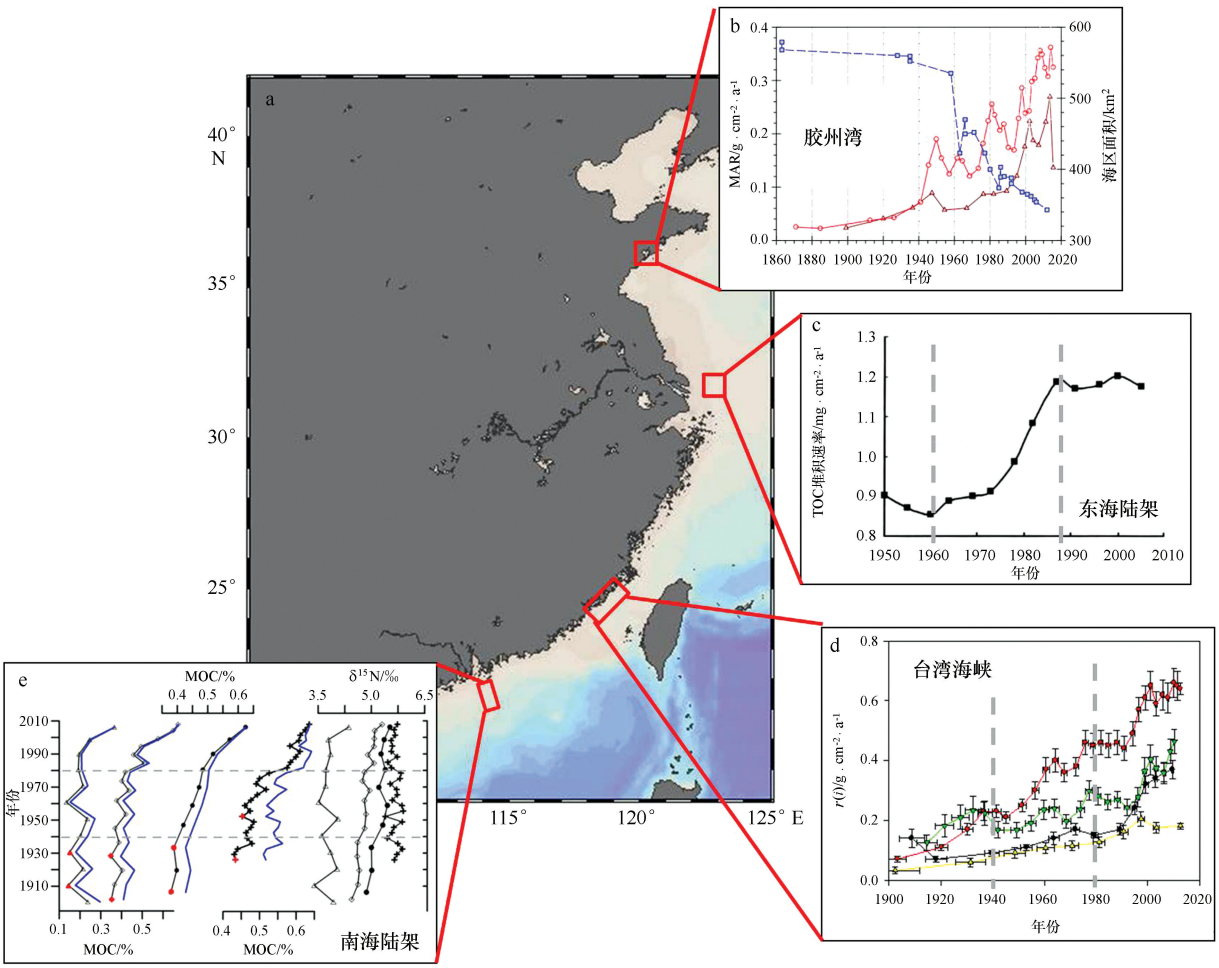

图 1 中国近海生态环境演变的沉积记录[37, 39, 42, 45]

Fig.1 Sedimentary record of eco-environmental changes in China coastal seas[37, 39, 42, 45]

MOC 和 TOC 分别代表海洋生源有机碳和总有机碳；$r(i)$ 和 MAR 均代表沉积物堆积速率；b 中红色圆形和三角形标识代表 MAR，蓝色方形标识代表海域面积；d 中不同形状的标识代表不同的采样站位；e 中不同形状的标识代表不同的采样站位

MOC and TOC denote marine biogenic organic carbon and total organic carbon respectively; both $r(i)$ and MAR denote sediment mass accumulation rate; in plot b, both the red circle and triangle denote the MAR, and the blue square denotes the area of the bay; in plot d, the different symbols represent the different sampling stations; in plot e, the different symbols represent the different sampling stations

利用同位素重构我国近海生态环境的近现代演变历史在近几年才得到国内学者的关注和重视，相关的研究仍十分有限，仍难以揭示不同海区之间历史变化规律的时空差异。目前同位素示踪研究存在的不足主要表现在两个方面：其一，现有的研究大多基于一些成熟的地球化学和同位素指标，缺乏指征特定生物地球化学过程的有效示踪剂，往往只能从宏观角度探究近海生态环境的变化规律，对产生这些变化的作用机制的认识仍缺乏充分的证据；其二，在中国近海生态环境变化的研究中，如海洋缺氧范围扩大、重金属污染、持久性有机污染等环境问题上，借助同位素示踪开展变化速率和作用机制的研究仍比较少，由此导致对我国近海生态环境变化内在驱动力的认识仍十分薄弱，有待于未来更深入的研究。

4 总结与展望

借助稳定同位素和放射性核素在物质来源确定、生物地球化学路径指示、生物地球化学过程速率定量

等方面的独特优势，国内学者针对我国近海海域的有机地球化学、食物网结构、微生物代谢过程、颗粒动力学、地下水输入、放射年代学等领域开展了诸多工作，取得了一系列成果，诸如定量出近海颗粒有机物中生源有机质的贡献，证实近海陆架沉积物是陆地难降解有机碳的重要碳汇，明确硝化作用在河口及近岸水体的氮迁移转化上扮演着重要的角色，发现近海海底雾状层具有潜在较强的反硝化作用，颗粒有机物含量及组成是调控反硝化速率的重要因素，揭示出地下水输入携带的化学物质对近海生物地球化学过程有着不可忽略的影响，为认识近海生物地球化学循环的过程及作用机制做出了积极贡献。目前，同位素示踪在重建我国近海生态环境演变的研究中也获得了一些规律性认识，证实我国近海的富营养化和沉积环境普遍自 20 世纪 50 年代起经历持续的变化，特别是在过去 20～30 年时间里，我国近海生态环境的变化尤为剧烈，而人类活动的影响是这些变化发生的主要驱动力。

目前国内的同位素示踪研究大多基于传统而成熟的指标来开展工作，对生物地球化学过程及其作用机制的研究仍比较缺乏，另外，围绕水体缺氧、重金属、持久性有机物污染等我国近海突出的环境问题所开展的同位素研究也十分有限。未来的发展需要拓展同位素新技术的应用（如分子水平的同位素技术、痕量元素的同位素组成等），进一步加强同位素在近海生态环境变化问题的更广泛应用，以近海海洋生态环境变化的突出问题为核心，重点揭示近海生态环境变化的响应特征、变化速率和作用机制，从而系统地掌握近海生态环境的时空变化规律，为制定更为有效的行动措施和治理方案提供坚实的理论依据。

参考文献：

[1] Altabet M A. Nitrogen isotopic evidence for micronutrient control of fractional NO_3^- utilization in the equatorial Pacific[J]. Limnology and Oceanography, 2001, 46(2): 368－380.

[2] Ke Zhixin, Tan Yehui, Huang Liangmin, 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, 2016, 114(1): 183－191, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.08.078.

[3] 牟新悦，陈敏，张琨，等. 夏季大亚湾悬浮颗粒有机物碳、氮同位素组成及其物源指示[J]. 海洋学报，2017，39(2)：39－52.
Mu Xinyue, Chen Min, Zhang Kun, et al. Stable carbon and nitrogen isotopes as tracers of sources of suspended particulate organic matter in the Daya Bay in summer[J]. Haiyang Xuebao, 2017, 39(2): 39－52.

[4] Cole M L, Valiela I, Kroeger K D, et al. Assessment of a $\delta^{15}N$ isotopic method to indicate anthropogenic eutrophication in aquatic ecosystems[J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33(1): 124－132.

[5] Post D M. Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods, and assumptions[J]. Ecology, 2002, 83(3): 703－718.

[6] Peterson B J, Howarth R W, Garritt R H. Multiple stable isotopes used to trace the flow of organic matter in estuarine food webs[J]. Science, 1985, 227(4692): 1361－1363.

[7] 蔡德陵，李红燕，唐启升，等. 黄东海生态系统食物网连续营养谱的建立：来自碳氮稳定同位素方法的结果[J]. 中国科学 C 辑：生命科学，2005，35(2)：123－130.
Cai Deling, Li Hongyan, Tang Qisheng, et al. Construction of the food web spectrum in the Yellow Sea and East China Sea: results from the carbon and nitrogen isotopic methods[J]. Science in China Ser C: Life Sciences, 2005, 35(2): 123－130.

[8] Chen C C, Gong G C, Shiah F K. Hypoxia in the East China Sea: one of the largest coastal low-oxygen areas in the world[J]. Marine Environmental Research, 2007, 64(4): 399－408.

[9] Zhu Zhuoyi, Zhang Jing, Wu Ying, et al. Hypoxia off the Changjiang (Yangtze River) Estuary: oxygen depletion and organic matter decomposition [J]. Marine Chemistry, 2011, 125(1/4): 108－116.

[10] Wang Hongjie, Dai Minhan, Liu Jinwen, et al. Eutrophication-driven hypoxia in the East China Sea off the Changjiang estuary[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 50(5): 2255－2263.

[11] Casciotti K L. Nitrogen and oxygen isotopic studies of the marine nitrogen cycle[J]. Annual Review of Marine Science, 2016, 8(1): 379－407.

[12] 杨志，陈敏. 海水硝酸盐氮、氧同位素组成研究进展[J]. 地球科学进展，2012，27(3)：268－275.
Yang Zhi, Chen Min. Progress in nitrogen and oxygen isotopic composition of nitrate in seawater[J]. Advances in Earth Science, 2012, 27(3): 268－275.

[13] Sigman D M, DiFiore P J, Hain M P, et al. The dual isotopes of deep nitrate as a constraint on the cycle and budget of oceanic fixed nitrogen[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2009, 56(9): 1419－1439.

[14] Ye Feng, Ni Zhixin, Xie Luhua, et al. Isotopic evidence for the turnover of biological reactive nitrogen in the Pearl River Estuary, south China[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeoscience, 2015, 120(4): 661－672.

[15] Wang Wentao, Yu Zhiming, Song Xiuxian, et al. The effect of Kuroshio Current on nitrate dynamics in the southern East China Sea revealed by nitrate isotopic composition[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 2016, 121(9): 7073－7087.

[16] Yan Xiuli, Xu M N, Wan X S, et al. Dual isotope measurements reveal zoning of nitrate processing in the summer Changjiang (Yangtze) River plume[J]. Geophysical Research Letters, 2017, 44(24): 12289－12297, doi: 10.1002/2017GL075951.

[17] Zeng Jian, Chen Min, Zheng Minfang, et al. Effects of particles on potential denitrification in the coastal waters of the Beibu Gulf in China[J]. Science of the Total Environment, 2018, 624: 1274－1286.

[18] 黄奕普, 陈敏. 海洋同位素示踪技术研究进展[J]. 厦门大学学报:自然科学版, 2001, 40(2): 512－523.
Huang Yipu, Chen Min. Progress in the isotope tracer technique for marine science[J]. Journal of Xiamen University :Natural Science, 2001, 40(2): 512－523.

[19] Zhou Kuanbo, Dai Minhan, Kao S J, et al. Apparent enhancement of ^{234}Th-based particle export associated with anticyclonic eddies[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 381: 198－209.

[20] Cai Pinghe, Zhao Daochen, Wang Lei, et al. Role of particle stock and phytoplankton community structure in regulating particulate organic carbon export in a large marginal sea[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 2015, 120(3): 2063－2095.

[21] 杨伟锋. ^{210}Po、^{210}Pb 的海洋生物地球化学及其颗粒物循环与输出的意义[D]. 厦门: 厦门大学, 2005.
Yang Weifeng. Marine biogeochemistry of ^{210}Po and ^{210}Pb and their implications regarding the cycling and export of particles[D]. Xiamen: Xiamen University, 2005.

[22] 马嫱. 中国边缘海^{210}Po、^{210}Pb 地球化学行为及其应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2013.
Ma Qiang. Geochemical behaviors of ^{210}Po and ^{210}Pb and their application in the China marginal seas[D]. Xiamen: Xiamen University, 2013.

[23] Ma Haoyang, Yang Weifeng, Zhang Lihao, et al. Utilizing ^{210}Po deficit to constrain particle dynamics in mesopelagic water, western South China Sea[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2017, 18(4): 1594－1607.

[24] Burnett W C, Bokuniewicz H, Huetel M, et al. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone[J]. Biogeochemistry, 2003, 66(1/2): 3－33.

[25] Gu Hequan, Moore W S, Zhang Lei, et al. Using radium isotopes to estimate the residence time and the contribution of submarine groundwater discharge (SGD) in the Changjiang effluent plume, East China Sea[J]. Continental Shelf Research, 2012, 35: 95－107.

[26] Liu Q, Dai M H, Chen W F, et al. How significant is submarine groundwater discharge and its associated dissolved inorganic carbon in a river-dominated shelf system? [J]. Biogeosciences, 2012,9(5): 1777－1795.

[27] Tan Ehui, Wang Guizhi, Moore W S, et al. Shelf-scale submarine groundwater discharge in the northern South China Sea and East China Sea and its geochemical impacts[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 2018, 123(4): 2997－3013.

[28] 赵美训, 于蒙, 张海龙, 等. 单体分子放射性碳同位素分析在海洋科学及环境科学研究中的应用[J]. 海洋学报, 2014, 36(4): 1－10.
Zhao Meixun, Yu Meng, Zhang Hailong, et al. Applications of compound-specific radiocarbon analysis in oceanography and environmental science[J]. Haiyang Xuebao, 2014, 36(4): 1－10.

[29] Wang Xuchen, Li Anchun. Preservation of black carbon in the shelf sediments of the East China Sea[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(22): 3155－3161.

[30] Li Xinxin, Bianchi T S, Allison M A, et al. Composition, abundance and age of total organic carbon in surface sediments from the inner shelf of the East China Sea[J]. Marine Chemistry, 2012, 145－147: 37－52.

[31] Tao Shuqin, Eglinton T I, Montluçon D B, et al. Diverse origins and pre-depositional histories of organic matter in contemporary Chinese marginal sea sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 191: 70－88.

[32] Huh C A, Su C C. Sedimentation dynamics in the East China Sea elucidated from ^{210}Pb, ^{137}Cs and ^{239,240}Pu[J]. Marine Geology, 1999, 160(1/2): 183－196.

[33] Qiao Shuqing, Shi Xuefa, Wang Guoqing, et al. Sediment accumulation and budget in the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea[J]. Marine Geology, 2017, 390: 270－281.

[34] Baskaran M. ^{210}Po and ^{210}Pb as atmospheric tracers and global atmospheric ^{210}Pb fallout: a review[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2011, 102(5): 500－513.

[35] Chen Min, Ma Qiang, Guo Laodong, et al. Importance of lateral transport processes to ^{210}Pb budget in the eastern Chukchi Sea during summer 2003[J]. Deep-Sea Research Part Ⅱ: Topical Studies in Oceanography, 2012, 81－84: 53－62.

[36] Hamilton T F. Linking legacies of the Cold War to arrival of anthropogenic radionuclides in the oceans through the 20th century[M]//Livingston H D. Marine Radioactivity. Netherlands: Elsevier, 2004: 23－78.

[37] Feng Xuwen, Jing Xianglong, Yu Xiaoguo, et al. Sedimentary records of eutrophication in the Changjiang Estuary upwelling area over last 100 a[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2008, 27(6): 49－61.

[38] Yu Yu, Song Jinming, Li Xuegang, et al. Geochemical records of decadal variations in terrestrial input and recent anthropogenic eutrophication in the Changjiang Estuary and its adjacent waters[J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(8): 1556－2566.

[39] Jia Guodong, Xu Shendong, Chen Weifang, et al. 100-year ecosystem history elucidated from inner shelf sediments off the Pearl River estuary, China[J]. Marine Chemistry, 2013, 151: 47－55.

[40] Yang Liyang, Wu Ying, Zhang Jing, et al. Burial of terrestrial and marine organic carbon in Jiaozhou Bay: Different responses to urbanization[J]. Regional Environmental Change, 2011, 11(3): 707－714.

[41] Kang Xumin, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. The sources and composition of organic matter in sediments of the Jiaozhou Bay: implications

for environmental changes on a centennial time scale[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2017, 36(11): 68－78.

[42] 张芳. 台湾海峡和海南岛东部陆架沉积物年代学研究[D]. 厦门：厦门大学，2016.
Zhang Fang. Sediment chronologies in the Taiwan strait and the eastern shelf of Hainan Island[D]. Xiamen: Xiamen University, 2016.

[43] Yang Weifeng, Chen Min, Li Guangxue, et al. Relocation of the Yellow River as revealed by sedimentary isotopic and elemental signals in the East China Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2009, 58(6): 923－927.

[44] Yang Weifeng, Chen Min, Zhang Xinxing, et al. Thorium isotopes (^{228}Th, ^{230}Th, ^{232}Th) and applications in reconstructing the Yangtze and Yellow River floods[J]. International Journal of Sediment Research, 2013, 28(4): 588－595.

[45] Yang Weifeng, Chen Min, Zhang Fang, et al. Anthropogenic impacts on sedimentation in Jiaozhou Bay, China[J]. Journal of Coastal Conservation, 2016, 20(6): 501－506.

[46] Yang Weifeng, Zhao Xiufeng, Zhang Fang, et al. Identification of the earlier human-induced sedimentation change in Daya Bay, northern South China Sea using ^{210}Pb and ^{137}Cs[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 126: 334－337.

The eco-environmental changes in China coastal seas elucidated from isotope tracers

Chen Min[1], Zeng Jian[1], Yang Weifeng[1]

(1. *College of Ocean and Earth Sciences*, *Xiamen University*, *Xiamen* 361102, *China*)

Abstract: Isotopes are unique in determining the source of material, indicating the path of biogeochemical cycle, and quantifying the rate of biogeochemical processes in marine environments. In this paper, stable isotopes (^{13}C, ^{15}N, ^{18}O) and radionuclides (^{14}C, ^{234}Th, ^{232}Th, ^{230}Th, ^{228}Th, ^{210}Po, ^{210}Pb, ^{137}Cs, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{224}Ra, ^{223}Ra) commonly used in coastal eco-environmental studies were targeted to reveal the source of marine organic matter, structure of food web, mechanism of coastal hypoxia, nitrogen cyclic processes, particle dynamics, submarine groundwater input, organic geochemical processes, sedimentary chronology, etc. We focused on summarizing recent progresses of their applications in the study of China coastal seas. With the start and development of economy, the eco-environments of China coastal seas have undergone significant changes in the past one hundred years. The evolution of eutrophication and sedimentary dynamics revealed by isotopes indicated that the eco-environment of China coastal seas has experienced persistent changes since the 1950s. Especially in the past 20－30 years, the changes have been dramatic, reflecting that human activities are the main driving force for the changes. In the future, it is need to study the response characteristics, variation rates and mechanisms of coastal eco-environmental changes through the development of new isotope techniques and their widely applications. In this way, we will be able to systematically grasp the temporal and spatial changes of the coastal ecosystem.

Key words: China costal seas; historical change; isotope