



RPO-¹⁴C技术及其在有机地球化学研究上的应用

马海悦, 包锐

Research topics about RPO-¹⁴C and application in organic geochemistry

MA Haiyue and BAO Rui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2024010802>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

极地峡湾有机碳来源和埋藏研究进展

Review of organic carbon source and burial in polar fjords

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(4): 73–83

渤海有机碳埋藏对近百年沉积汞的约束

Constraints of organic carbon burial on sedimentary mercury in the Bohai Sea over the past century

海洋地质与第四纪地质. 2024, 44(5): 129–139

南海东北部末次冰盛期以来有机碳通量变化及驱动机制

Variation of organic carbon flux in the northeastern South China Sea since the Last Glacial Maximum and the driving mechanism

海洋地质与第四纪地质. 2025, 45(1): 68–78

渤海湾西岸晚更新世以来的沉积环境演化及碳埋藏评价

Environmental evolution and carbon burial assessment of the west coast of Bohai Bay since Late Pleistocene

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 194–205

杭州湾沉积物中硫酸盐—甲烷转换带内的碳循环

Carbon cycle within the sulfate–methane transition zone in the marine sediments of Hangzhou Bay

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(3): 51–60

南海神狐海域水合物发育区浅表层沉积物甲烷周转定量模拟

Quantitative assessment of methane turnover in shallow surface sediments of hydrate-bearing areas in Shenhu area of South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(3): 99–108



关注微信公众号，获得更多资讯信息

马海悦, 包锐. RPO-¹⁴C 技术及其在有机地球化学研究上的应用 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(3): 189-199.

MA Haiyue, BAO Rui. Research topics about RPO-¹⁴C and application in organic geochemistry[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(3): 189-199.

RPO-¹⁴C 技术及其在有机地球化学研究上的应用

马海悦, 包锐

中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100

摘要: 基于沉积物样品的热稳定性进行分析和表征是稳定有机碳性质研究的常用方法, 反映和重建了有机碳在环境中的演化和循环过程。热裂解/氧化 (Ramped Pyrolysis/Oxidation, RPO) -¹⁴C 分析技术及其应用是目前有机地球化学研究的前沿领域, 也是研究沉积物有机碳埋藏与保存过程的有效方法。本文初步介绍了 RPO-¹⁴C 分析的测试方法和基本原理, 阐述了热裂解/氧化及 ¹⁴C 分析的装置细节, 指出了包括装置改造、温度控制等在内的技术改进及与不同方法的联用拓展。RPO-¹⁴C 分析技术在有机地球化学领域的沉积物研究方面得到了较广泛的应用: ① 揭示有机碳迁移、改造和保存机制; ② 改进沉积物年代学; ③ 示踪沉积物记录的环境污染。RPO-¹⁴C 能够对不同热稳定性有机碳进行高效分离, 因此沉积物有机碳在自然环境中产生、迁移、改造、埋藏的过程能够借助热解特征得以重建, 进而反演和评估全球范围内的有机碳循环机制和碳汇格局。最后, 总结了该技术在海洋有机碳表征方面的应用前景及未来发展方向, 对未来在更广泛的研究区域开展相关研究具有启示意义。

关键词: 热裂解/氧化; 沉积物; 有机碳; ¹⁴C; 碳循环

中图分类号: P736

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2024010802

Research topics about RPO-¹⁴C and application in organic geochemistry

MA Haiyue, BAO Rui

Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Abstract: The analysis and characterization of organic carbon properties based on thermal stability is a widely-used method in studying the evolution and cycling of organic carbon in the environment. Ramped pyrolysis/oxidation (RPO)-¹⁴C technology is currently at the forefront of organic geochemistry research and is an effective approach for studying the burial and preservation of organic carbon in sediments. At present, the improvement and development of RPO-¹⁴C technology has provided a new tool for understanding the organic carbon conversion mechanism in organic geochemistry. Therefore, it is necessary to summarize systematically the progress and research significance of RPO-¹⁴C technology. In this paper, we introduced the test method and basic principle of RPO-¹⁴C analysis, described the details in device of ramped pyrolysis/oxidation and ¹⁴C analysis equipment, proposed technical improvement including device modification and temperature control, and pointed out the extension of combined use with different methods for analysis. In addition, we reviewed its applications in the research into sediments on the topics of: the mechanism of organic carbon transformation and preservation, the advancement in sediment chronology, and the tracing of environmental pollution recorded in sediments. The processes from generation, migration, transformation, to burial of sediment organic carbon in natural environment can be reconstructed with the help of efficient separation based on pyrolysis characteristics, to invert and assess the organic carbon cycle mechanism and carbon sink pattern on a global scale. This study provided an overview of the application potential and future directions of RPO-¹⁴C technology in characterizing marine organic carbon to inspire future research in various fields.

Key words: ramped pyrolysis/oxidation; sediment; organic carbon; ¹⁴C; carbon cycle

自然碳汇在全球气候变化与碳循环中发挥着不可替代的作用, 对于碳的保存机制和循环过程的认知, 目前仍然存在很大的不确定性, 而碳库年龄尺度与碳汇过程是评价碳汇有效性的重要因素^[1]。

其中, 海洋有机碳的埋藏和转化在一定程度上调节了全球的碳循环过程^[2]。探究有机碳的保存机制及调控因素, 对于精确评估碳埋藏通量以及提升稳定碳汇潜力至关重要。一直以来, 不同环境中的有机

资助项目: 国家自然科学基金项目“基于单体分子化合物碳-14 技术的边缘海有机碳转化、迁移与埋藏过程研究”(42076037); 中央高校基本科研业务费专项资金(2020042010)

作者简介: 马海悦(1999—), 女, 硕士研究生, 主要从事边缘海有机碳埋藏研究, E-mail: mahaiyue@stu.ouc.edu.cn

通讯作者: 包锐(1982—), 男, 博士, 教授, 主要从事海洋碳-14 有机地球化学、海洋碳循环研究, E-mail: baorui@ouc.edu.cn

收稿日期: 2024-01-08; 改回日期: 2024-01-29. 张现荣编辑

碳循环过程是有机地球化学领域的热点问题^[3-5]。作为地质环境中记录演变信息的重要载体,碳储库中各形式的有机碳是由不同稳定性的组分构成的集合体,包括活性(易降解)和惰性(难降解)组分^[6-8]。例如,海洋溶解有机碳(Dissolved Organic Carbon, DOC)中既有周转时间超过40 000 a的超惰性组分,也含有会转化为CO₂进入大气的活性组分^[8]。沉积物中的有机碳组成复杂且来源丰富,各种因素的影响为有机碳的解析工作带来了干扰^[9],使得总有机碳(Total Organic Carbon, TOC)的组成并不能准确反映物质沉积的信息。对TOC中不同的有机碳组分进行分离收集,并就各组分开展研究是了解有机碳的组成和性质的重要途径。为满足目标样品尺度愈加精细的分析测试需求,前人在全岩有机碳TOC的基础上陆续开发了依据样品物理性质(如粒径、密度等)、化学性质(如反应性)和物质结构(如化合物特异性)等的放射性碳分析技术手段^[9-12]。以上方法在表征有机碳不同组分特征的同时,也存在评价体系不统一、分析方法耗时耗力、操作繁琐等缺点,限制了大尺度范围内有机碳性质的监测^[13]。因此需要一种原理可靠、可信度高且分离效率高的方法,进一步完善有机碳分离分析手段。

热裂解/氧化(Ramped Pyrolysis/Oxidation, RPO)分析是一种依靠热裂解/氧化过程中样品的热解性质进行捕获和分析的技术手段^[14]。利用样品中各组分的热稳定性不同,将目标有机碳从复杂的集合体中分离出来并进行收集,用于放射性碳同位素(Radiocarbon isotope, ¹⁴C)定年、稳定碳同位素(Stable carbon isotope, ¹³C)分析及其他有机碳组成特征的分析^[15]。依据有机质受热时产生的物理和化学性质变迁,热裂解/氧化-放射性碳同位素分析(RPO-¹⁴C)能够充分反映有机碳性质,近年来在各种类型有机碳的性质研究中得到了广泛应用^[16-17]。RPO-¹⁴C分析系统最早由Hayes等^[14]在美国伍兹霍尔海洋研究所国家海洋科学加速器质谱中心开发。RPO-¹⁴C分析首次用于改进南极沉积物年代学,与传统方法相比,RPO-¹⁴C分析手段最显著的优点在于能够分析样品中孤立的某一部分或某种化合物^[14,16]。因此,可以应用RPO-¹⁴C技术全面地描述有机碳样品的组成特征,增强对土壤、黑碳和海洋沉积物中的不同类型有机碳的年代和碳源的分析。通过对目标样品的分离分析,RPO-¹⁴C分析手段成为重建包括海洋在内的多种古沉积环境演变过程、揭示全球与区域碳循环机制等的有力工具^[16,18]。本文主要梳理了RPO-¹⁴C分析方法的发展

历程,归纳总结其在有机地球化学领域的应用进展,指出未来利用RPO-¹⁴C分析技术解决海洋有机地球化学热点问题的新思路。

1 热裂解/氧化-¹⁴C分析技术概述

1.1 热裂解/氧化装置

RPO-¹⁴C分析是根据目标物质热稳定性进行分离分析的技术方法,保证高效的分离是技术的关键^[19]。RPO-¹⁴C分析手段的前端部分为样品的热裂解/氧化分析装置及气体收集系统,热解炉内维持气体吹扫,样品中不同热稳定性的组分在逐渐升高的温度下依次挥发释放,可根据需求在选定的温度范围内收集并固定产生的CO₂,用于后续的放射性碳同位素等其他指标分析^[20]。RPO系统装置的主体由样品热解氧化炉和收集处理管线两部分组成(图1),中间由真空管线相互连接,整个管线通道内部保持一定的真空氛围以保证气路通畅。

RPO分析的目标物质为有机碳时,样品中存在的无机碳(如CaCO₃等)会影响到有机碳年龄及性质的测定和评估,因此样品在进行热解氧化之前,需要酸化处理除去无机碳^[21]。同时,样品在热解之前需保证干燥,H₂O的存在也会影响碳含量的判断及CO₂的收集^[20]。实验过程中所有接触样品的耗材(包括石英舟、石英滤膜等)均需450℃以上的高温处理,除去吸附在表面的有机杂质。将已除去无机碳的样品负载于滤膜并置于石英舟上,石英舟推入燃烧炉内部。热解炉内设置25~1 000℃的逐级升温,设置有+5℃/min或+20℃/min等多种升温速率模式。热解炉的石英反应容器内部通有5 mL/min的超纯He连续气流以除去杂质,而在石英容器间隙则连续通有30 mL/min的He-O₂混合气流,在反应器末端形成环形气流和轴向气流的混合,以此将O₂掺入到石英燃烧炉的热解产物流中,为热解产物提供足够的接触氧化时间^[22]。保持高速的气流可以将热解产物由热解炉迅速转移到氧化炉,同时保证探测器提供良好的动态响应信号^[23]。氧化炉内安装有CuO与Pt、Ni的混合催化剂并保持850℃以上的恒定温度,热解气流与O₂混合进入氧化炉内进一步氧化,保证样品中挥发的含碳物质及未完全燃烧的热解产物(如CO等)全部催化转化为CO₂。

1.2 热解组分收集及¹⁴C分析

样品热解产物随气流进入后续收集真空管线,

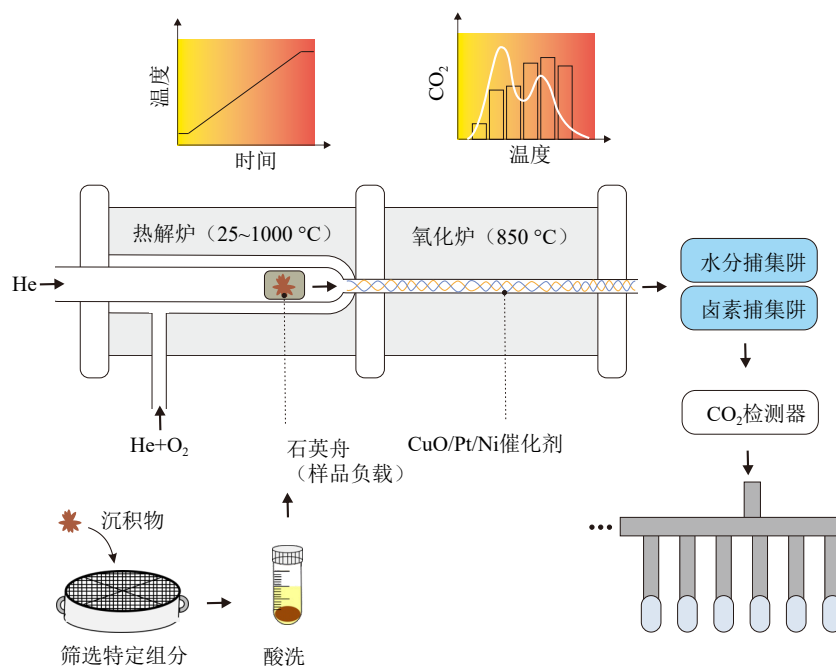


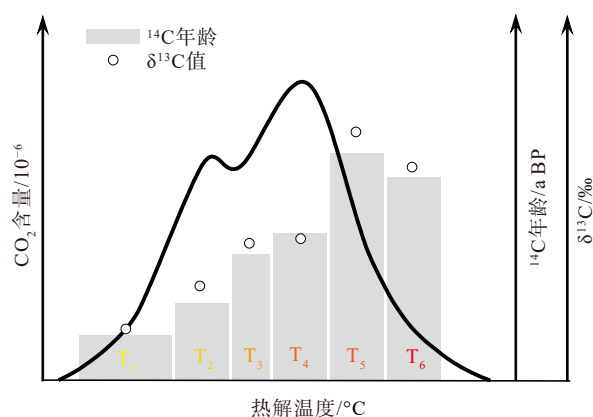
图 1 热裂解/氧化及气体收集系统装置

Fig.1 Ramped pyrolysis/oxidation and CO_2 frozen facility

进行检测前的预富集和预处理。真空管线多采用不锈钢或玻璃材质,需要定期检查管线系统的气密性^[20]。热解气流包含的主要杂质包括水、卤素(Cl^-)、和未反应载气成分(He 、 O_2)等,在真空管线中依次通过水分捕集冷阱(或干燥剂)、卤素捕集阱和固碳冷阱,实现 CO_2 固化并与杂质有效分离。热解过程中 CO_2 的积分总量由非色散红外气体传感器进行测定,并实时记录挥发组分的热解温度(图 2)。

在收集到满足 AMS- ^{14}C 测定所需的碳含量后,收集组分所用的样品管浸在液态 N_2 中冷却至固态,通过切换阀门进行封装收集所需组分^[20](图 2)。收集完毕后切换管线气路,使载气吹扫剩余样品气流及其他气体,保持真空管线内部清洁无杂质,避免目标组分之间的互相交叉污染。将 CO_2 封装于已除去杂质的玻璃管中,用于放射性碳同位素分析^[24]。20 世纪 80 年代以来随着加速器质谱仪的蓬勃发展^[25-27], ^{14}C 定年已广泛应用于第四纪地质沉积学、古海洋学及古环境学的研究^[28-30]。 ^{14}C 逐渐衰变过程中其相对丰度遵循一级动力学方程逐渐降低,这奠定了放射性碳定年手段揭示有机物组成的重要基础^[31-32]。目前常用的放射性碳同位素的分析方法是将目标物质转化为 CO_2 或石墨再测定其同位素组成。

与基于样品整体的 ^{14}C 定年分析手段不同,热裂解/氧化作为定年的前处理过程,能够对样品中不同热稳定性的有机碳组分进行高效地分离,从而定量

图 2 RPO 谱图结果及对应碳同位素组成^[33]

CO_2 以黑色曲线表示, $\delta^{13}\text{C}$ 值以白色圆圈表示, ^{14}C 年龄以灰色方框的高度表示,其在横轴上对应的宽度为每个样品组分的采集温度范围。

Fig.2 Thermogram of RPO and corresponding isotopes to different carbon components^[33]

Black curve: CO_2 ; white dots: $\delta^{13}\text{C}$ value; the gray box: the ^{14}C age. The corresponding width on the X axis is the temperature range of each component.

获得研究所需的目标组分,特别是针对于沉积物有机质、水体溶解有机质等自然环境中未知组分含量较高(60%~80%)的复杂目标物质。如气相色谱(Gas Chromatography, GC)等分析手段仅针对于某种目标化合物进行特异性提取,往往由于缺乏未知组分的定量标准品而无法获得对样品的全面性认

知。而 RPO- ^{14}C 分析的非选择性特点恰好弥补了特异性分析手段的研究空白,对目标物质的所有组分进行了全面覆盖,在保证准确性的基础上尽可能提高了样本的分析范围,在沉积物有机质的物源与组成解析方面拥有巨大的应用优势。

2 热裂解/氧化技术改进与发展

2.1 热分析装置

RPO 前端的热裂解/氧化过程需要匹配适合的热分析装置,以完成精细化的程序升温及样品信号检测。热分析技术领域的成熟发展提供了多种可供选择、具有广泛应用的热分析装置。其中,岩石热解(Rock-Eval pyrolysis, RE)最初是一种应用于包括古沉积岩和干酪根在内的油气地球化学研究的筛选技术^[34]。近年来,RE 越来越多地应用于土壤、湖泊或海洋沉积物的表征^[35-36]。Carrie 等^[34]利用 RE 的自动化、低样本量以及高分析准确度和精密度的特点,对沉积物中的有机质进行快速筛选和定量,得到其中具有代表性的纯生化物质和生标物质的热解信号,对元素生物地球化学循环的探究具有重要意义。此外,RE 可以与其他有机碳测定技术相结合,获得对有机碳组分更全面的认识。Capel 等^[37]将 RE 与示差扫描量热法、四极杆质谱法、同位素比值质谱法等多种手段联用,对大西洋沿岸的河流、河口和海洋沉积物进行分析,区分沉积物和腐殖酸组分中有机碳的化学组成,追踪不同碳组分同位素随离岸距离的演变;Cramer 等^[38]利用 RE 与 GC 和 ^{13}C 分析相结合对碳质沉积物进行分析,模拟和推导了储层中生成和积累的天然气的同位素组成。可见,RE 方法具有样品预处理简单、可升温模拟有机碳降解过程等特点,为 RPO 在有机地球化学领域的广泛发展应用提供便捷的手段。

为适应沉积物有机碳的测试需求,RE 热分析装置需进一步优化改进以满足 RPO 的分析条件。RE 热分解测定过程主要分为热解阶段和燃烧阶段。样品在热解阶段被放置于一定升温速率的加热装置中,利用火焰离子化检测器探测该阶段有机分子挥发释放的烃类化合物,同时红外探测器测量含氧官能团所产生的 CO 和 CO_2 气体。随后的燃烧阶段中,经过上述热解阶段的样品冷却并移至燃烧炉进行燃烧,红外探测器测定燃烧过程中释放的 CO 和 CO_2 气体,其中碳酸盐矿物(如方解石或白云石)在较高温度下分解^[13]。RE 技术的设计初衷是针

对于含油岩石的研究,并不完全适合土壤、沉积物等,例如沉积物有机质不同于石油、干酪根等,其热不稳定组分、结晶性差的矿物组分(如碳酸盐)以及盐类组分(NaCl , 硫酸盐等)的存在可能会干扰热解产物的检测^[35]。因此需要在特定的操作条件下对沉积物样品进行适当的分析,才能避免对 RE 数据的误导性解释,并使不同设备之间的结果能够相互对比^[39],成为 RPO 的有效前端热分析装置。

2.2 温度控制改进

热裂解/氧化阶段的核心是对温度的精准控制,温度的实时控制会直接决定组分的即时性挥发,并最终影响对谱图结果的判断。初级的热裂解技术只能保证将温度控制在特定区间内以完成对目标物质的分析研究。如特定组分分级燃烧(Stepped-combustion, SC)在 20 世纪 90 年代被应用于陶器的定年优化^[40-41]。为分离得到样品中陶器制作年代碳的性质,将样品置于移动燃烧炉中,石英管内的样品从一端开始燃烧,热电偶元件实时检测炉内温度变化。当插入样品的热电偶显示的温度达到设置值时,燃烧炉位置一段时间内保持不变,保证样品中特定组分的碳挥发氧化完毕,随后燃烧炉移动使其他样品继续反应。该装置通过氧化过程中对温度的控制,实现了样品中特定的组分分离,但在热解过程中的温度控制方面太过单一和机械,虽然能够用于已知目标物质的分离分析,仍不具有全面性。在此基础上,McGeehin 等^[42-43]对其加以改造,与 ^{14}C 分析结合得到应用于湖泊沉积物、土壤和河流冲积物等全岩样品的分级燃烧装置。经预处理消除无机碳的样品被放置在抽真空的石英燃烧容器中,先置于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的超纯氧气中燃烧,产生的 CO_2 作为低温馏分导入管线。在分离出低温馏分后,剩余的样品随后在超纯氧气中加热至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分离高温馏分。分级燃烧装置成功分离了干扰性的碳组分,对样品热解产物的反应和提取过程有了更为精准的控制,且拓宽了有机碳性质研究的应用范围,为沉积物年代的准确鉴定提供了充足证据。然而,SC 依然只能提取特定温度区间的有机碳组分,无法对样品进行覆盖全面的有效实时监测,这也为 RPO 分析系统的产生和进一步发展提供了基础思路和完善方向^[44]。

RPO 的升温温度区间为 $25\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$,通常应用 $+5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 与 $+20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的两种不同的升温速率模式。不同的升温速率会在一定程度上对热解谱图产生影响,干扰结果解释。有机碳的氧化热解过程

被认为是典型的一级动力学反应, 不同时间 t 的反应进程与反应速率常数 k 、未反应的物质的量 $g(t)$ 直接相关。根据阿伦尼乌斯公式, k 与反应温度 $T(t)$ 直接相关^[45]。随着热解过程的进行, 温度升高导致 k 逐渐增大的同时 $g(t)$ 逐渐减小, 两者共同影响着样品热解谱图的分布趋势。因此, 当选择较快的升温模式时, RPO 热解谱图会整体向更高温度迁移和延伸; 与之相对的, 当选择较慢的升温模式, 所需热解过程时间较长, 可能长达 3~4 h。但需要注意的是, 不论选择何种升温速率, 其热解过程的动力学属性都不会受到影响, 反应进程的能量壁垒作为物质的固有属性, 只与物质本身有关^[46]。因此, 根据不同的样品类型, 选择合适的升温模式能够在保证结果准确性的同时节省时间和能耗。

2.3 多技术联用

沉积物有机碳由于组成复杂, 且具有不同稳定性的保存结构, 其化合物组分的热解过程不可避免地会出现交叉和重叠, 适当地调整和改进相关的前处理步骤及搭配其他分析手段可以有效地提高结果准确性。RPO 分析的准确性取决于物质在热解/氧化过程中二次反应对初级反应的干扰程度, 与其他技术手段的联用分析可以在一定程度上对其加以识别和区分。Williams 等^[47]将 RPO 与 ^{13}C 核磁共振技术结合, 鉴定有机质热解氧化过程中产生的一级炭化反应(即有机质初级反应与二次反应的叠加), 弥补了所造成的整体 ^{14}C 年龄的偏离, 使得 RPO 能够有效区分样品中自然来源与热解来源的有机碳, 改善了其表征有机碳年龄分布的系统误差。Sanderman 和 Grandy^[48]将 RPO 与 GC、质谱(Mass Spectrum, MS)串联对有机碳进行检测, 使用既定的端元对 RPO 组分进行来源和组分建模, 得到了良好的吻合性。分离包括低温的多糖和脂类、中温的木质素和微生物衍生化合物、高温的芳香族和未知化合物等多种组分, 为 RPO 技术进一步精细化发展提供了范例。Zigah 等^[49]首次将 RPO- ^{14}C 测年拓展至 DOC 特征的鉴定, 搭配固相萃取前处理技术, 利用热化学分馏对 DOC 进行了精细化的组分分离, 反映了各层位有机碳的特征, 揭示了其中不同分子的来源和组成, 是对 RPO- ^{14}C 应用的较大完善。Rogers 等^[50]将超高分辨率 MS 与 RPO- ^{14}C 相结合应用于永久冻土融水的 DOC 化学成分深入研究, 识别出其中的生物难降解组分, 并基于热稳定性和放射性碳的混合模型估计了更新世永久冻土的 DOC 交换通量。可见, RPO 分析与其他技术联

用可以更加灵敏、高效地对未知化合物进行定性定量分析。

3 RPO- ^{14}C 在有机地球化学领域的应用

3.1 揭示有机碳迁移、改造和保存机制

3.1.1 谱峰参数特征

RPO- ^{14}C 手段被开发为具有广泛应用范围的定性定量鉴定工具, 通过对比样品有机碳内部 RPO 谱峰之间的特征差异, 能够明晰有机碳运输和埋藏过程中性质变化所包含的生物有机地球化学意义。

对于沉积物有机碳这一复杂的混合物体系, 热解谱峰最基本的分解模型即假设不同含碳组分呈高斯分布, 在此基础上以期得到拟合度较好的结果解释。河流在全球碳循环中发挥着至关重要的作用, 作为陆地至海洋的有机碳主要输送途径, 河流还是碳循环的反应场所, 较大程度上影响碳的源-汇评估^[51-52]。Rosenheim 等^[53]通过对恒河支流区域河流颗粒有机碳(Particulate Organic Carbon, POC)的 RPO 谱峰进行高斯分解, 利用平衡模型计算得到各来源有机碳所占比例, 同时对比山地河流与平原河流的 RPO 谱峰, 说明了不同特征河流在全球碳循环方面的作用差异, 为 RPO 鉴定来源的应用提供了范例。

特征温度作为有机碳热解过程的核心参数, 为谱峰结果的解释提供了一定的提示作用。滨海湿地作为陆地-海洋连续体中有机碳埋藏的重要区域, 其生态系统中环境因素的变化也影响着有机碳的命运。Williams 等^[54]利用样品的 RPO 谱峰温度特征($p\text{CO}_2$ 最高时的温度 T_{max})作为有机碳稳定性的替代指标, 对滨海湿地土壤有机碳的化学稳定性差异进行表征, 观测到有机碳随土壤盐度的变化呈现出不同的稳定性, 预测了湿地生态系统中的有机碳对海平面上升的响应, 进一步评估其对大气 CO_2 潜在的源汇作用。

典型的有机碳 RPO 谱峰多呈双主峰分布, 利用双峰的相对特征进行比较也是反映有机碳性质的重要途径, 如有机碳内部峰值的相对高低(图 3)。海沟深渊作为人类鲜少探索的未知之地, 是连接地表碳库和深部碳库的核心区域, 也是全球碳循环的调节器, 因此对该区域的有机碳特征进行高分辨率观测非常重要。Bao 等^[55]将 RPO- ^{14}C 应用于日本海沟的岩心识别, 利用 RPO 热解谱图中的双峰特征, 明确不同深度有机碳的来源和沉积组成, 有效填补

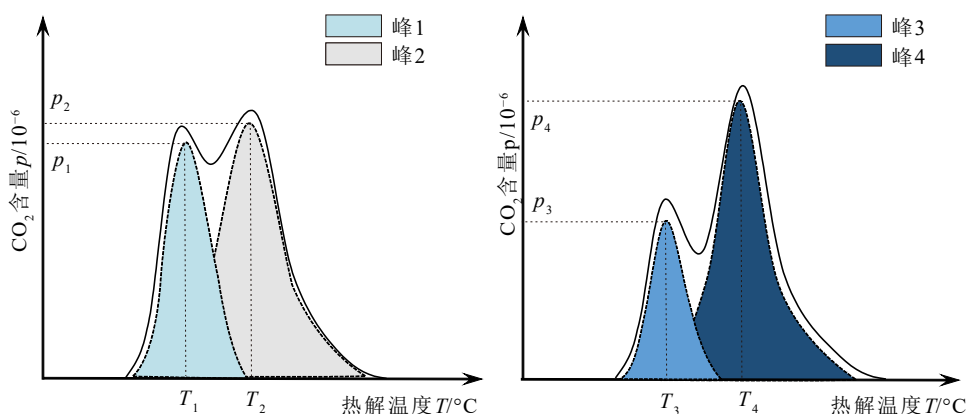


图3 不同特征有机碳 RPO 谱图及双峰相对高度示意

Fig.3 The thermogram of different organic carbon RPOs and the relative heights of double peaks

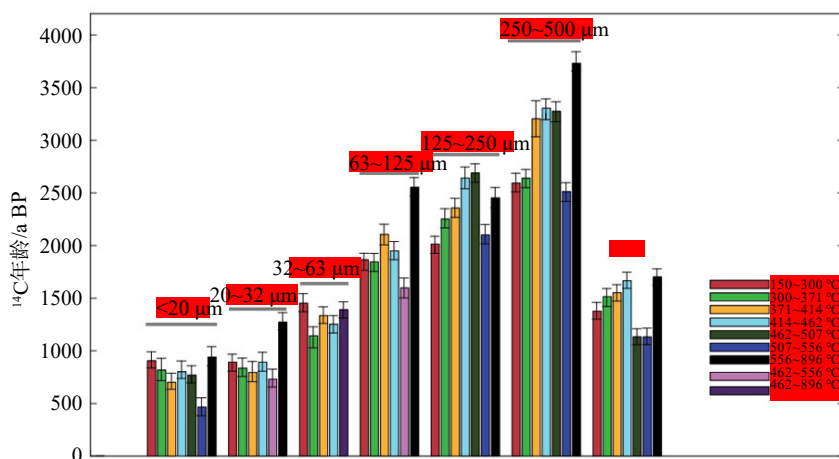
了超深渊区域有机碳的研究空白。Schwestermann 等^[56]在前人研究基础上对日本海沟深渊中事件主导的碳埋藏进行研究,系统表征了过去 2 000 a 以来整个日本 hadal 海沟系统的沉积物有机碳特征。在该研究中,沉积序列的高时空分辨率采样及 RPO-¹⁴C 分析手段是详细表征海沟系统有机碳特征的必要条件。

沉积物有机碳是具有不同性质的有机连续体,在一定范围内,当有机碳样品性质发生连续变化时,RPO-¹⁴C 能够有效地表征其中的地质信息,获得佐证有机碳演变趋势的连续年龄谱。如 Zhang 等^[57]通过 RPO-¹⁴C 中不同组分的谱峰细节变化和木质素生物标志物,追踪有机碳的来源和组成,记录了北极三角洲区域陆地-河流-海洋连续体的有机碳 RPO 年龄谱,反映了有机碳在三角洲连续体的运输沉积过程。Shen 等^[58]收集了密西西比河下游三角洲区域的晚全新世河流沉积物样本,通过 RPO-¹⁴C 分析结合光激发年代法测定沉积物过去 1 000 a 以

来的年龄谱,并在实验过程中计算了洪泛区-河流沉积物通量,量化了人为活动对河流有机碳组成、河-海有机碳自然交换过程的影响。Bao 等^[59]依靠 RPO-¹⁴C 手段得到不同粒度组分有机碳的年龄全谱,应用于佐证阿拉伯海不同粒度组分有机碳所包含的迁移特征和演化信息,在扩大 RPO 应用范围的同时,丰富了有机碳非均质性的内涵(图 4)。

3.1.2 活化能表征

RPO 梯度升温下不同有机碳组分的逸出顺序代表了其热化学稳定性和反应性,指示了有机碳样品中碳特征的细微差别,揭示了有机碳的组成和来源信息^[60]。Hemingway 等^[46]首次从动力学角度对有机碳的热解氧化过程进行解析,定义了代表碳键强度的固有属性的活化能分布(图 5),从而能够定量比较分子间和分子内部的化学结构。Nizam 等^[61]通过 RPO-¹⁴C 对喜马拉雅冰川有机碳的来源进行鉴定。其中生物源有机碳具有活化能较低($< 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、¹⁴C 年龄较年轻的特征,而化石源有机碳具有活化



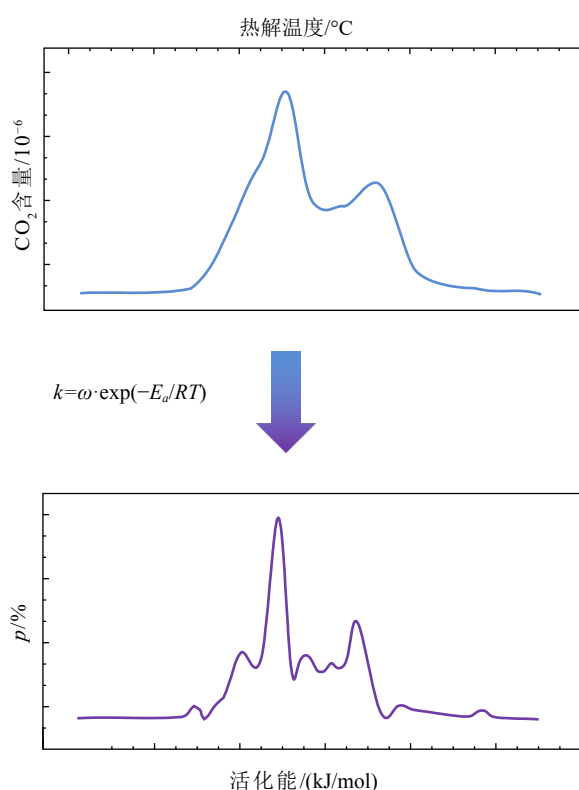


图 5 RPO 谱图及根据阿伦尼乌斯公式衍生的活化能概率密度分布

Fig.5 Probability density distribution of RPO spectrum and activation energy derived from Arrhenius formula

能较高($>150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、¹⁴C 年龄较老的特征。Huang 等^[51]以 RPO-¹⁴C 将有机碳按照活化能高低定义为活性组分($<150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、中间组分($150 \sim 210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和惰性组分($\geq 210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),反映了长江口河口-陆架连续体沉积有机碳的反应性,提供了沉积-再悬浮循环过程造成有机碳降解的动力学证据。

化合物的热稳定性是基于断开化学键所需的能量,如沉积物中有机质热解挥发的能量可认为由两部分组成,即打破矿物表面束缚的能量和破坏有机物分子结构共价键的能量。因此,高温下挥发的组分并不能完全代表有机质本身的惰性,可能还包含来自矿物附着所导致的化学惰性,两者共同导致地质环境中某些含碳组分得以稳定保存,不被重新释放进入大气地表碳循环^[62]。有机质与矿物基质的物理化学相互作用形成了非选择性保护,而化合物的生物不可利用性形成了选择性保护,两种保护机制在千年至十万年时间尺度上不同程度地调控全球范围的有机碳保存。Hemingway 等^[63]利用 RPO-¹⁴C 建立了一个包括土壤、沉积物和 DOC 在内的活化能分布及放射性碳同位素值的全球数据集,研究发现活化能在含矿物样本中的分布均随时间

推移而扩大,且与矿物结合的有机碳保存时间更久,为长时间尺度下非选择性保护起到主导作用的科学猜想提供了全球性依据,也为 RPO 应用于多种环境下矿物-有机碳稳定相互作用的研究奠定了基础。Grant 等^[64]采用 RPO-¹⁴C 方法对有机碳纵向沉积过程进行研究,探测到有机层和矿物层的能量差异,结合对研究区域土壤环境的研究,为土壤的 RPO 结果解释提出了可行性假设。

基于有机碳的循环模式,通常有机碳埋藏的高效率区域也是有机碳循环研究的热点区域。Cui 等^[65]利用 RPO-¹⁴C 分析技术对峡湾河口这一现代海洋中有机碳埋藏的热点区域进行研究,深入探讨沉积有机碳的活性及其未来的降解趋势,计算了峡湾沉积有机碳降解的活化能和不同化学活性的有机碳相对占比,反演出峡湾特殊的碳循环模式,从而认为其在减缓冰期-间冰期大气 CO₂ 的波动方面发挥了重要作用。Hage 等^[66-67]对浊流事件中迁移的粗粒级沉积物展开研究,准确估算了浊流沉积物的有机碳含量,填补了前人对粗粒级沉积物有机碳埋藏效率的认识。Zhang 等^[68]利用活化能表征了由黄河搬运并埋藏在渤海、黄海的沉积物中有机碳的性质和分布格局,并估算了不同热化学稳定性的陆源有机碳组分的埋藏效率。

通过对 RPO 谱峰及反演得到的活化能分布进行解析,有机质从产生到沉积过程中迁移、改造和保存过程的信息借助其热解性质得到指征,为一直以来困扰有机地球化学领域的复杂沉积有机质连续研究提供了方法。

3.2 改进沉积物年代学

作为¹⁴C 测年的有效方法,RPO 建立在基于有机碳不同热稳定性的独特基础上,能够与其他测年方法互为补充。古沉积物形成于地质历史时期,其中的有机碳热稳定性差异有效记录了其形成时地球表层的年代信息。Rosenheim 等^[69]将 RPO 广泛应用于冻土区附近包含全新世冰盖和陆架沉积物年代学的研究,其中,对南极半岛西部岩心中的全岩沉积物样品进行放射性碳测年,并与 RPO-¹⁴C 得到的不同岩心层位测年结果比较,对总体¹⁴C 地质年龄进行不确定性估计,量化了区域内冻土融化所造成的有机碳稳定性变化的动态平衡。Vetter 等^[70]对全新世早期缺氧条件下的沉积物样品进行了 RPO-¹⁴C 测年,并与相关的化石样品测年结果比对,将有机碳 RPO 测定过程中 CO₂ 产生的非均质性与有机碳埋藏过程中蕴含的沉积信息建立了良好的

相关性,使得 RPO 成为反映有机碳周转效率和埋藏过程的有力工具。

随后, Subt 等^[71]将 RPO- ^{14}C 测年应用于南极半岛区域冰消期缺乏碳酸盐的沉积物年龄测定,将全岩样品划分为更窄温度区间的组分,与有孔虫等其他测年手段的结合使用,校正了测年方法中杂质惰性碳这一误差来源,使得 RPO- ^{14}C 成为碳酸盐定年方法的有效替代。Venturelli 等^[72]用 RPO- ^{14}C 分离了南极大陆 Whillans 湖冰流区域附近沉积物中相对年轻的有机碳,并进行年龄估算,为该地区的冰消期的冰川接地线融化现象提供直接证据,重建了地质历史时期海洋和冰川环境的相互作用事件。

针对复杂环境下的沉积物定年, RPO- ^{14}C 手段利用其非选择性分析的特点,对目标定年物质组分的 ^{14}C 年龄分布加以区分,对所有组分进行了全面覆盖,与样本整体定年的传统方法相比极大地提高了其准确性。

3.3 示踪沉积物记录的环境污染

生态系统易受到人类生产生活的影 响,人类排放 在一定程度上对环境,尤其是沉积物产生了不同时间尺度的生物地球化学影响,因此 RPO- ^{14}C 分析的应用拓展至评估生态环境中沉积物记录的污染,尤其是石油污染方面。

石油污染对周围环境所造成的生态压力是持续性的,尽管随时间变化会有部分化学物质发生变化,但仍有必要对石油污染进行识别和量化。Pendergraft 等^[73]利用 RPO- ^{14}C 结合多环芳烃分析对 2010 年墨西哥湾 Deepwater Horizon 深海钻井平台漏油事件所波及的沉积物进行石油污染的识别和定量,受到不同程度污染的沉积物在多环芳烃浓度、热解谱图和同位素组成等方面都存在显著差异。其中,含有低浓度多环芳烃的沉积物样品在低温时具有热化学稳定性,而含有高浓度多环芳烃的样品在低温下会发生热解。由此 RPO- ^{14}C 分析通过有机质热化学稳定性的变化能成功识别油类污染,也为其应用于不同环境、不同年代的样品提供了借鉴。随后, Pendergraft 和 Rosenheim^[74]持续追踪了 2010 年漏油事件石油污染的持久性和稳定性,利用 RPO- ^{14}C 连续观测了 800 多天时间序列内污染区域内沉积物的热化学性质和同位素演变情况, RPO 谱图表明污染物有机质在自然条件下转化为更稳定的形式,并识别出更有利于石油污染原位降解的生态环境。在前人对 Deepwater Horizon 深海钻井平台漏油识别和定量分析的基础上, Rogers 等^[75]深入

分析了研究区域内沉积物随时间推移和在深度所发生的化学组成和碳同位素的演变。随着时间的推移,污染区域内表层沉积物的同位素组成逐渐恢复到基线水平;随着深度的加深,油污化合物的热稳定性也愈加稳定。在该研究中,由于 GC-MS 对某些石油组分的提取效果较差,组分标准品的缺乏阻碍了对其性质的进一步研究, RPO- ^{14}C 分析手段的应用覆盖了包含该组分在内的全部有机质,极大地填补了 GC-MS 的分析空白。

通过石油等有机污染物明显区别于原沉积环境的有机碳热解特征, RPO- ^{14}C 分析在识别和分离有机污染物方面获得广泛应用,并能够持续追踪有机污染的动态变化情况,助力生态环境的治理与修复。

4 总结与展望

RPO- ^{14}C 分析具有操作简单、收集效率高、性价比高、灵敏度高、检测限低等特点,应用于有机地球化学领域内有机碳定性定量分析等多个方面,为自然碳汇的探索和明确提供助力。

(1)沉积物有机碳在自然环境中产生、迁移、改造、埋藏过程的反演和重建一直是生物地球化学领域的研究重点。借助 RPO- ^{14}C 能够对不同热稳定性有机碳进行高效分离的特点,按照谱峰参数特征、活化能等对有机质的来源和组成进行追溯,揭示有机碳运输和埋藏过程中的性质变化所包含的有机地球化学意义。

(2)在某些缺乏有效指示年代的生物标志物的研究区域,应用 RPO- ^{14}C 对不同年代的有机碳组分进行细致划分,校正了有机碳杂质的误差来源,在与其他定年方法互为补充的同时拓展了 ^{14}C 定年的应用领域。

(3)沉积物有机碳中通常记录了环境污染造成的阶段性和持久性变化,通过 RPO- ^{14}C 可以有效识别和追踪污染源,并与自然来源的有机碳加以区分,尤其是包括石油污染在内的有机污染方面,为有机污染的治理和预防提供支持。

RPO- ^{14}C 分析技术准确性的关键是目标物质分辨率的有效提高,提高组分分辨率使得物质特征表征及分析更加精确的同时,也存在着温控难度的挑战。RPO- ^{14}C 分析技术在有机地球化学领域的应用一直在不断地深化和拓展,随着技术的改善与进步,未来将被更广泛地用于相关的科学研究中。

致谢:感谢吴伟峰同学对本文提供的技术细

节支持,感谢课题组成员在提供知识和文章撰写方面给予的帮助。

参考文献 (References)

- [1] 包锐. “碳中和”目标背景下我国海洋碳汇与碳年龄的思考 [J]. 中国海洋大学学报:自然科学版, 2023, 53(4): 1-7. [BAO Rui. Evaluating the carbon sink in Chinese marginal seas in the context of carbon neutrality goals: Insight from carbon ages[J]. Periodical of Ocean University of China, 2023, 53(4): 1-7.]
- [2] Gillett N P, Kirchmeier-Young M, Ribes A, et al. Constraining human contributions to observed warming since the pre-industrial period[J]. *Nature Climate Change*, 2021, 11(3): 207-212.
- [3] Johnson K S, Bif M B. Constraint on net primary productivity of the global ocean by Argo oxygen measurements[J]. *Nature Geoscience*, 2021, 14(10): 769-774.
- [4] 焦念志, 梁彦韬, 张永雨, 等. 中国海及邻近区域碳库与通量综合分析 [J]. 中国科学: 地球科学, 2018, 48(11): 1393-1421. [JIAO Nian-zhi, LIANG Yantao, ZHANG Yongyu, et al. Carbon pools and fluxes in the China seas and adjacent oceans[J]. *Science China Earth Sciences*, 2018, 61(11): 1535-1563.]
- [5] Hansell D A, Carlson C A, Repeta D J, et al. Dissolved organic matter in the ocean: a controversy stimulates new insights[J]. *Oceanography*, 2009, 22(4): 202-211.
- [6] Cai W J. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO₂ sinks or sites of terrestrial carbon incineration?[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2011, 3: 123-145.
- [7] Jiao N Z, Herndl G J, Hansell D A, et al. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8(8): 593-599.
- [8] Hansell D A. Recalcitrant dissolved organic carbon fractions[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2013, 5: 421-445.
- [9] 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]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, 36(4): 1-10.]
- [10] Bao R, McIntyre C, Zhao M X, et al. Widespread dispersal and aging of organic carbon in shallow marginal seas[J]. *Geology*, 2016, 44(10): 791-794.
- [11] Stoner S W, Schrumph M, Hoyt A, et al. How well does ramped thermal oxidation quantify the age distribution of soil carbon? Assessing thermal stability of physically and chemically fractionated soil organic matter[J]. *Biogeosciences*, 2023, 20(15): 3151-3163.
- [12] Masiello C A, Druffel E R M, Currie L A. Radiocarbon measurements of black carbon in aerosols and ocean sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(6): 1025-1036.
- [13] 张延, 高燕, 张旸, 等. Rock-Eval 热分解法及其在土壤有机碳研究中的应用 [J]. 土壤与作物, 2022, 11(3): 282-289. [ZHANG Yan, GAO Yan, ZHANG Yang, et al. Rock-Eval thermal analysis method for soil organic carbon measurement-a review[J]. *Soils and Crops*, 2022, 11(3): 282-289.]
- [14] Rosenheim B E, Day M B, Domack E, et al. Antarctic sediment chronology by programmed-temperature pyrolysis: methodology and data treatment[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2008, 9(4): Q04005.
- [15] Ghazi L. Characterizing organic carbon with ramped pyrolysis oxidation[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2022, 3(3): 162.
- [16] Druffel E R M, Beaupré S R, Grotheer H, et al. Marine organic carbon and radiocarbon-present and future challenges[J]. *Radiocarbon*, 2022, 64(4): 705-721.
- [17] Barrett G T, Keaveney E, Reimer P J, et al. Ramped pyrooxidation radiocarbon dating of a preservative contaminated early medieval wooden bowl[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2021, 50: 150-162.
- [18] Hemingway J D, Galy V V, Gagnon A R, et al. Assessing the blank carbon contribution, isotope mass balance, and kinetic isotope fractionation of the ramped pyrolysis/oxidation instrument at NOSAMS[J]. *Radiocarbon*, 2017, 59(1): 179-193.
- [19] Fernandez A, Santos G M, Williams E K, et al. Blank corrections for ramped pyrolysis radiocarbon dating of sedimentary and soil organic carbon[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(24): 12085-12092.
- [20] Wu W F, Li H S, Wang N, et al. An approach for carbon content measurement in marine sediment: application of organic and elemental carbon analyzer[J]. *Marine Environmental Research*, 2023, 188: 106000.
- [21] Bao R, McNichol A P, Hemingway J D, et al. Influence of different acid treatments on the radiocarbon content spectrum of sedimentary organic matter determined by RPO/accelerator mass spectrometry[J]. *Radiocarbon*, 2019, 61(2): 395-413.
- [22] Barrett G T, Keaveney E, Lindroos A, et al. Ramped pyrooxidation: a new approach for radiocarbon dating of lime mortars[J]. *Archaeological Science*, 2021, 129: 105366.
- [23] Keaveney E M, Barrett G T, Allen K, et al. A new ramped pyrooxidation/combustion facility at ¹⁴CHRONO, Belfast: setup description and initial results[J]. *Radiocarbon*, 2021, 63(4): 1273-1286.
- [24] Pearson A, McNichol A P, Schneider R J, et al. Microscale AMS ¹⁴C measurement at NOSAMS[J]. *Radiocarbon*, 1997, 40(1): 61-75.
- [25] Jull A J T, Burr G S. Accelerator mass spectrometry: is the future bigger or smaller?[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 243(3-4): 305-325.
- [26] Roberts M L, Schneider R J, von Reden K F, et al. Progress on a gas-accepting ion source for continuous-flow accelerator mass spectrometry[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2007, 259(1): 83-87.
- [27] von Reden K F, Roberts M L, Jenkins W J, et al. Software development for continuous-gas-flow AMS[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008, 266(10): 2233-2237.
- [28] Mahmoudi N, Porter T M, Zimmerman A R, et al. Rapid degradation of Deepwater Horizon spilled oil by indigenous microbial communities in Louisiana saltmarsh sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23): 13303-13312.
- [29] Galy V, Eglinton T. Protracted storage of biospheric carbon in the

- Ganges-Brahmaputra Basin[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(12): 843-847.
- [30] Canuel E A, Hardison A K. Sources, ages, and alteration of organic matter in estuaries[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2016, 8: 409-434.
- [31] Tesi T, Gofri M A, Langone L, et al. Reexposure and advection of ^{14}C -depleted organic carbon from old deposits at the upper continental slope[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, 24(4): GB4002.
- [32] McNichol A P, Aluwihare L I. The power of radiocarbon in biogeochemical studies of the marine carbon cycle: insights from studies of dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC)[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 443-466.
- [33] Bao R, Zhao M X, McNichol A, et al. Temporal constraints on lateral organic matter transport along a coastal mud belt[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 128: 86-93.
- [34] Carrie J, Sanei H, Stern H, et al. Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 46: 38-53.
- [35] Baudin F, Disnar J R, Aboussou A, et al. Guidelines for Rock-Eval analysis of recent marine sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 86: 71-80.
- [36] Behar F, Valérie B, De B Penteado H L. Rock-Eval 6 technology: performances and developments[J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 2001, 56(2): 111-134.
- [37] Capel E L, de la Rosa Arranz J M, González-Vila F J, et al. Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments from the Atlantic coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadrupole mass spectrometry[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(12): 1983-1994.
- [38] Cramer B, Faber E, Gerling A, et al. Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas—insights from dry, open system pyrolysis experiments[J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(3): 517-532.
- [39] Hazera J, Sebag D, Kowalewski I, et al. Adjustments to the Rock-Eval® thermal analysis for soil organic and inorganic carbon quantification[J]. *Biogeoscience*, 2023, 20(24): 5229-5242.
- [40] Delqué Kolić E. Direct radiocarbon dating of pottery: selective heat treatment to retrieve smoke-derived carbon[J]. *Radiocarbon*, 1995, 37(2): 275-284.
- [41] Hedges R E M, Tiemei C, Housley R A. Results and methods in the radiocarbon dating of pottery[J]. *Radiocarbon*, 1992, 34(3): 906-915.
- [42] McGeehin J, Burr G S, Jull A J T, et al. Stepped-combustion ^{14}C dating of sediment: a comparison with established techniques[J]. *Radiocarbon*, 2001, 43(2A): 255-261.
- [43] McGeehin J, Burr G S, Hodgins G, et al. Stepped-combustion ^{14}C dating of bomb carbon in lake sediment[J]. *Radiocarbon*, 2004, 46(2): 893-900.
- [44] Cheng P, Fu Y C. Stepped-combustion ^{14}C dating in loess-paleosol sediment[J]. *Radiocarbon*, 2020, 62(5): 1209-1220.
- [45] Miura K, Maki T. A simple method for estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model[J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(5): 864-869.
- [46] Hemingway J D, Rothman D H, Rosengard S Z, et al. Technical note: an inverse method to relate organic carbon reactivity to isotope composition from serial oxidation[J]. *Biogeosciences*, 2017, 14(22): 5099-5114.
- [47] Williams E K, Rosenheim B E, McNichol A P, et al. Charring and non-additive chemical reactions during ramped pyrolysis: applications to the characterization of sedimentary and soil organic material[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 77: 106-114.
- [48] Sanderman J, Grandy A S. Ramped thermal analysis for isolating biologically meaningful soil organic matter fractions with distinct residence times[J]. *Soil*, 2020, 6(1): 131-144.
- [49] Zigah P K, Minor E C, McNichol A P, et al. Constraining the sources and cycling of dissolved organic carbon in a large oligotrophic lake using radiocarbon analyses[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 208: 102-118.
- [50] Rogers J A, Galy V, Kellerman A M, et al. Limited presence of permafrost dissolved organic matter in the Kolyma River, Siberia revealed by ramped oxidation[J]. *Journal of Geophysical Research:Biogeosciences*, 2021, 126(7): e2020JG005977.
- [51] Huang W H, Yang H Y, He S F, et al. Thermochemical decomposition reveals distinct variability of sedimentary organic carbon reactivity along the Yangtze River estuary-shelf continuum[J]. *Marine Chemistry*, 2023, 257: 104326.
- [52] 姚鹏, 于志刚, 郭志刚. 大河影响下的边缘海沉积有机碳输运与埋藏及再矿化研究进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2013, 33(1): 153-160. [YAO Peng, YU Zhigang, GUO Zhigang. Research progress in transport, burial and remineralization of organic carbon at large river dominated ocean margins[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2013, 33(1): 153-160.]
- [53] Rosenheim B E, Galy V. Direct measurement of riverine particulate organic carbon age structure[J]. *Geophysical Research Letters*, 2012, 39(19): L19703.
- [54] Williams E K, Rosenheim B E. What happens to soil organic carbon as coastal marsh ecosystems change in response to increasing salinity? An exploration using ramped pyrolysis[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16(7): 2322-2335.
- [55] Bao R, Strasser M, McNichol A P, et al. Tectonically-triggered sediment and carbon export to the Hadal zone[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 121.
- [56] Schwesternmann T, Eglinton T I, Haghipour N, et al. Event-dominated transport, provenance, and burial of organic carbon in the Japan Trench[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 563: 116870.
- [57] Zhang X W, Bianchi T S, Cui X Q, et al. Permafrost organic carbon mobilization from the watershed to the Colville River Delta: evidence from ^{14}C ramped pyrolysis and lignin biomarkers[J]. *Geophysical Research Letters*, 2017, 44(22): 11491-11500.
- [58] Shen Z X, Rosenheim B E, Törnqvist T E, et al. Engineered continental-scale rivers can drive changes in the carbon cycle[J]. *AGU Advances*, 2021, 2(1): e2020AV000273.
- [59] Bao R, McNichol A P, McIntyre C P, et al. Dimensions of radiocarbon variability within sedimentary organic matter[J]. *Radiocarbon*, 2018, 60(3): 775-790.
- [60] Hemingway J D, Henkes G A. A disordered kinetic model for clumped

- isotope bond reordering in carbonates[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 566: 116962.
- [61] Nizam S, Sen I S, Vinoj V, et al. Biomass-derived provenance dominates glacial surface organic carbon in the western Himalaya[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 8612-8621.
- [62] Chi J L, Fan Y K, Wang L J, et al. Retention of soil organic matter by occlusion within soil minerals[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2022, 21(3): 727-746.
- [63] Hemingway J D, Rothman D H, Grant K E, et al. Mineral protection regulates long-term global preservation of natural organic carbon[J]. *Nature*, 2019, 570(7760): 228-231.
- [64] Grant K E, Galy V V, Chadwick O A, et al. Thermal oxidation of carbon in organic matter rich volcanic soils: insights into SOC age differentiation and mineral stabilization[J]. *Biogeochemistry*, 2019, 144(3): 291-304.
- [65] Cui X Q, Mucci A, Bianchi T S, et al. Global fjords as transitory reservoirs of labile organic carbon modulated by organo-mineral interactions[J]. *Science Advances*, 2022, 8(46): eadd0610.
- [66] Hage S, Galy V V, Cartigny M J B, et al. Efficient preservation of young terrestrial organic carbon in sandy turbidity-current deposits[J]. *Geology*, 2020, 48(9): 882-887.
- [67] Hage S, Galy V V, Cartigny M J B, et al. Turbidity currents can dictate organic carbon fluxes across river-fed fjords: an example from Bute Inlet (BC, Canada)[J]. *Journal of Geophysical Research:Biogeosciences*, 2022, 127(6): e2022JG006824.
- [68] Zhang Y S, Galy V, Yu M, et al. Terrestrial organic carbon age and reactivity in the Yellow River fueling efficient preservation in marine sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2022, 585: 117515.
- [69] Rosenheim B E, Santoro J A, Gunter M, et al. Improving antarctic sediment ¹⁴C dating using ramped pyrolysis: an example from the Hugo island trough[J]. *Radiocarbon*, 2013, 55(1): 115-126.
- [70] Vetter L, Rosenheim B E, Fernandez A, et al. Short organic carbon turnover time and narrow ¹⁴C age spectra in early Holocene wetland paleosols[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2017, 18(1): 142-155.
- [71] Subt C, Fangman K A, Wellner J S, et al. Sediment chronology in Antarctic deglacial sediments: reconciling organic carbon ¹⁴C ages to carbonate ¹⁴C ages using ramped PyrOx[J]. *The Holocene*, 2016, 26(2): 265-273.
- [72] Venturelli R A, Siegfried M R, Roush K A, et al. Mid-Holocene grounding line retreat and readvance at Whillans ice stream, west Antarctica[J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(15): e2020GL088476.
- [73] Pendergraft M A, Dincer Z, Sericano J L, et al. Linking ramped pyrolysis isotope data to oil content through PAH analysis[J]. *Environmental Research Letters*, 2013, 8(4): 044038.
- [74] Pendergraft M A, Rosenheim B E. Varying relative degradation rates of oil in different forms and environments revealed by ramped pyrolysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(18): 10966-10974.
- [75] Rogers K L, Bosman S H, Lardie-Gaylord M, et al. Petrocarbon evolution: ramped pyrolysis/oxidation and isotopic studies of contaminated oil sediments from the deepwater horizon oil spill in the Gulf of Mexico[J]. *PLoS One*, 2019, 14(2): e0212433.