

北极孔斯峡湾表层沉积物中溶解有机质的来源与转化历史

蔡明红^{1,2}, 肖宜华¹, 王峰¹, 陆志波¹, 黄清辉^{1*}

(1. 同济大学 环境科学与工程学院 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 中国极地研究中心, 上海 200136)

摘要:在北极地区孔斯峡湾采集 28 个表层沉积物样品, 测定了其中水溶性有机质(也称溶解有机质, DOM)的分子量分布、紫外/可见吸收光谱和三维荧光光谱特征, 并利用平行因子分析(PARAFAC)模型对 DOM 的荧光组分和来源进行了解析。结果表明: 孔斯峡湾表层沉积物中有色溶解有机质(CDOM)及其中的荧光溶解有机质(FDOM)含量均从内湾向外湾方向呈逐渐累积的趋势, 但 CDOM 中的 FDOM 所占比例逐渐减小, 与 DOM 趋于老龄化密切相关。沉积作用减弱以及长期的光化学降解和微生物降解作用对此起主要贡献, 并导致腐殖质和小分子组分在沉积物 DOM 中所占的比例呈逐渐递增的趋势。沉积物 DOM 包含陆源类腐殖质、自生源类腐殖质和类蛋白等三个荧光组分, 但是其组成比例空间差异很大。吸收光谱斜率比(S_R)随自生源所占百分比增加而减小, 随 DOM 腐殖质组分中陆源与自生源的比值增加而增加; 腐殖化指数(HIX)随类腐殖质与类蛋白质比值和水深的增加而增加, 生物源指数(BIX)随自生源比例增加而增加。峡湾沉积物 DOM 的组成和来源存在着高度的空间差异, 在冰川湾区由水体颗粒有机质(POM)的近期转化和迁移而来, 而在峡湾中央及口门附近以较老的腐殖质为优势, 主要源于水体 DOM 长期迁移和转化。研究表明, FDOM/CDOM, S_R , HIX 和 BIX 等构成的 CDOM 光谱指纹信息可以作为揭露沉积物溶解有机质来源及迁移转化历史的工具, 对探索海洋与冰川相互作用影响下的峡湾环境演变有着重要意义。

关键词: 北极峡湾; 表层沉积物; 溶解有机质; 冰川; 光谱指纹

中图分类号: P736.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2012)06-0102-12

1 引言

位于北大西洋与北冰洋之间的斯瓦尔巴(Svalbard)群岛是北极陆生植被最为丰富的地区之一, 其独特的峡湾系统是先经冰川侵蚀河谷而后经海侵作用而形成的河口或海湾, 更是体现潮汐冰川与大洋之间相互作用的重要区域^[1]。天然有机质广泛存在于各种水域生态系统(包括沉积物), 在冰川或海冰

内部也有存在^[2-3], 其中溶解有机质(DOM)是全球海洋最大的还原性碳库^[4]。越来越多迹象表明, 经典的“生物泵(BP)”^[5]和新近提出的“微型生物碳泵(MCP)”^[6]共同对海洋 DOM 向深海及其沉积物迁移和埋藏起着重要贡献^[7-8]。孔斯峡湾(Kongsfjorden 或 Kings Bay)位于该群岛西北部(见图 1), 其浮游生态系统对大西洋和北冰洋的影响较为敏感, 而底栖生态系统主要受冰川径流和沉积作用的长期

收稿日期: 2011-11-24; 修订日期: 2012-07-01。

基金项目: 国家自然科学基金(41071301; 40601095)。

作者简介: 蔡明红(1971—), 男, 山东省日照市人, 副研究员, 在读博士研究生, 从事极地环境科学研究。E-mail: caiminghong@pric.gov.cn

* 通信作者: 黄清辉(1977—), 男, 博士, 副教授, 从事水域生物地球化学研究。E-mail: qhhuang@tongji.edu.cn

变化影响^[1]。因此,研究极地峡湾沉积物 DOM 的来源和转化,对于了解海洋与冰川相互作用具有重要意义。

最近有研究在孔斯峡湾观测到水体中溶解有机氮(DON)和溶解有机碳(DOC)向沉积物迁移的通量显著^[9]。溶解有机质在海水透光层受光矿化或光漂白作用^[10],在沉降迁移过程中受异养微生物转化和封存作用^[8]的影响。但是,现有的研究对蓄积在孔斯峡湾沉积物中的有机质转化历史了解甚少。幸运的是,DOM 在产生与转化过程中留下了丰富的光谱指纹信息。例如,生物源指数(BIX)和腐殖化指数(HIX)可以反映 DOM 来源和腐殖化程度^[11-12],而光谱斜率比值(S_R)可以反映 DOM 的分子量和光化学降解历史等信息^[13]。研究表明,有机质荧光可以成为沉积物古环境、古气候重建的重要指标之一^[14-15]。因此,具有光学活性的有色溶解有机质(CDOM)特征有可能成为揭露沉积物有机质来源和转化历史的利器。

本研究以北极孔斯峡湾为例,通过分析表层沉积物中 DOM 的分子量分布及若干光谱指纹参数,结合平行因子分析模型(PARAFAC)^[16]解析,试图反演出溶解有机质在该峡湾中的产生、转化和输移的历史,并构建冰川峡湾系统有机质迁移转化的概念化模式。

2 材料与方 法

2.1 研究区域概况

孔斯峡湾(长约 26 km、宽 6~14 km)两岸经冰

川切削和海侵掏蚀坡度很陡,水下地形为 U 型盆地,主槽水深从数十米至 400 m 以上,有数条冰川前缘延伸至峡湾(图 1),冰川输入使得海湾的盐度、温度、沉积速率、生物群落和沉积物组成均呈明显的梯度变化^[1,17]。

峡湾主要包括大西洋变性水(TAW,高盐暖水团)、表层水(SW,受冰川融化和崩解及海冰等作用)、层间水(IW,形成于 SW 和 TAW 混合过程)、本地水(LW)和冬季冷水(WCW,常年在谷底)等 5 种水团^[18]。东南角的 Kongsvegen 冰川(图 1)融雪水是孔斯峡湾最主要的淡水输入来源,其携带大量无机泥沙在表层水体形成高浊度的悬沙羽状流^[19],直至 Lovénøyane 群岛(图 1)附近加速垂向混合和沉降,而其他冰川融水则比较清澈。

毗邻峡湾的新奥尔松(Ny-Ålesund,78°55'N,11°56'E)是岛上 4 个永久居住地之一,曾经是煤矿小镇,如今成为国际极地科学考察基地。

2.2 样品采集及 DOM 的提取

2009 年 7 月 23—24 日在北极地区孔斯峡湾布设 28 个点采集表层沉积物样品(图 1),采样点按地理位置、温盐深状况及沉积环境可依次分为湾口、峡湾中部、过渡区和冰川湾顶等 4 个区域。沉积物样品经冷冻干燥、研磨处理并过 100 目筛后,按水/土比 10:1 进行 DOM 提取^[20],所得 DOM 样品均经玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F,预先 450°C 灼烧 4 h)过滤后进行分析或置于棕色玻璃瓶中 4°C 冷藏保存备用。

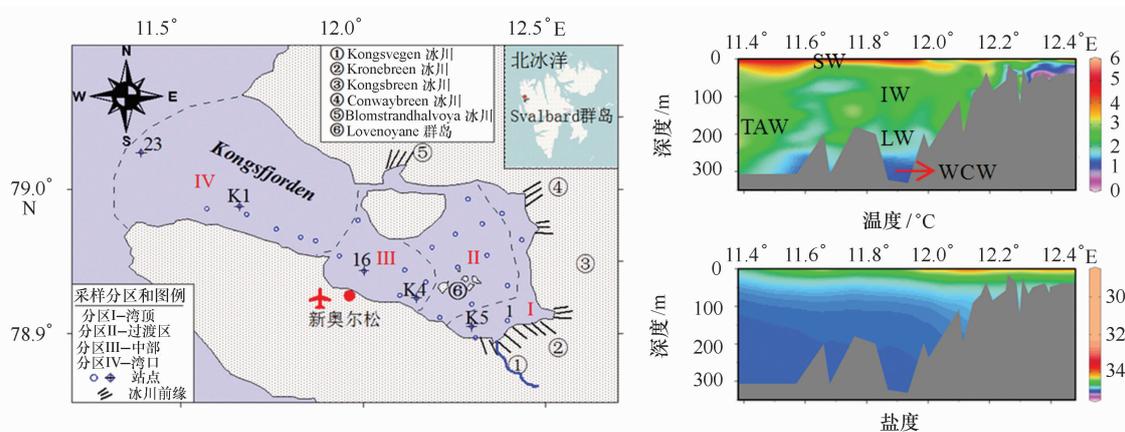


图 1 北极孔斯峡湾采样点分布及温盐深特征

(在软件 Ocean Data View 版本 4.4 中利用 DIVA 插值法绘制温度和盐度的纵剖面分布图,断面是以湾口 23#—湾顶 1# 为中轴线的 14 km 宽的矩形,包含峡湾内所有数据点垂线数据)

2.2 凝胶过滤色谱(GFC)测定

采用凝胶过滤色谱仪(LC-10ADVP,日本岛津公司)测定 DOM 的分子量分布曲线,计算各馏分的表观分子量(重均 M_w 和数均 M_n)、分散系数(M_w/M_n)及所占比例。采用的凝胶过滤柱为 TSK gel G4000PW_{XL}、示差检测器为 RID-10A、标准样品为聚乙二醇(PEG)聚氧乙烯(PEO)。DOM 分子量和峰高随经度的变化图是在软件 Ocean Data View(版本 4.4)中利用 DIVA 插值法绘制。

2.3 紫外-可见吸收光谱测定

沉积物 DOM 紫外-可见吸收光谱由紫外-可见分光光度计(TU-1901,北京普析通用有限公司)测定,扫描波长范围为 200~700 nm,步长 1 nm,以 Milli-Q 水为参比。

按照公式 $a_\lambda = 2.303 \times A_\lambda / L$ 计算吸光系数,式中, a_λ 为波长 λ 处的吸收系数(m^{-1}); A_λ 为波长 λ 处的吸光度; L 为光程路径(m)。

DOM 的吸收光谱曲线遵循如下方程: $a_\lambda = a_{\lambda_0} \times \exp(-S \times (\lambda - \lambda_0)) + K$ 。式中, λ 为波长(nm); λ_0 为参照波长(nm,取 400 nm); a_{λ_0} 和 a_λ 分别为波长 λ_0 和 λ 处的吸收系数(m^{-1}); S 为光谱斜率(nm^{-1}); K 为残余散射或残留噪声偏移量(m^{-1})。

可用 Origin7.5 软件对 300~650 nm 和 280~400 nm 波段内吸收系数进行非线性拟合分别得到 $S_{300-650}$ 和 $S_{280-400}$ 值^[21-22];而 275~295 nm 和 350~400 nm 等窄波段的光谱斜率 S 值则是将指数方程经自然对数转化后进行线性拟合而得,且 $S_{275-295}$ 与 $S_{350-400}$ 的比值则被称为光谱斜率比(S_R)^[13],它们可反映分子量或者光降解历史等信息。例如,随光解程度增加, S_R 也增大^[13]。

2.4 三维荧光光谱测定及平行因子分析

荧光分光光度计(日立 F-4500,日本)用于 DOM 样品的三维荧光光谱测定,扫描光谱波长范围为 $E_x = 220 \sim 400$ nm,间隔 3 nm; $E_m = 250 \sim 550$ nm,间隔 2 nm。所得三维荧光光谱扣除空白组(Milli-Q 超纯水)的光谱信号后,进行拉曼归一化^[23],所得相对荧光强度以拉曼单位(R.U., nm^{-1})表示。将孔斯峡湾 28 个样品的三维荧光光谱数据进行 Raman 归一化处理,并按照样品编号、发射波长和激发波长的顺序组合成三维数据阵列($28 \times 151 \times 61$),在 Matlab 7.0 软件(美国 Mathworks 公司)中进行平行因子分析(PARAFAC)^[16],成功解析出 C1, C2 和 C3 三个荧光组分。采用裂半分

析和残差分析检验 PARAFAC 模型的有效性,并确定最优的 DOM 组分数目^[16]。

本研究中 FDOM/CDOM 为荧光溶解有机质(FDOM)在 CDOM 中所占比例,即 PARAFAC 各组分荧光强度总和与其吸收系数 a_{350} 的比值。腐殖化指数(HIX)用于估计溶解有机质的腐殖化程度或成熟度^[24],定义为波长 254 nm 处激发下,发射波长在 435~480 nm 与 300~345 nm 波段内的荧光强度积分值(或平均值)的比率^[11-12];生物源指数(BIX)用于衡量新近的水生生物生产(自生源)的贡献,即激发波长为 310 nm,发射波长在 380 nm 与 430 nm 处荧光强度的比值^[11];荧光指数($f_{470/520}$)是在 $f_{450/500}$ 基础上改进而来的^[25],即激发波长为 370 nm 时发射波长在 470 与 520 nm 处荧光强度的比值^[26],用于判别 DOM 中腐殖质的来源。

3 结果与讨论

3.1 孔斯峡湾沉积物中 DOM 的分子量分布特征

自然界中的高分子量(HMW)有机质通常为新近的生化活动产物,如多糖类、蛋白质和核酸以及腐殖质等^[27];而低分子量(LMW)有机质则是一些代谢产物或降解产物。峡湾沉积物 DOM 的分子量呈不连续分布(见图 2a, b):高分子量(>1 kDa)的馏分显然占绝对优势,而低分子量(<1 kDa)的馏分所占比例不足 10%,这与海水中 DOM 的 65%~80% 为低分子量有很大差别^[28]。显然,沉积物中 DOM 的生物可利用性较低,以惰性非生命有机质(RN-OM)为主要存在形态^[8]。这与孔斯峡湾以高分子量为优势的 DON 和 DOC(如多糖、腐殖质等)向沉积物迁移的通量显著密切相关^[9]。从图 2b 可看出,不同样品的高分子量馏分中 1~5 kDa 组分(主要是腐殖质^[27,29])含量差异最为显著,这意味着高分子量 DOM 的来源和转化存在显著的空间差异;少量的超大分子(>1 000 kDa, <1%)仅存在于峡湾中央及口门附近的沉积物 DOM 样品中,可能来源于底栖生物活动,因为靠近冰川的内湾底栖生物生产力极为低下^[17,30]。

早期研究认为生物可利用的 DOM 主要集中在低分子量馏分中,而 HMW DOM 组分中的腐殖质是生物难降解的,但近期研究表明,多糖是海洋 HMW DOM 中的优势组分,可以被细菌快速地矿化,比 LMW DOM 更能支持微生物的生产^[28],而腐殖质也可以充当浮游植物的氮源^[27,31]。图 2c 显示,小分子

和腐殖质组分(<5 kDa)所占比例从过渡区至湾口方向呈逐渐增加趋势,而冰川湾顶又显著高于过渡区。这种分布特征可能主要由有机质的迁移转化周期控

制。与湾顶相比,过渡区水深较浅和有机絮凝作用^[1]更显著,有利于水体有机质更快地向沉积物迁移,因而降解程度较低,小分子有机物较少。

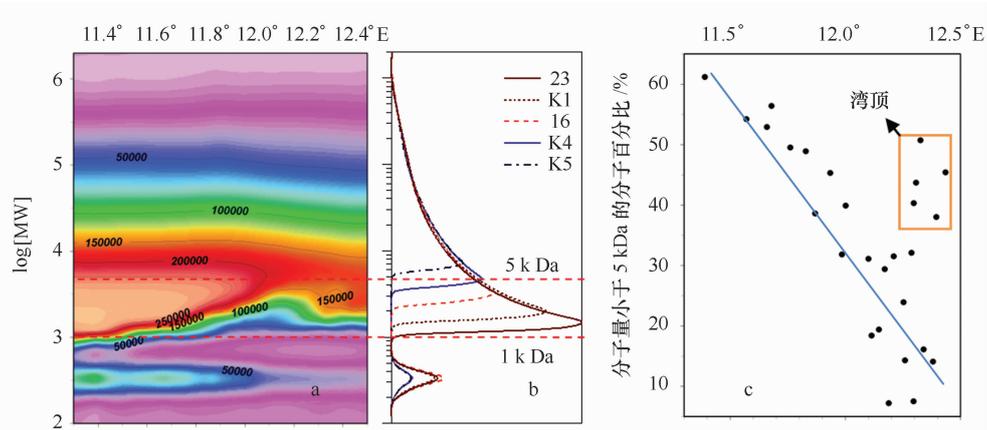


图2 孔斯峡湾表层沉积物中 DOM 分子量分布

a. 不同分子量的峰高随分子量对数值($\log[MW]$)、经度变化图; b. 不同分子量的峰高随分子量对数值变化图; c. 分子量小于 5 kDa 的分子百分比随经度变化图

3.2 孔斯峡湾表层沉积物中 DOM 的吸收光谱特征

众多研究观测到河口与海洋水体 DOM 的吸收系数(a_{254} , a_{350} , a_{355} , a_{440} 等)与溶解有机碳(DOC)浓度之间存在着较强的线性正相关,并据此建立线性模型反演 DOC 浓度^[10, 32],而最近发

展的一种基于 a_{275} 和 a_{295} 的二元线性回归模型^[33]反演 DOC 浓度可达更高的准确性(误差 $\pm 4\%$)。从峡湾顶部到口门,表层沉积物 DOM 的吸收系数值均呈增加趋势(见表 1),因此,可以推知沉积物有机质中的 DOC 含量从内湾向外湾也逐渐增多。

表 1 孔斯峡湾不同区域沉积物 DOM 的紫外吸收光谱和荧光光谱参数

参数	I. 冰川湾顶	II. 过渡区	III. 峡湾中部	IV. 峡湾口
吸收系数 a_{254}/m^{-1}	10.2 ± 2.3	10.8 ± 3.6	34.3 ± 14.6	68.0 ± 11.6
吸收系数 a_{350}/m^{-1}	2.5 ± 0.6	2.3 ± 0.8	10.7 ± 5.0	24.9 ± 4.8
吸收系数 a_{440}/m^{-1}	0.6 ± 0.2	0.5 ± 0.2	3.6 ± 1.9	10.2 ± 2.4
吸收系数比 E_2/E_3	5.1 ± 0.4	6.2 ± 0.4	4.1 ± 0.4	3.2 ± 0.2
光谱斜率 $S_{300-650}/nm^{-1}$	0.0156 ± 0.0009	0.0165 ± 0.0014	0.0120 ± 0.0015	0.0087 ± 0.0006
光谱斜率 $S_{280-400}/nm^{-1}$	0.0164 ± 0.0009	0.0178 ± 0.0010	0.0129 ± 0.0015	0.0097 ± 0.0006
光谱斜率 $S_{275-295}/nm^{-1}$	0.0206 ± 0.0010	0.0214 ± 0.0013	0.0175 ± 0.0023	0.0149 ± 0.0013
光谱斜率比 S_R	1.17 ± 0.13	1.08 ± 0.10	1.48 ± 0.18	1.88 ± 0.15
荧光峰强度 $F_{C1}/R.U$	0.08 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.25 ± 0.10	0.41 ± 0.05
荧光峰强度 $F_{C2}/R.U$	0.11 ± 0.01	0.11 ± 0.03	0.20 ± 0.05	0.25 ± 0.02
荧光峰强度 $F_{C3}/R.U$	0.14 ± 0.03	0.19 ± 0.03	0.24 ± 0.06	0.32 ± 0.02
腐殖化指数 HIX	2.00 ± 0.21	1.66 ± 0.39	2.61 ± 0.42	2.82 ± 0.13
生物源指数 BIX	0.76 ± 0.09	0.80 ± 0.04	0.72 ± 0.06	0.64 ± 0.05
荧光指数 $f_{470/520}$	1.76 ± 0.09	1.76 ± 0.11	1.78 ± 0.11	1.82 ± 0.05

早期的研究指出,光谱斜率(S)可以作为表征 DOM 组成的重要指标^[34-35],但 S 值很大程度上取决于计算时所取的波段,较窄波段的 S 值可用于探索 DOM 光谱特性的细微差异进而洞察其组成或成岩状态的变化^[13, 36]。孔斯峡湾沉积物 DOM 样品的光谱斜率($S_{300-650}$, $S_{280-400}$, $S_{275-295}$)从口门向湾顶方向逐渐变陡(见表 1)。 $S_{300-650}$ 值随 DOM 吸收系数的增加而呈幂函数递减趋势($p < 0.001$),这与峡湾外面格陵兰海水研究结果相符^[21]。从冰川湾顶向湾口方向,非线性拟合所得的 $S_{280-400}$ 值逐渐减小(见图 3),表明 CDOM 的

年龄逐渐增加,至 100 m 以上水深的区域(见图 1 的 III、IV 分区),其 $S_{280-400}$ 值小于 0.014 nm^{-1} , CDOM 形成至少有 50 年的历史^[22],属于惰性无生命有机质(RNOM),近来被认为与异养微生物的生产有密切关系^[6, 8]。从图 3 还可发现, $S_{280-400}$ 值随着荧光溶解有机质(FDOM)在 CDOM 中所占比例的增加而呈对数增长趋势($p < 0.001$),说明 FDOM/CDOM 也可能反映出 CDOM 的老化程度,因为随着光解程度加深,CDOM 的荧光基团逐渐被破坏,导致 FDOM/CDOM 比值减小。

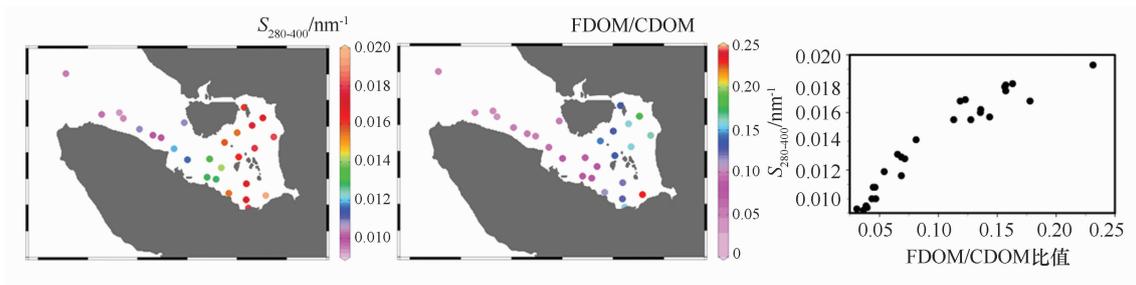


图 3 光谱斜率 $S_{280-400}$ 和 FDOM/CDOM 比值的空间分布及其相互关系

本研究中 250 和 365 nm 处吸收系数的比值(即 E_2/E_3 值^[37])从湾内向湾外逐渐减小,这是由于 E_2/E_3 值会因腐殖质中相对较小的分子(如 1~3 kDa 的富里酸^[27, 29, 31])比例的增加(见图 1 和表 1)而增加^[38]。孔斯峡湾沉积物 DOM 样品的 $S_{275-295}$ 值与 M_w 呈显著负相关性($p < 0.005$),而 S_R 与数均分子量(M_n)呈显著负相关性($p < 0.001$),且与 M_w 呈显著正相关性($p < 0.005$)。这与 Helms 等^[13]观察到的 $S_{275-295}$ 和 S_R 值均随重均分子量(M_w)增加而减小的现象同中有异。需要指出的是,这是由于其实实验所用 DOM 为商品化腐殖酸样品^[13](分子量分布很窄,1~4 kDa, M_w 与 M_n 非常接近)所造成的差异;而对于大多数天然有机质样品(特别是异源性 DOM)来说,其分散系数(M_w/M_n)可能较大^[39],即其表观分子量分布范围很宽。因此,将平均分子量概念用于比较天然 DOM 的分子量水平差异时要慎重。

在口门附近的样品中 S_R 值随 LMW DOM (<1 kDa)/HMW DOM (>1 kDa) 增加而增加($p < 0.005$),这与 Helms 等研究结果^[13]相吻合。从整个海湾样品来看,这一相关关系并不显著,但

S_R 与 LMW DOM/HMW DOM (3 kDa 或 5 kDa 为界)呈显著正相关性($p < 0.005$)。这样看来, S_R 值可以反映出表观分子量的相对变化; S_R 值越高,表明高分子量组分向低分子量组分转化率越高,DOM 年龄也越老。因此,从湾内向湾外,DOM 老化程度逐渐加强。

尽管孔斯峡湾采样点近底层水体盐度差异不显著,在 34.8~35.0 之间变化,但表层水体受冰川融雪水影响差异很大。Helms 等在特拉华河口观测到 S_R 值随咸淡水混合程度的增加而增加^[13]。本研究中受冰川淡水输入显著影响的湾顶区域 S_R 值较低(<1.2),而受海流入侵显著影响的湾口区域 S_R 值较高(>1.8)。由于峡湾咸淡水混合过程主要发生在表层水体(见图 1),直接影响沉积物 DOM 的 S_R 值的可能性不大。因此,对 S_R 值变化起直接作用的可能还是 DOM 的组成和年龄。

3.3 孔斯峡湾表层沉积物中 DOM 的荧光光谱及组分特征

在孔斯峡湾,表层沉积物中 DOM 的三维荧光光谱特征差异显著。如图 4 所示,湾内靠近冰川前缘的沉积物 DOM 样品仅有 1 个荧光团较明显的;而湾口附近样品 DOM 出现 3 个明显的荧

光团信号。通过 PARAFAC 模型, 从所有样品的 DOM 三维荧光—激发—发射矩阵数组 (EEMs) 中均解析出 C1, C2, C3 等 3 个 FDOM 组分 (表 2), 这些组分含量和比例存在着显著的空间差异 (表 1)。组分 C1 通常被认为是陆源类腐殖质物质^[23, 40-41], 也曾在河流 DOM 光降解产物中发现^[42]。组分 C2 与早期研究中代表海洋类腐殖

质的“M”荧光峰^[43]特征相似, 可能来源于藻类新近分泌物的降解产物^[44]、微生物活动^[45]或人为活动 (如农业) 产生的类腐殖质^[46]。组分 C3 包含了荧光峰 T ($E_x/E_m = 275/340$ nm) 和荧光峰 S ($E_x/E_m = 220/325$ nm) 的特征, 主要为游离或结合的蛋白质或氨基酸类物质^[40, 43, 47], 由新近的水生生物活动产生。

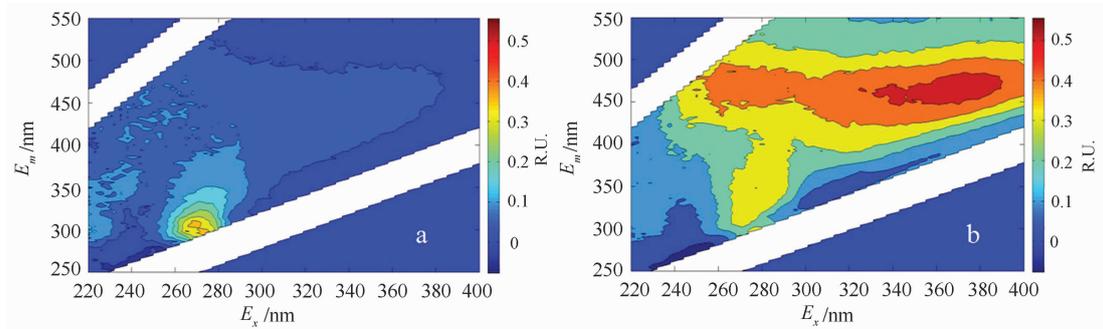


图 4 孔斯峡湾典型样点的表层沉积物 DOM 三维荧光光谱比较图

a. 冰川湾顶部 1# 样品; b. 峡湾口门外侧 23# 样品

表 2 利用 PARAFAC 模型所得孔斯峡湾沉积物 DOM 的组分特征及同类研究比较

	$E_{x_{max}}/nm$	$E_{m_{max}}/nm$	其他研究类似组分 及其 $E_{x_{max}}/E_{m_{max}}/nm$	组分特征
组分 C1	(265) 376	478	C1: 255 (350) / 471 ^[12] C3: 270 (360) / 478 ^[23]	陆源类腐殖质 (较老的)
组分 C2	244 (316)	426	C2: 235 (290) / 397 ^[12] C2: 235 (300) / 404 ^[48] C2: 315 / 418 ^[41]	自生源类腐殖质 (较老的)
组分 C3	(220) 277	298, 338	C3: 225 (275) / 322 ^[12] C4: 230 (270) / 306 ^[48] C1: 275 / <300 ^[41] C6: 280 / 338 ^[46] C7: 270 / 299 ^[49]	自生源类蛋白质 (包括类色氨酸、类酪氨酸) (较新的)

3.4 DOM 光谱指纹特征与组成结构之间的关系

由 PARAFAC 模型组分 C1, C2 和 C3 的荧光强度 (见表 1) 可推知, 从孔斯峡湾湾口向湾顶方向, 表层沉积物 DOM 中的陆源腐殖质所占比例从大约 40% 降至 20% 左右; 新近的自生源所占比例从 33% 增至 50%。根据 Huguet 等提出的 BIX 指数^[11]溯源方法, 孔斯峡湾口门附近 BIX 在 0.6~0.7 之间变化, 具有较少的新近自生源组分; 峡湾中部及混合区 BIX 在 0.7~0.8 之间变化, 显示出中度的新近自生源特征; 而冰川湾顶 BIX 则在 0.8 左右, 表明

有较强的新近自生源特征。本研究 BIX 指数溯源结果与 Zhang 等^[12]的研究相一致, 而且与本研究的 PARAFAC 模型组分来源分析也十分吻合。因此, BIX 指数能够较好地反映出有机质来源, 不同研究之间所得数值具有可比性。

孔斯峡湾沉积物 DOM 的 HIX 值随类蛋白质与类腐殖质比值 ($F_{C3}/(F_{C1} + F_{C2})$) 的增加和水深的减小而呈递减趋势 ($p < 0.001$, 见图 5)。大部分样品的 HIX 值在 1.7~3.0 之间变化, 按 Huguet 等提出的 HIX 溯源指标体系^[11], 属于生物或水生细

菌来源 ($HIX < 4$); 而按 Zhang 等提出的 HIX 划分标准^[12], 则为微弱腐殖质特征和重要的近期自生源 ($1.5 < HIX < 3$), 只有冰川湾顶东南角两个样品为生物或水生细菌来源 ($HIX < 1.5$)。与 PRAFAC 模型组分溯源分析以及 BIX 指数溯源分析相比较, 按

上述两种 HIX 指数溯源分析方法, 均不能较好地地区分孔斯峡湾不同区域沉积物样品中 DOM 来源的差异性。因此, HIX 指数可以用于反映腐殖化的相对程度, 但对不同研究之间的 HIX 数据之间进行比较时仍需要谨慎。

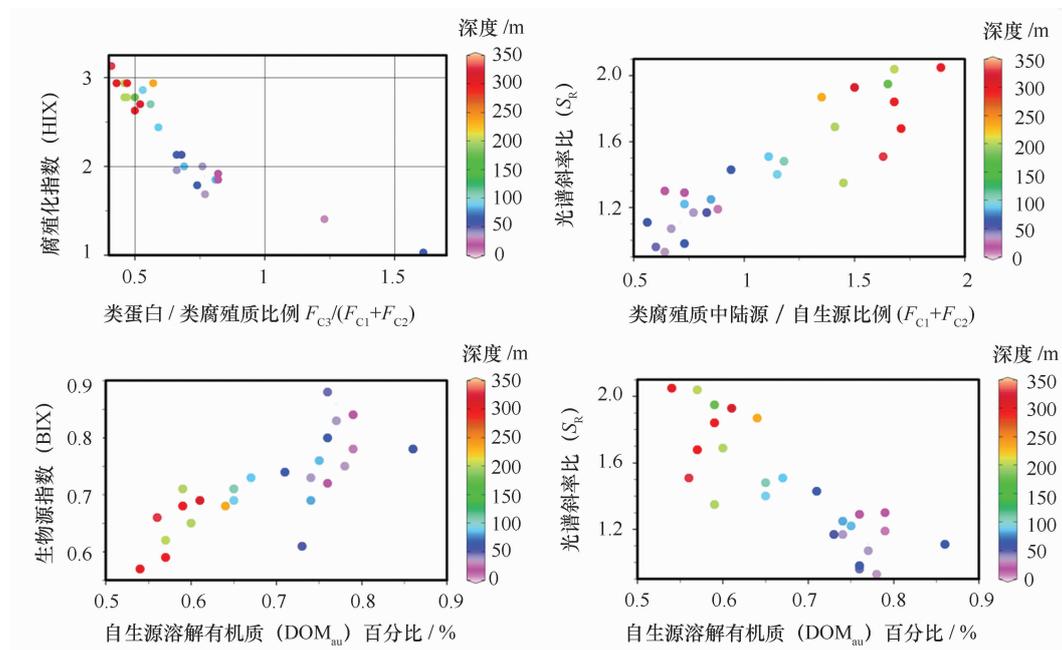


图5 HIX, BIX 和 S_R 随 DOM 组成比例和水深的变化

荧光指数 (FI, 如 $f_{450/500}$) 曾被提出用于指示 DOM 中腐殖质组分的来源^[25], 而后被修正为 $f_{470/520}$ ^[26]。本研究中 $f_{450/500}$ 值均 ≤ 1.4 , 按照最初的定义, 那么 DOM 中腐殖质组分均为陆源, 显然不符合事实。但是 $f_{470/520}$ 值在 $1.59 \sim 1.90$ 之间变化, 表明孔斯峡湾沉积物 DOM 中腐殖质同时具有陆源和海洋微生物来源。因此, $f_{470/520}$ 比 $f_{450/500}$ 更能说明 DOM 中腐殖质组分来源。但是, 需要指出的就是, 这两个荧光指数对腐殖质来源的指示并不太敏感。

尽管光谱斜率 S_R 与这 3 个模型组分的含量均表现出正相关关系 ($p < 0.001$), 但如图 5 所示, S_R 随自生源 (DOM_{au}) 所占百分比增加而减小 ($p < 0.001$); S_R 值随 DOM 腐殖质组分中陆源与自生源的比值增加而增加 ($p < 0.001$), 但与自生源组分中的类腐殖质与类蛋白质的比值没有显著关系。

3.5 孔斯峡湾表层沉积物中 DOM 的来源与转化历史

孔斯峡湾沉积物中 FDOM 荧光强度与 CDOM

吸收系数两者之间呈显著正相关 ($p < 0.001$), 均反映沉积物 DOM 含量从湾内向湾外呈递增趋势, 这与沉积物有机质变化规律^[30]一致。由于这部分 DOM 是水可提取的弱吸附态, 因此, 其自内而外的分布特征可能与沉积物属性从砂质粉土向粉质黏土过渡有密切关系^[50]。北大西洋变性水团 (TAW) 从峡湾底层向内入侵, 先后与峡湾本地水和冰川融雪水混合, 形成水团性质的强烈梯度变化, 进而造成沉积物特征的差异^[18]; 同时, 冰川融水形成的高浊度羽状流, 携带着大量无机矿物颗粒 (PIM) 从湾顶向外逐步扩散和沉积, 高分子量的 CDOM 随 PIM 的吸附和絮凝作用向沉积物迁移^[52-53], 其沉积速率自混合区 [$> 18\,400\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$] 向湾口 [$200\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$] 方向急剧降低^[18, 50], 而无机颗粒的沉积作用将对沉积物有机质起稀释作用^[30]。因此, 大洋环流和冰川融水的输入及其所形成的沉积作用的差异是孔斯峡湾沉积物有机质含量空间分布的主要控制因素。

陆源类腐殖质组分 C1 在较弱沉积区 (湾口) 比

较强沉积区(湾顶)中具有更高的赋存含量,其所占FDOM的百分比也从湾外的45%陡降至湾顶的15%,因此,不可能是新近生产的输入,而很可能为沉积物长期蓄积的生物难降解有机质。类腐殖质组分C2含量的空间分布与组分C1十分相似,主要为深海微生物活动产物^[43,53],可能以北大西洋底层水团入侵而来的生物难降解有机质为主。自生源类蛋白组分C3主要源于水生生物的新近生产活动^[45,47],其含量从湾口向湾顶方向递减,与峡湾底栖动物的生物量、物种丰富度和物种多样性分布趋势一致^[17];而其所占百分含量逐步递增的趋势则表明孔斯峡湾沉积物有机质来源组成从外源优势型过渡到内源优势型。高浊度的冰川融雪水导致湾顶大量浮游动物直接死亡并沉降^[1,18],因此颗粒有机质(POM)的沉积通量是从冰川锋面至过渡区方向是递减的,而无机矿物颗粒的沉积通量最大值出现在过渡区^[18-19],这也导致了冰川湾顶样品中组分C3的含量比混合区的略高(见表1)。

从湾顶向湾口方向,水深从小于50 m逐步过渡到300 m以上,水体浊度降低且沉积作用减弱^[18],使得DOM蓄积于沉积物之前在水体的停留时间增加且有效光辐照时间延长,而陆源DOM(如

组分C1)历经长时间光化学氧化作用将引起S值降低^[55-56]和 S_R 值增加^[13]。从表1可以看到,湾口样品具有最低的S值和最高的 S_R 值,而湾顶则恰好与之相反,这种分布趋势与DOM优势组分(见图2中 > 1 kDa 馏分)的表观分子量随光降解历史延长而向低值方向移动密切相关。因此,可以断定该组分不是新近陆源输入,而是较老的陆源腐殖质。那些较老的腐殖质组分虽然能抵抗微生物的降解作用,但是容易遭受光化学或化学氧化过程的攻击而分解^[57]。从湾口向湾顶方向,随着沉积物DOM中自生源(C2和C3)比例的升高,S值呈逐渐升高而吸收系数呈逐渐减小的变化趋势,这是由于自生源DOM的光化学氧化作用起主要贡献^[58]。显然,光化学氧化作用对孔斯峡湾沉积物DOM中自生源组分的空间分布起一定的作用。

3.6 冰川峡湾系统有机质迁移转化的概念化模式

峡湾是一种独特的河口或海湾系统,一般出现在有冰川覆盖的高纬度地区,拦门沙坎和U型深盆是典型的水下地貌特征。在冰川峡湾不同区域的有机质由不同的迁移转化模式所主导(图6),造成沉积物中有机质的来源组成、分子量分布和年龄存在着显著差异。

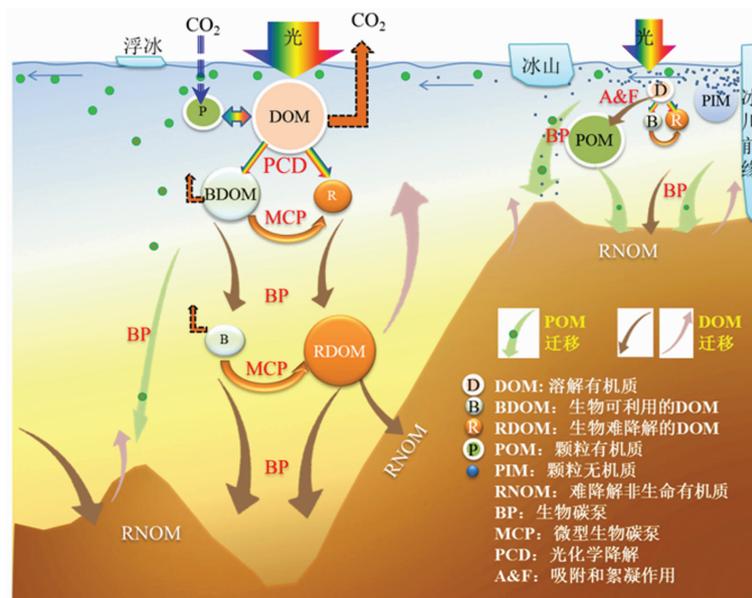


图6 冰川峡湾系统有机质迁移转化概念化模式图

在冰川湾顶及过渡区,冰川融雪水输入带入大量无机矿物颗粒物(PIM),使得水体光透性较弱,不利于初级生产者的光合作用,而且不利于

POM的光溶解过程^[59]和DOM的光化学降解过程^[55,57,60];在冰川前缘形成的上升流与表层冰川融雪水羽状流交汇,水温的急剧变化造成上升流

中的浮游动物大量死亡,产生的有机碎屑物伴随 PIM 的絮凝过程^[1]而快速沉降,因而冰川湾顶及过渡区(特别是在沙坎处)POM 沉降通量较高,这些新近产生的 POM 成为沉积物中有机质(包括 RNOM)的主要贡献者。

在峡湾中部及湾口区域,水体浊度减弱、光透性增强,水温和营养盐条件较利于浮游生物(包括异养细菌)生长,因此 POM 和 DOM 的生产都得到增强,同时也增强了有机质的光溶解和光降解作用,产生更多的生物可利用的溶解有机质(BDOM),从而进一步刺激异养细菌的 MCP 转化功能,促使更多的 DOM 向生物难降解的溶解有机质(RDOM)转化^[6],并通过 BP 机制向深水和沉积物迁移^[5,7];而上升流又会将深水区(包括沉积物)中的 RNOM 重新带至表层,有机质的光解过程再度发生。由于水深和水动力因素,除沙坎之外的深水区域 POM 沉积速率非常低下,无论是 POM 还是 DOM 的停留时间都较长,MCP 转化和 BP 输移的耦合过程历时也会延长。因此,峡湾中央及口门区域沉积物中 RNOM 年龄较老,且主要来自于 RDOM 的输入。

4 结论

分子量、CDOM,FDOM 等信息揭示了孔斯海湾沉积物溶解有机质含量、组成和来源存在着高度的空间变异性。其中,沉积物 DOM 含量的空间变

异性主要由海流和冰川相互作用引起的沉积过程差异造成的。沉积物 DOM 的组成和来源在冰川湾区以新近自生源为主,主要来自生物碳泵对颗粒有机质输移作用的贡献,而在峡湾中央及口门附近以较老的腐殖质为优势,主要来自微型生物碳泵和生物碳泵对溶解有机质的转化和输移耦合作用的贡献。从内湾向外湾方向,沉积物中 CDOM 和 FDOM 含量呈逐渐累积的趋势,但 CDOM 中 FDOM 所占比例逐渐减小,主要是长期的光化学降解和微生物降解作用所致,可以反映有机质的成岩状况;腐殖质和小分子组分在沉积物 DOM 中所占的比例呈逐渐递增的趋势,为深水区底栖生物的生产提供了丰富的碳、氮来源。

DOM 的吸收光谱指纹(如 E_2/E_3 , S 和 S_R)可以反映其分子量信息,但在讨论 DOM 的平均分子量时有些复杂,尤其是应用于异源性 DOM 时需要谨慎, S_R 不仅可以揭示 DOM 的分子量和光降解历史,还对有机质来源组成有较好的指示;荧光光谱指纹(如 BIX, HIX, FI 指数)能够反映有机质来源信息,其中 BIX 数据在不同研究之间所得数值具有较好的可比性,而 HIX 数据可比性较差、FI 指数对来源变化的敏感性较弱。对于 S_R 值和 FDOM/CDOM 比值,很有潜力成为 DOM 老化程度的指示物,需要更进一步开展应用和比较研究。

参考文献:

- [1] HOP H, PEARSON T, HEGSETH E N, et al. The marine ecosystem of Kongsfjorden[J]. Svalbard. Polar Research, 2002, 21(1): 167-208.
- [2] 蔡明红, 何剑锋, 郑淑娴. 极区海域海冰内部有机物质研究进展[J]. 极地研究, 2006, 18(4): 282-289.
- [3] McMAHON K W, AMBROSE JR W G, JOHNSON B J, et al. Benthic community response to ice algae and phytoplankton in Ny Ålesund [J]. Svalbard Mar Ecol Prog Ser, 2006, 310: 1-14.
- [4] BENNER R, PAKULSKI J D, MCCARTHY M, et al. Bulk chemical characteristics of dissolved organic-matter in the ocean[J]. Science, 1992, 255(5051): 1561-1564.
- [5] DUCKLOW H W, STEINBERG D K, BUESSELER K O. Upper ocean carbon export and the biological pump[J]. Oceanography, 2001, 14(4): 50-58.
- [6] JIAO N, 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.
- [7] 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.
- [8] BENNER R. Biosequestration of carbon by heterotrophic microorganisms[J]. Nature Reviews Microbiology, 2011, 9(1): 75-75.
- [9] GIHRING T M, LAVIK G, KUYPERS M M M, et al. Direct determination of nitrogen cycling rates and pathways in Arctic fjord sediments (Svalbard, Norway)[J]. Limnology and Oceanography, 2010, 55(2): 740-752.
- [10] DEL VECCHIO R, BLOUGH N V. Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in natural waters: kinetics and modeling [J]. Marine Chemistry, 2002, 78(4): 231-253.

- [11] HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6): 706–719.
- [12] ZHANG Y, ZHANG E, YIN Y, et al. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(6): 2645–2659.
- [13] HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. *Limnol Oceanogr*, 2008, 53(3): 955–969.
- [14] McGARRY S F, BAKER A. Organic acid fluorescence: applications to speleothem palaeoenvironmental reconstruction[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2000, 19(11): 1087–1101.
- [15] 谢兴能, 王世杰, 周运超, 等. 洞穴滴水溶解有机碳三维荧光光谱特征及其对环境的响应: 以贵州 4 个洞穴系统为例[J]. *科学通报*, 2007, 52(23): 2781–2784.
- [16] STEDMON C A, BRO R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6: 572–579.
- [17] WLODARSKA-KOWALCZUK M, PEARSON T H, KENDALL M A. Benthic response to chronic natural physical disturbance by glacial sedimentation in an Arctic fiord[J]. *Marine Ecology-Progress Series*, 2005, 303: 31–41.
- [18] SVENDSEN H, BESZCZYNSKA MÖLLER A, HAGEN J O, et al. The physical environment of Kongsfjorden—Krossfjorden, an Arctic fjord system in Svalbard[J]. *Polar Research*, 2002, 21(1): 133–166.
- [19] ZAJACZKOWSKI M. Sediment supply and fluxes in glacial and outwash fjords, Kongsfjorden and Adventfjorden, Svalbard[J]. *Pol Polar Res*, 2008, 29(1): 59–72.
- [20] OHNO T, BRO R. Dissolved Organic Matter Characterization Using Multiway Spectral Decomposition of Fluorescence Landscapes[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2006, 70(6): 2028–2037.
- [21] STEDMON C, MARKAGER S. The optics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Greenland Sea: An algorithm for differentiation between marine and terrestrially derived organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(8): 2087–2093.
- [22] NELSON N B, CARLSON C A, STEINBERG D K. Production of chromophoric dissolved organic matter by Sargasso Sea microbes[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 89(1/4): 273–287.
- [23] STEDMON C A, MARKAGER S, BRO R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3–4): 239–254.
- [24] ZSOLNAY A, BAIGAR E, JIMENEZ M, et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(1): 45–50.
- [25] McKNIGHT D M, BOYER E W, WESTERHOFF P K, et al. Spectro fluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity[J]. *Limnol Oceanogr*, 2001, 46(1): 38–48.
- [26] CORY R M, McKNIGHT D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(21): 8142–8149.
- [27] BRONK D, SEE J, BRADLEY P, et al. DON as a source of bioavailable nitrogen for phytoplankton[J]. *Biogeosciences*, 2007, 4(3): 283–296.
- [28] AMON R M W, BENNER R. Rapid cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the ocean[J]. *Nature*, 1992, 369: 549–552.
- [29] 岳兰秀, 吴丰昌, 刘丛强, 等. 红枫湖和百花湖天然溶解有机质的分子荧光特征与分子量分布的关系[J]. *科学通报*, 2005, 50(24): 2774–2780.
- [30] GORLICH K, WESTAWSKI J M, ZAJACZKOWSKI M. Suspension settling effect on macrobenthos biomass distribution in the Hornsund fjord, Spitsbergen[J]. *Polar Research*, 1987, 5(2): 175–192.
- [31] SEE J H, BRONK D A, LEWITUS A J. Uptake of *Spartina*-derived humic nitrogen by estuarine phytoplankton in nonaxenic and axenic culture[J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51(5): 2290–2299.
- [32] SPENCER R G M, AIKEN G R, BUTLER K D, et al. Utilizing chromophoric dissolved organic matter measurements to derive export and reactivity of dissolved organic carbon exported to the Arctic Ocean: A case study of the Yukon River, Alaska[J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36(6): L06401.
- [33] FICHOT C G, BENNER R. A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters[J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(3): L03610.
- [34] BROWN M. Transmission spectroscopy examinations of natural waters: C. Ultraviolet spectral characteristics of the transition from terrestrial humus to marine yellow substance[J]. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 1977, 5(3): 309–317.
- [35] BLOUGH N, GREEN S. Spectroscopic characterization and remote sensing of non-living organic matter[M]//ZEPP R G, SONNTAG C, eds. *The Role of Nonliving Organic Matter in the Earth's Carbon Cycle*. New York: Wiley, 1995, 23–45.

- [36] TWARDOWSKI M S, BOSS E, SULLIVAN J M, et al. Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 89(1-4): 69-88.
- [37] De HAAN H. Solar UV-light penetration and photodegradation of humic substances in peaty lake water[J]. *Limnology and Oceanography*, 1993, 38(5): 1072-1076.
- [38] De HAAN H, De BOER T, KRAMER H, et al. Applicability of light absorbance as a measure of organic carbon in humic lake water [J]. *Water Research*, 1982, 16(6): 1047-1050.
- [39] BECKETT R, JUE Z, GIDDINGS J C. Determination of molecular weight distributions of fulvic and humic acids using flow field-flow fractionation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21(3): 289-295.
- [40] COBLE P G, DEL CASTILLO C E, AVRIL B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 South-west Monsoon[J]. *Deep-Sea Research Part II*, 1998, 45(10/11): 2195-2223.
- [41] MURPHY K R, STEDMON C A, WAITE T D, et al. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 108(1/2): 40-58.
- [42] BOEHME J R, COBLE P G. Characterization of colored dissolved organic matter using high-energy laser fragmentation[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(15): 3283-3290.
- [43] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325-346.
- [44] PARLANTI E, WÖRZ K, GEOFFROY L, et al. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(12): 1765-1781.
- [45] STEDMON C A, MARKAGER S. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis[J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(5): 1415-1426.
- [46] STEDMON C A, MARKAGER S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis[J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(2): 686-697.
- [47] MOPPER K, SCHULTZ C A. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components [J]. *Marine Chemistry*, 1993, 41(1/3): 229-238.
- [48] YAO X, ZHANG Y, ZHU G W, et al. Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(2): 145-155.
- [49] YAMASHITA Y, JAFFÉ R, MAIE N, et al. Assessing the dynamics of dissolved organic matter(DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis(EEM-PARAFAC)[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(4): 1900-1908.
- [50] ZABORSKA A, PEMPKOWIAK J, PAPUCCI C. Some sediment characteristics and sedimentation rates in an Arctic Fjord (Kongsfjorden, Svalbard)[J]. *Annual Environmental Protection*, 2006, 8: 79-96.
- [51] 石登丰,程振波,吴永华,等. 北极王湾冰海沉积物类型及沉积作用[J]. *海洋学报*, 2011, 33(2): 115-123.
- [52] GUO W D, STEDMON C A, HAN Y C, et al. The conservative and non-conservative behavior of chromophoric dissolved organic matter in Chinese estuarine waters. *Marine Chemistry*[J]. 2007, 107(3): 357-366.
- [53] 黄清辉,吴加学,蒋翰林,等. 舟山海域陆源溶解有机质变化及其对近岸羽状流的响应[J]. *海洋学报*, 2011, 33(1): 66-73.
- [54] NIETO-CID M, ÁLVAREZ-SALGADO X, GAGO J, et al. DOM fluorescence, a tracer for biogeochemical processes in a coastal upwelling system (NW Iberian Peninsula)[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2005, 297: 33.
- [55] GAO H, ZEPP R G. Factors influencing photoreactions of dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(19): 2940-2946.
- [56] MORRIS D P, HARGREAVES B R. The role of photochemical degradation of dissolved organic carbon in regulating the UV transparency of three lakes on the Pocono Plateau[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(2): 239-249.
- [57] MOPPER K, ZHOU X, KIEBER R J, et al. Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle[J]. *Nature*, 1991, 353: 60-62.
- [58] WHITEHEAD R F, De MORA S, DEMERS S, et al. Interactions of ultraviolet-B radiation, mixing, and biological activity on photobleaching of natural chromophoric dissolved organic matter: A mesocosm study[J]. *Limnology and Oceanography*, 2000, 45(2): 278-291.
- [59] MAYER L M, SCHICK L L, SKORKO K, et al. Photodissolution of Particulate Organic Matter from Sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51(2): 1064-1071.
- [60] BENNER R, BIDDANDA B. Photochemical transformations of surface and deep marine dissolved organic matter: Effects on bacterial growth[J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43(6): 1373-1378.

Retrieving the origin and transformation history of dissolved organic matter in the surface sediment from an Arctic fjord (Kongsfjorden, Svalbard)

CAI Minghong^{1,2}, XIAO Yihua¹, WANG Feng¹, LU Zhibo¹, HUANG Qinghui¹

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment of the Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University 200092, China; 2. Polar Research Institute of China, Shanghai 200136, China)

Abstract: Twenty eight surface sediment samples were collected from the Kongsfjorden (Svalbard) in Arctic Area. We measured the molecular weight distribution, UV–Visible absorbance spectrum and three–dimensional fluorescence spectrum of water soluble organic matter (also named dissolved organic matter, DOM) in the sediment. Moreover, the fluorescence components and sources of DOM were resolved by using parallel factor analysis (PARAFAC). It was showed that the contents of chromatophoric DOM (CDOM) and fluorescent DOM (FDOM) had a tendency to accumulate gradually from the head to the mouth in this arctic fjord. But the ratio of FDOM to CDOM decreased gradually, which is closely related to the aging process of sediment DOM. It is mainly due to the long-term photodegradation and biodegradation, and the weakening sedimentation, which also contributes to the accumulation of humic substances and small molecules. FDOM in the sediment comprised three fluorescent components including terrestrial humic–like material, autochthonous humic–like and protein–like material. The spectral slope ratio (S_R) decreased with the increase of the percentage of autochthonous DOM while it increased with the increase of the ratio of terrestrial DOM to autochthonous DOM. The humification index (HIX) increased with the increase of humic–like to protein–like ratio and water depth while the biological origin index (BIX) increased with the autochthonous percentage increasing. Large spatial variability of the composition and sources of sedimentary organic matter was found in this fjord. In the glacial bay area, sediment DOM mainly came from the newly transport and transformation of particulate organic matter (POM) in the water column; in the center and mouth of the fjord, sediment DOM was dominated by old humic substances, which originate from the long–term of transport and transformation of DOM in the water column. The spectral fingerprint of CDOM acts as a proxy for revealing the origins and transformation history of dissolved organic matter in the sediment. It is significant for exploring the evolution of fjord environment under the interaction of ocean and glacier.

Key words: Arctic fjord; surface sediment; dissolved organic matter; glacier; spectral fingerprint