

长江口及毗邻海区沉积物中磷的分布特征

何会军¹, 于志刚^{1*}, 姚庆祯¹, 陈洪涛¹, 米铁柱²

(1. 中国海洋大学 化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266003; 2 中国海洋大学 海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266003)

摘要: 于 2006 年 6 月和 2007 年 4 月在长江口及毗邻海区采集了表层沉积物样品, 利用水淘选法对沉积物进行了粒径分级, 并采用改进后的 SEDEX 方法对沉积物样品及分粒级沉积物样品进行了磷形态分析。结果表明, 2006 年 6 月和 2007 年 4 月长江口及毗邻海区沉积物总磷变化分别为 12.56~19.64 $\mu\text{mol/g}$ 和 8.99~19.91 $\mu\text{mol/g}$, 其中碎屑磷是磷的主要存在形态。可交换态磷、铁结合态磷、有机磷、自生磷灰石磷及难分解有机磷在长江口外的平面分布比较一致, 均在紧邻长江口门外、杭州湾外的条状带出现了含量的高值, 而在口门内及口门外河口靠海一侧碎屑磷含量较高。不同形态磷在不同粒径沉积物中的含量不尽相同: 有机磷、自生磷灰石磷以及难分解有机磷是小于 8 μm 粒级沉积物中磷的主要组成部分, 而且其在总磷中所占比例随沉积物粒径的增加而下降; 碎屑磷则主要集中在粗沉积物中, 为 32~63 μm 及大于 63 μm 粒级沉积物中磷的主要贡献者。沉积物的粒度分异以及各形态磷在不同粒径沉积物中含量的差异, 共同影响着河口沉积物中磷的分布。

关键词: 长江口; 沉积物; 粒级; 磷形态

中图分类号: P593

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2009)05-0019-12

1 引言

磷是限制海洋初级生产的重要营养元素^[1], 而河流则是海洋磷的最主要补给源之一^[2-3]。作为河流中磷主要携带者的泥沙, 在由河流向海洋输送的过程中会大量在河口及邻近陆架沉积。因此, 河口及陆架中颗粒磷的行为不但对河口近岸系统有着深刻的影响, 而且也影响着河口向海洋输送磷的通量。所以, 已经有许多研究者对河口、海湾等近岸水体沉积物中磷的分布、形态及影响因素进行了研究^[4-6]。在长江口, 对于沉积物中磷的研究主要集中于岸滩^[7-8]、沙洲^[9]以及东海陆架^[10-11], 对于长江来沙主要沉积区中磷的形态分布及影响因素尚少有报道。

源于河流的泥沙由于粒径不同会在河口的不同

区域沉积^[12], 沉积物中磷的分布同沉积物粒径密切相关^[13]。因此, 研究不同粒径沉积物中磷的分布, 对于深入理解磷在河口中的运输、沉积以及最终归宿十分关键。

本文采集了长江口及毗邻海区表层沉积物样品, 利用水淘选法按粒径对沉积物进行了分级。同时, 采用改进后的 SEDEX 方法对沉积物及分粒级沉积物中磷的赋存形态进行了分析, 从而对长江口及毗邻海域沉积物中磷的分布特征及影响因素进行了初步研究。

2 材料与方法

2.1 样品采集

2006 年 6 月和 2007 年 4 月分别利用“东方红 2

收稿日期: 2008-12-18; 修订日期: 2009-05-11。

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(30490232); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB422305)。

作者简介: 何会军(1980-), 男, 内蒙古自治区赤峰市人, 博士, 主要从事海洋生物地球化学研究。E-mail: he-hui-jun@163.com

* 通信作者: 于志刚(1962-), 男, 山东省莱阳人, 教授, 博士, 主要从事海洋生物地球化学研究。E-mail: Zhigangyu@ouc.edu.cn

号”和“勘 407 轮”考察船在长江口及毗邻海区进行了两个航次的大面调查。站位布设如图 1。以箱式

采样器采集沉积物,刮取表层 1~2 cm 样品,放入干净的封口袋中,冷冻保存。

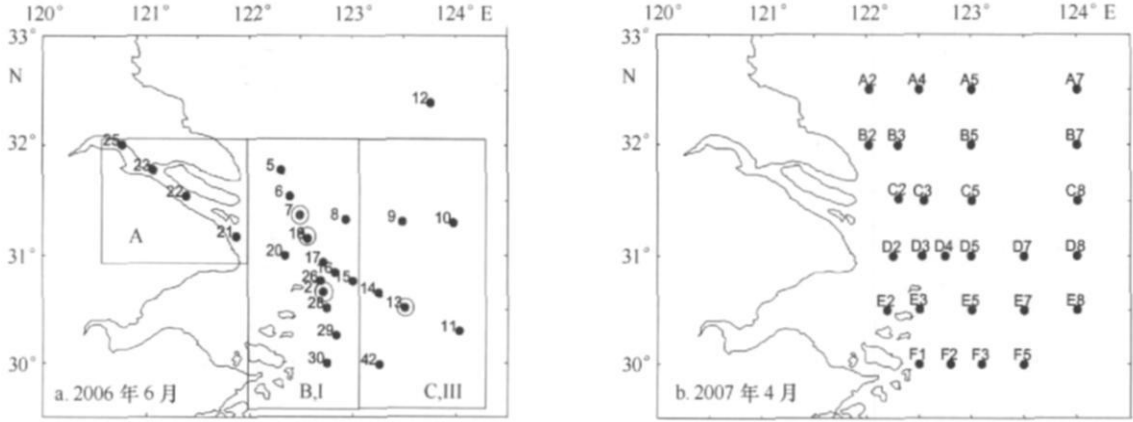


图 1 长江河口及毗邻海区观测站位和区域划分

a 2006 年 6 月航次; b 2007 年 4 月航次; • 对沉积物按粒径进行了分级; 图 a 中 iv, ④区的划分来自 Fang 等^[11]

2.2 沉积物的粒径分级

取 2006 年 6 月在紧邻长江口门外的 7, 18 站, 杭州湾外的 27 站以及南支口门外离岸较远的 13 站, 采集的沉积物样品(见图 1), 利用水淘选法(water elutriation)将其按照粒径大小分离为黏土-细粉砂($< 8 \mu\text{m}$)、中粉砂($8 \sim 16 \mu\text{m}$)、粗粉砂($16 \sim 32 \mu\text{m}$)、极粗粉砂($32 \sim 63 \mu\text{m}$)及砂($> 63 \mu\text{m}$)五个粒级^[14-15], 水淘选法可以按粒径对颗粒物实现较为彻底的物理分级^[15]。分级装置见图 2, 分级操作步骤如下: 2006 年 6 月 7, 13, 18, 27 站底层水盐度分别为 33.33.30 和 33. 故取东海海水, 调节无机磷酸

盐浓度, 使其与各站底层水相同, 作为模拟底层水; 在容器(S)中将适量沉积物样品(湿重约 20 g)分散于 5 L 模拟底层水中; 各分选柱中注满模拟底层水后, 启动蠕动泵, 调节泵速, 使装置中流量达到约 100 mL/min, 然后将上述分散后的样品由容器(S)引入分选柱 iv 中, 并依次通过分选柱 ④ ⑤ ⑥ 流出液以容器(v)收集。分散后的样品完全引入系统中后, 向容器(S)中添加模拟底层水约 100 L, 使系统中继续不断通入模拟底层水, 直至从分选柱 ⑤ 中流出的水澄清。4 000 r/min 下离心收集分选柱 iv, ④ ⑤ 及容器(v)所获颗粒物, 冷冻保存, 备用。

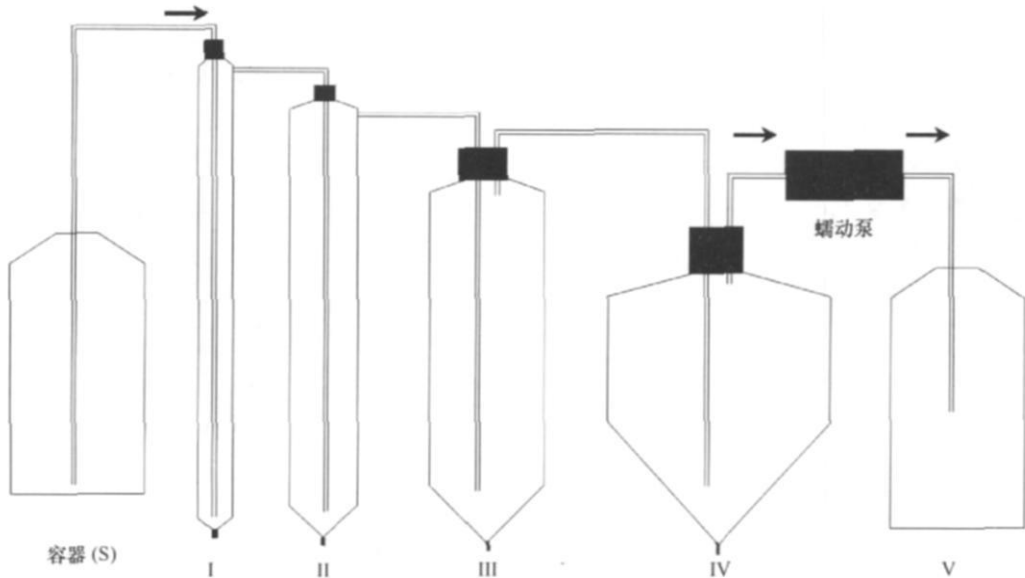


图 2 水淘选装置

将上述表层沉积物样品及分粒级沉积物样品冷冻干燥后, 压碎, 过 100 目筛, 干燥器中保存, 用于磷赋存形态分析。

2.3 分析方法

磷形态分析采用改进后的 SEDEX 方法^[5, 16]。此方法依次采用 $MgCl_2$ 溶液、SDS (十二烷基硫酸钠) 溶液、CDB (柠檬酸钠- 连二亚硫酸钠- 碳酸氢钠) 溶液、醋酸缓冲溶液、盐酸溶液和灼烧+ 盐酸溶液将颗粒磷形态划分为可交换态磷、有机磷、铁结合态磷、自生态磷灰石磷、碎屑磷和难分解有机磷 6 个形态, 颗粒态总磷为各形态磷之和。 $MgCl_2$ 提取液中的磷酸盐采用磷钼蓝法进行测量^[17]; 醋酸缓冲溶液以及 HCl 提取液分别以 1 mol/dm^3 HCl 溶液和 1 mol/dm^3 NaOH 溶液调节 pH 值为 1 左右, 然后采用磷钼蓝法进行测量磷酸盐^[16-17]。 SDS 提取液中磷酸盐的测量采用如下方法: 蒸干 100 mL 提取液, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 4 h, 6 mol/dm^3 HCl 提取 16~24 h, 过滤提取液, 以 NaOH 溶液中和一定体积提取液, 然后采用磷钼蓝法进行测量^[5, 17]。 CDB 提取液中

的磷酸盐采用改进后的异丁醇萃取法进行测量^[16, 18]。可交换态磷、有机磷、铁结合态磷、自生磷灰石磷、碎屑磷以及难分解有机磷的标准偏差分别为 4.47%, 6.88%, 8.73%, 13.0%, 5.94% 和 9.94%。

将沉积物湿样先后经过过量的双氧水(30%)和稀盐酸(0.2 mol/dm^3)处理后, 采用 Malvern 2000 激光粒度仪进行粒度测量, 测量范围 $0.02\sim 2000\text{ }\mu\text{m}$, 测量误差小于 3%^[19]。 CDB 提取液中的铁浓度采用火焰原子分光光度法进行测量^[11], 所使用的仪器为岛津 AA6800。

3 结果

3.1 调查区域沉积物粒度分布特征

两个航次各站表层沉积物中值粒径分布如图 3 所示。由图中可以看出, 长江口表层沉积物的粒径分布特征为: 由长江口口门外及杭州湾口外所连成的条带区域沉积物粒径最小, 由此区域向海向陆方向沉积物粒径增大。

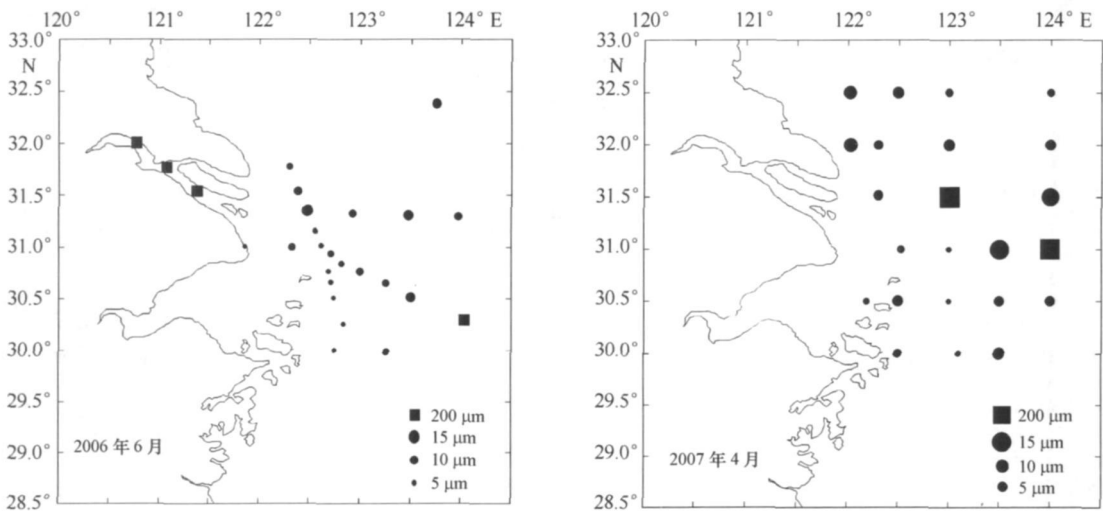


图 3 长江口及毗邻海域表层沉积物中值粒径(μm)分布

综合两个航次沉积物中值粒径以及站位的地理位置, 可以大致将调查区域划分为三个区域(如图 1): 口门内砂区(A区)、口门外黏土区(B区)以及口门外粉砂区(C区)。口门内砂区主要包括 2006 年 6 月航次的 22, 23 及 25 站, 2007 年 4 月航次在此区域未布设站位; 在该区域表层沉积物以大于 $63\text{ }\mu\text{m}$ 的砂质为主, 中值粒径高达 $250\text{ }\mu\text{m}$ 。口门外黏土区主要包括 2006 年 6 月航次 16 至 21

站, 26 至 30 站以及 2007 年 4 月航次的 D2 至 D5 站、E2 至 E5 站; 在此区域, 沉积物中值粒径约为 $5\sim 7\text{ }\mu\text{m}$, 个别站位稍高, 但均小于 $10\text{ }\mu\text{m}$; 表层沉积物中约有半数是由小于 $8\text{ }\mu\text{m}$ 的黏土和细粉砂组成, 此外沉积物中还含有少量中粉砂(约为 20%), 而粗粉砂及砂含量较少。口门外粉砂区位于黏土区外围, 该区域沉积物中值粒径变化于 $8\sim 312\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 变化范围较大, 但大部分站位位于

10~20 μm 之间;大部分站位表层沉积物粒度分布同黏土区相似,小于8 μm 的黏土和细粉砂含量最高,但相对于黏土区,黏土和细粉砂含量要低一些,约为30%~40%;相对于黏土区,粗粉砂及砂质沉积物含量明显增多,特别是靠近外海的一些站位沉积物已经以砂为主。胡敦欣等^[20]及张晓东等^[19]曾根据表层沉积物粒度特征将长江口及毗邻海域划分为长江口软泥区、浙闽沿岸软泥区以及粉砂-砂质区等。将本文结果与之对比可以发现,本文中的黏土区(B区)位于长江口软泥区内,而口门内砂区(A区)和口门外粉砂区(C区)则位于粉砂-砂质区内。Fang等^[11]曾根据泥沙沉积速率和表层沉积物磷含量将长江口及毗邻海区划分为五个区域。本文中的口门外黏土区(B区)以及口门外粉砂区(C区)分别与Fang等文中的iv、v区位置相对应(见图1)。

3.2 (未分粒级)沉积物中各形态磷分布特征

2006年6月航次和2007年4月航次长江口表层沉积物中各形态磷的分布如图4、图5所示。2006年6月航次,沉积物中总磷含量介于12.56和19.64 $\mu\text{mol/g}$ 之间,平均值为16.71 $\mu\text{mol/g}$ 。其中碎屑磷含量变化范围为5.39~15.09 $\mu\text{mol/g}$,约占总磷含量的27%~84%,为颗粒磷的主要存在形式。其他各形态磷含量的变化范围分别为:可交换态磷,0~0.89 $\mu\text{mol/g}$;有机磷,0.69~5.01 $\mu\text{mol/g}$;铁结合态磷,0.20~1.40 $\mu\text{mol/g}$;自生磷灰石磷,0.49~3.79 $\mu\text{mol/g}$;难分解有机磷,0.92~4.18 $\mu\text{mol/g}$ 。同2006年航次相比,2007年航次沉积物中磷的存在形态及含量变化不大。

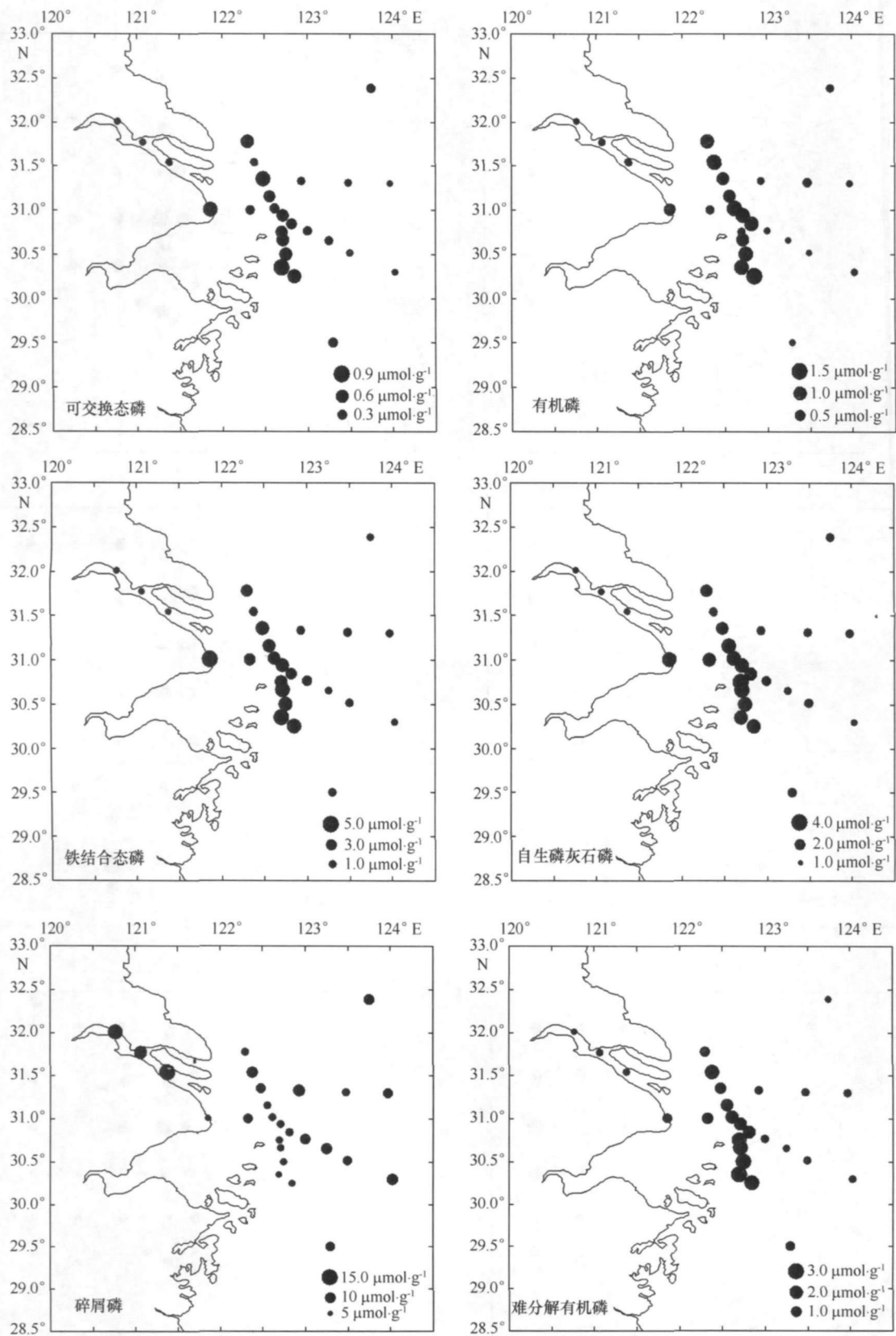
2006年6月航次和2007年4月航次各形态磷含量的平均值及它们在总磷中所占比例如表1所示。郑丽波等^[10]及Fang等^[11]曾利用SEDEX方法研究过长江口外海域沉积物中磷的形态。其中,郑丽波等的采样点均在125.5°E以东,Fang的观测点多集中于50m以深水水域,与此不同,本文观测点均在124°E以西。本文所测得的沉积物中可交换态磷、铁结合态磷、自生磷灰石磷以及有机磷含量高于郑丽波等^[10]及Fang等^[11]所得到的相应值,而碎屑磷含量则明显低于他们的测定结果,上述差异应主要与调查区域不同有关。值得注意的是,本研究离岸较远的区域与郑丽波等^[10]及Fang等^[11]的研究区域接近,却恰为本研究测得的

可交换态磷、有机磷、铁结合态磷、自生磷灰石磷以及难分解有机磷含量的低值区和碎屑磷含量的高值区,其变化趋势总体上符合本研究观测到的离岸越远,碎屑磷含量越高而其他形态磷含量越低的规律。

由图4、图5可以看出,无论是2006年6月航次还是2007年4月航次,长江口及杭州湾外大约122°E与122.5°E之间均存在一个条状带,此条状带沉积物中可交换态磷、有机磷、铁结合态磷、自生磷灰石磷以及难分解有机磷含量较高,而碎屑磷含量较低,并且由此条状带无论是向海还是向陆方向,沉积物中可交换态磷、有机磷、铁结合态磷、自生磷灰石磷以及难分解有机磷含量均逐渐减小,而碎屑磷含量则逐渐增加。

3.3 不同粒径沉积物中各形态磷分布特征

不同粒径沉积物中各形态磷含量如表2所示。由表可知,可交换态磷在各个粒级中含量均较低,变化于0.27至0.85 $\mu\text{mol/g}$ 之间,在13和27站高含量出现在小于8 μm 和8~16 μm 粒级中,而在7和18站几乎平均分布在各个粒级中;铁结合态磷在各个粒级含量较低,随粒径没有明显的变化规律;有机磷高含量均出现在小于8 μm 粒级中,平均含量为2.62 $\mu\text{mol/g}$,而8~16 μm ,16~32 μm ,32~63 μm 和大于63 μm 粒级中含量明显低于小于8 μm 粒级中的相应值,平均含量分别为1.83,1.44,1.40和0.75 $\mu\text{mol/g}$;自生磷灰石磷在7站随沉积物粒径的增大含量下降,而在其他站位粒级间含量差异不大;碎屑磷在各个粒级中含量均较高,其含量的变化趋势是随沉积物粒径的增大呈上升趋势;在7,13及18站,随沉积物粒径的增大难分解有机磷含量呈下降趋势,而在27站,粒级间含量差异不大。由于上述各形态磷随粒径的变化规律,各粒级沉积物中不同形态磷在总磷中所占的比重亦不尽相同。在小于8 μm 粒级沉积物中,自生磷灰石磷和难分解有机磷为主要存在形式,平均比重分别为31.27%和24.91%,而碎屑磷所占比重平均值仅为16.43%。随着沉积物粒径的增大,碎屑磷逐渐上升为磷的主要形态。在32~63 μm 及大于63 μm 粒级中有超过半数的磷以碎屑磷的形式存在,自生磷灰石磷所占比重稍高,分别为20.97%和18.32%,其余各形态磷所占比重均未超过15%。

图4 2006年长江口及毗邻海区表层沉积物磷($\mu\text{mol}/\text{g}$)形态分布

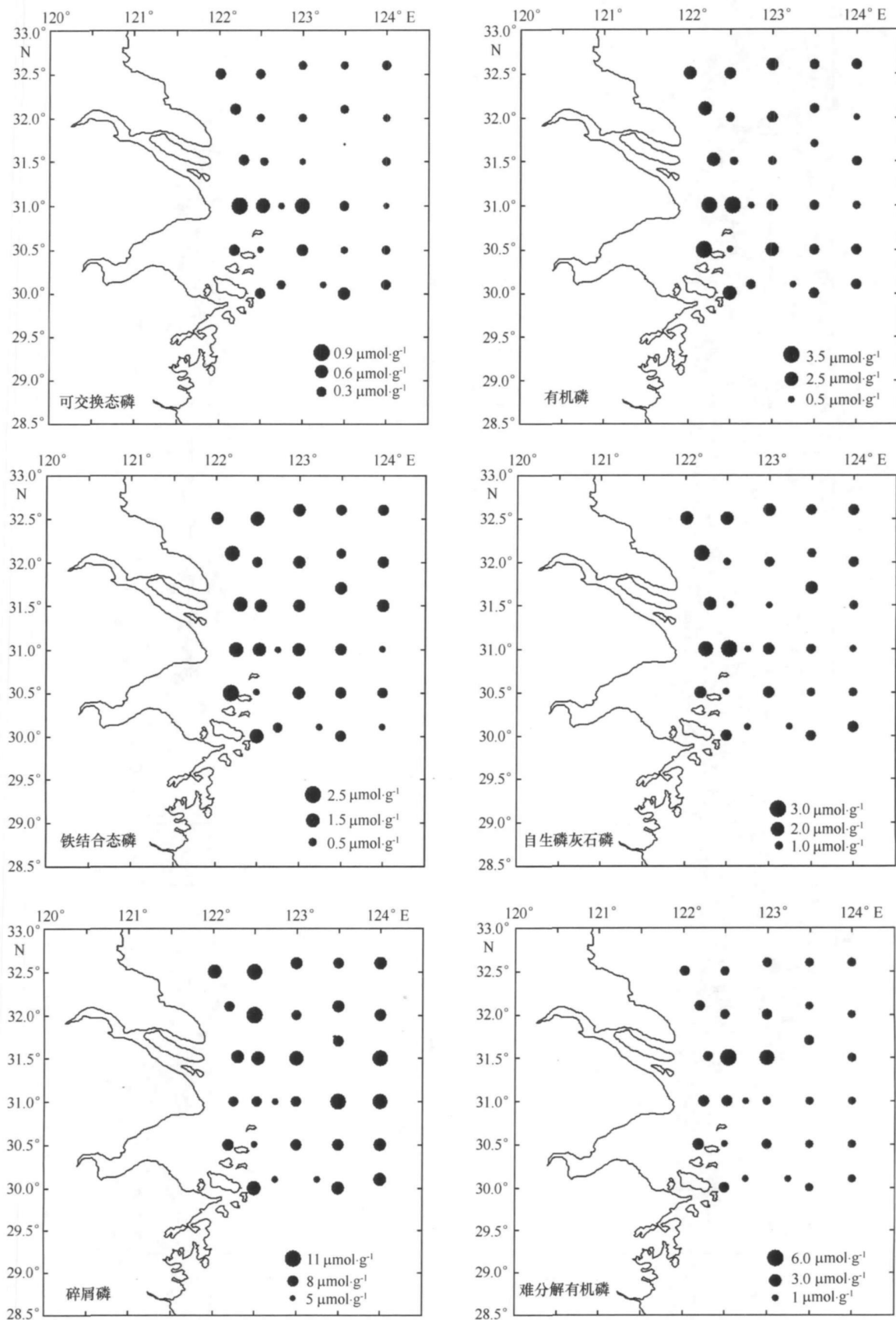


图 5 2007 年长江口及毗邻海区表层沉积物磷($\mu\text{mol}/\text{g}$)形态分布

表1 2006年6月、2007年4月长江口及邻近海域表层沉积物中各形态磷平均含量及在总磷中所占比例

时间		可交换磷	有机磷	铁结合态磷	自生磷灰石磷	碎屑磷	难分解有机磷	来源
2006年6月	平均含量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.36	2.61	0.72	2.08	8.56	2.40	本研究
	比例(%)	2.2	15.6	4.3	12.4	51.2	14.3	
2007年4月	平均含量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.27	1.75	1.42	1.67	8.83	2.22	本研究
	比例(%)	1.7	10.8	8.8	10.3	54.6	13.7	
1998年5月	平均含量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.18	/	1.04	0.60	11.82	3.29 ¹	文献[10]
	比例(%)	1.0	/	6.2	3.5	69.8	19.4 ¹	
1996年8月	平均含量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	/	/	1.45	1.0	12.27	2.75 ¹	文献[11]
	比例(%)	/	/	8.4	5.8	70.4	15.5 ¹	

注:表中“/”处无数据;¹相当于本研究中的有机磷与难分解有机磷。

表2 不同粒径沉积物中各形态磷含量($\mu\text{mol/g}$)

站位	粒径/ μm	可交换态磷	有机磷	铁结合态磷	自生磷灰石磷	碎屑磷	难分解有机磷	总磷
7	< 8	0.71	2.32	1.75	5.87	3.06	4.89	18.60
	8~ 16	0.67	1.30	\	4.63	7.10	2.63	16.33
	16~ 32	0.83	1.44	0.24	2.95	9.18	1.46	16.10
	32~ 63	0.71	1.72	\	2.59	12.23	2.22	19.47
	> 63	0.29	0.46	\	1.64	12.40	2.11	16.90
13	< 8	0.77	2.87	0.28	4.67	3.19	5.08	16.86
	8~ 16	0.76	2.14	0.56	3.39	3.02	1.71	11.58
	16~ 32	0.45	1.12	0.59	4.16	10.71	2.62	19.65
	32~ 63	0.42	0.83	0.41	6.92	13.43	2.04	24.05
	> 63	0.27	0.60	0.36	1.79	5.95	1.30	10.27
18	< 8	0.58	2.52	1.43	6.42	2.68	3.86	17.49
	8~ 16	0.47	1.56	0.43	5.62	7.13	2.69	17.90
	16~ 32	0.54	1.52	0.39	4.90	8.05	2.67	18.07
	32~ 63	0.52	1.34	2.01	3.65	10.50	1.30	19.32
	> 63	0.29	0.65	2.88	4.44	7.84	2.63	18.73
27	< 8	0.84	2.75	2.00	4.69	2.42	3.41	16.11
	8~ 16	0.75	2.32	0.97	3.46	2.42	3.57	13.49
	16~ 32	0.63	1.67	0.83	3.89	6.11	2.83	15.96
	32~ 63	0.66	1.71	0.74	4.95	10.02	3.51	21.59
	> 63	0.85	1.29	1.11	5.13	10.14	4.34	22.86

注:“\”表示无数据。

4 讨论

4.1 沉积物中磷的分布及影响因素

根据沉积物粒径以及站位位置,将研究区域划分为A、B、C三个区域(见图1)。长江口外冲淡水

主要影响B、C区域,在这些区域沉积物中磷的分布模式总体来说是近岸含量高、远岸深水区含量低(见图4、5)。这同Ruttenberg等^[21]和Filipelli等^[22]在大西洋及太平洋近岸陆架,以及Ruttenberg等^[21]在Mississippi三角洲、Vink等^[5]在Tomels湾所取

得的研究结果是一致的。同样 Liu 等^[23] 在渤海和黄海的研 究结果表明, 受陆源输入影响, 黄河口、莱州湾以及黄海西北部沉积物中总磷的含量较高, 而离岸较远的渤海东部和黄河东南部沉积物中总磷的含量较低。李学刚等^[24] 在胶州湾的研究结果表明, 从湾内至湾外表层沉积物中总磷的含量逐渐降低。在长江口, 由远岸至近岸方向沉积物中磷含量的升高主要是由有机磷含量的提高引起的, 同时可交换态磷以及铁结合态磷含量也提高了。在 Mississippi 河口及 Amazon 河口, 自生磷灰石磷高含量出现在河口靠海一侧, 并且在颗粒磷中所占比例较高(分别为 26% 和 22%), 而碎屑磷在颗粒磷中所占比例则较低(分别为 14% 和 6%)^[4, 21]。同为大河河口, 自生磷灰石磷和碎屑磷在长江口沉积物中的分布与其在 Mississippi 河口及 Amazon 河口的分布差异较大。在长江口, 自生磷灰石磷在颗粒磷中所占比例较低(约为 11%), 在离岸方向含量呈下降趋势, 而碎屑磷则构成了颗粒磷的主体(50%), 高含量出现在口门内及口门外河口靠海一侧, 这与 Fang 等^[11] 的研究结果是一致的。与长江口类似, Eijink 等^[25] 曾在 Ionian 海观测到, 向岸方向沉积物中自生磷灰石磷含量增高。

在图 1 中对长江口所划分的区域中, B 区是可交换态磷、有机磷、铁结合态磷、自生磷灰石磷以及难分解有机磷含量的高值区, 同时也是长江口外几个主要软泥区之一^[20, 30-31]。此区域的沉积及水动力环境有利于磷酸盐由沉积物向水体中释放。首先, 该区域沉积物中可向水体中释放的磷含量较高。通常可交换态磷、有机磷和铁结合态磷被认为是颗粒磷中的活性部分, 能够由沉积物向水体中释放^[5, 21]。该区域沉积物中含有相对丰富的可交换态磷、有机磷和铁结合态磷, 这同长江来沙细颗粒中上述各形态磷的富集有关。大约有 30%~47% 的长江来沙落于于此区域^[31-32], 粒度及矿物分析资料表明此区域沉积物主要由长江来沙组成^[31, 33]。同时水域表层水体中高的浮游植物初级生产^[34], 也可将无机磷酸盐富集到颗粒物中影响沉积物中磷形态的分布。其次, 该区域的沉积环境有利于颗粒磷的释放。李道季等^[35] 和 Wei 等^[36] 曾在此水域观测到了低氧区的存在。低氧环境可以促进铁结合态磷由颗粒物向水体的释放^[37-38], 同时也降低了颗粒物吸附磷酸盐的能力^[18], 从而使有机物磷降解所产生的磷酸盐可以尽量地不被沉积物所吸附, 直接释放到水

体中。另外, 长江口的水动力环境也有利于颗粒磷向水体中的释放。长江口外径流、环流、潮汐交替统治, 季节变更, 是典型的动力性河口, 悬浮物在最终沉积到海底以前要经历多次沉积、再悬浮的过程^[39]。受河口动力影响, 泥沙在河口区沉积后还会发生再悬浮、搬运, 现在比较公认的长江口泥沙运动模式是夏季长江来沙出口门后沉积于口门外东南的水下三角洲, 冬季在强烈的冬季季风的作用下泥沙发生再悬浮并沿浙江、福建沿岸向南输送^[20, 31]。如此反复的沉积、再悬浮使得颗粒物不断地在不同的氧化环境中穿梭, 这促进了颗粒物的矿化效率^[40] 将此环境中的软泥称为“亚氧化流动床反应器(sub-oxic fluidized bed reactors)^[41]”。

本研究表明, 在长江口沉积物中, 各形态磷的分布特点同沉积物粒度密切相关(表 2)。表 3 中对整个研究区域内沉积物级配(某粒级颗粒物在总颗粒中所占比例)与各形态磷含量之间的相关关系进行了分析。可交换态磷、有机磷及自生磷灰石磷与黏土及细粉砂含量呈显著的正相关关系, 而与砂质沉积物含量呈显著的负相关关系。与之相反, 碎屑磷则与砂质沉积物含量呈显著的正相关关系, 而与黏土及细粉砂含量呈显著的负相关关系。这表明可交换态磷、有机磷及自生磷灰石磷的分布同黏土及细粉砂等细颗粒沉积物密切相关, 而碎屑磷的分布则同砂质沉积物等粗颗粒沉积物联系比较紧密。Andrieux-Louer 和 Aminot^[13] 在法国近海岸(塞纳湾、卢瓦尔河口、吉伦河口)进行过类似的研究, 结果表明在塞纳湾非磷灰石无机磷(铁结合态磷与可交换态磷之和)的高含量出现在细颗粒沉积物中。但同本文碎屑态磷集中于粗粒径沉积物的研究结果不同, 在塞纳湾钙结合态磷(自生磷灰石磷与碎屑磷之和)几乎平均分布于各个粒级中。

磷在不同粒径沉积物中的分布同颗粒物的活性密切相关。在 SEDEX 方法中, CDB 可以提取同晶体及无定形铁氧化物结合的磷^[16, 26], CDB 提取液中 Fe/P 比值(CDB-Fe/P)可以用来反映颗粒物中活性铁的数量^[13], 从而指示颗粒物的活性。两个航次沉积物中 CDB-Fe/P 变化于 9~140 之间, 高值出现在 2006 年 6 月航次的 20 至 25, 42 站以及 2007 年 4 月航次的 F6, E8 站, 而在大部分站位 CDB-Fe/P 主要集中在 20~30 之间, 这同 Fang 等^[11] 的结果是一致的。长江口及邻近海域沉积物中 CDB-Fe/P 值

表3 沉积物级配与各形态磷含量间的相关性分析

沉积物粒径	可交换态磷	铁结合态磷	有机磷	自生磷灰石磷	碎屑磷	难分解有机磷	总磷
< 8 μm	0.49 ^④	0.10	0.64 ^④	0.62 ^④	-0.66 ^④	0.13	0.14
8- 16 μm	0.28 ¹	0.10	0.46 ^④	0.54 ^④	-0.63 ^④	0.01	-0.03
16- 32 μm	0.02	0.20	0.19	0.37 ^④	-0.37 ^④	-0.12	-0.07
32- 63 μm	-0.08	0.24	-0.06	0.11	-0.07	-0.25	-0.11
> 63 μm	-0.33 ¹	-0.16	-0.50 ^④	-0.57 ^④	0.61 ^④	-0.01	-0.04

¹ 95%置信区间; ④99%置信区间。

同 Anschutz 等^[18] 在大西洋加拿大、葡萄牙沿岸及切萨皮克湾(14- 29) 以及 Deborde 等^[27] 在法国吉伦河口(10- 70), 所测到的结果相近。除几个特殊高值外, 研究区域内 CDB- Fe/P 值表现出了离岸越远其值越低的分布特征。在位于南支口外的由 25 至 11 所组成的断面上尤为典型: 25 至 20 站 CDB- Fe/P 变化于 70~ 125 之间, 13 至 19 站变化于 40~ 70 之间, 而 11 和 12 站的 CDB- Fe/P 值分别为 31 和 21。同时, 对 7, 13, 18, 27 四个站位分粒级沉积物进行分析的结果表明细颗粒沉积物中 CDB- Fe/P 较高。结合长江口沉积物粒度进行分析会发现在这里存在一个矛盾: 细颗粒沉积物中 CDB- Fe/P 较高, 则在细颗粒沉积物含量较高的 13 至 19 站 CDB- Fe/P 值应该是相对较高的, 而在长江口沉积物中实际测量结果恰恰相反, 高值出现在粒度较粗的 25 至 20 站。对比各站位铁结合态磷、CDB- Fe 数据后发现, 引起 25 至 20 站 CDB- Fe/P 较高的主要原因在于这些站位 CDB- Fe 含量较高, 除个别高值外, 大部分位于 24~ 60 $\mu\text{mol/g}$ 之间, 而 11 至 19 站均不超过 15 $\mu\text{mol/g}$ 。由此可以推测, 在咸淡水交替的 25 至 20 站, 某种含铁化合物的生成使得该区域 CDB- Fe/P 比值升高。Fan 等^[28] 曾在利用长江水及东海水进行的模拟实验中观测到了铁氧化物的生成。同样, Hyacinthe 和 Van Cappellen^[29] 利用多种观测手段在 Schelt 河口现场观测到了 Fe- P- Mn 的聚合物在沉积物中的生成。

4.2 磷沉积通量

SEDEX 连续化学提取法的提出与广泛应用在于它能够辨别磷酸盐在颗粒物中的结合状态, 进而对颗粒磷中生物可利用部分的上限进行估算。可交换态磷代表颗粒磷中可与水体发生交换的部分, 一部分有机磷也会被同时提取出来^[16]。SDS 提取的有机磷是 Vink 等^[5] 在 Ruttenger^[16] 提取方法

MgCl₂ 溶液提取后添加的一步提取, 避免了有机磷被 CDB 等提取液提取出来, 它代表了颗粒物中有机磷部分, 显而易见这部分磷会通过分解返回水体中。铁结合态磷代表颗粒物中铁氧化物所结合的磷酸盐, 它在还原条件下通常可以释放到水体中^[18, 37- 38]。自生磷灰石磷是水体及沉积物中磷酸盐的“汇”^[16, 42], 它同碎屑态磷一样, 在水体中不易转换为可被生物体利用的溶解态磷酸盐^[43]。Vink 等^[5] 认为难分解有机磷主要是由颗粒物中难分解有机磷及黏土结合磷组成, 而易分解部分已经被 SDS 提取出来了。由此可见, 可交换态磷、有机磷以及铁结合态磷可以被认为是潜在生物可利用的, 它们代表了潜在的可由沉积物向水体中释放的磷酸盐的上限。

Fang 等^[11] 将长江口外水域划分为五个区域并对各水域中总磷的沉积速率及沉积通量进行了估算, 但文中并未对生物可利用部分进行区分。在进行磷通量研究时对生物可利用部分进行区分是十分重要的^[44], 因为此部分磷并不会永久的以原来的形态埋藏于沉积物中^[37], 而是会向其他形式转化或释放到水体中^[5, 21]。将本文所得到的区域划分同 Fang 等^[11] 对长江口外水域的划分进行对比, 可以看出本文中的 B, C 区域分别对应 Fang 等的 iv、④水域(见图 1)。综合本文沉积物磷形态数据以及 Fang 等^[11] 文中区域面积、沉积速率等数据, 对长江口外不同区域沉积物中总磷沉积通量及其生物可利用部分进行了估算(见表 4)。本文估算得到的各区域 TP 沉积通量同 Fang 等^[11] 所得到的值基本相当。根据沉积通量的平均值, 长江口门外的 B 区(即 Fang 等^[11] 的 I 区)生物可利用部分在总磷沉积通量中所占比例较高, 为 27%, 而 C 区(即 Fang 等^[11] 的 ④区)相应值仅为 18%。这样的估算给出了沉积物向水体释放磷酸盐的上限, 实际中沉积物向水体中释放的磷酸盐可能要小许多。有机磷分解所

释放出来的磷酸盐常被再吸附并向自生磷灰石磷转换,进而永久地埋藏在沉积物中^[21,45],而铁结合态磷由沉积物向水体中释放则需要特定的还原条件,同时由硫酸盐还原生成的 S^{2-} 可能在这一过程中扮

演了十分重要的角色^[46-47]。对长江口沉积物中磷行为特征的确切了解还需要对深层沉积物磷形态以及间隙水中 PO_4^{3-} , S^{2-} 等的测量、分析。

表 4 长江口不同区域总磷(TP) 沉积通量及其生物可利用部分(Bio-P) 的估算

区域	面积 / km ²	沉积速率 ¹ / g · cm ⁻² · a ⁻¹	TP / μmol · g ⁻¹		Bio-P ^④ / μmol · g ⁻¹	TP 沉积速率 / μmol · cm ⁻² · a ⁻¹		TP 沉积通量 / μmol · cm ⁻² · a ⁻¹		Bio-P 沉积速率 / μmol · cm ⁻² · a ⁻¹	Bio-P 沉积通量 / μmol · cm ⁻² · a ⁻¹
			文献[11]	本研究		文献 [11]	本研究	文献 [11]	本研究		
			B, I	42 400		0.6~ 1.0 (0.8)	15.8~ 17.2 (16.1)	9.0~ 19.9 (18.1)	2.3~ 6.9 (4.8)		
C, III	57 400	0.2~ 0.5 (0.35)	13.5~ 22.2 (17.5)	12.6~ 19.6 (14.9)	0.9~ 6.0 (2.7)	2.72~ 11.13 (6.13)	2.52~ 9.8 (5.22)	1.55~ 6.37 (3.52)	1.45~ 5.63 (2.99)	0.18~ 0.3 (0.95)	0.12~ 1.72 (2.01)

¹ 数据引自 Fang 等^[11] 及其所引用相关文献, Huh 和 Sul^[48], Sul^[49], Su 和 Huh^[50]; ^④Bio-P 指生物可利用磷, 为可交换态磷、铁结合态磷及有机磷之和; 括号内数据为平均值。

5 结论

(1) 在长江口及邻近海区, 对不同粒径沉积物进行了磷形态分析, 结果表明有机磷、自生磷灰石磷以及难分解有机磷在小于 8 μm 粒级沉积物中含量较高, 随粒径增大含量下降, 而碎屑磷则主要集中在 32~ 63 μm 以及大于 63 μm 粗粒径沉积物中。(2) 在长江口及杭州湾外存在一个条状带, 小于 8 μm 及 8~ 16 μm 的黏土、细粉砂等细颗粒泥沙在此沉积, 构成了长江口外的主要软泥区之一。本文的研究表明, 与黏土、细粉砂等细颗粒沉积物联系紧密的可交换态磷、有机磷、铁结合态磷、自生磷灰石磷以及难分解有

机磷均在此条状带内出现了含量的高值, 而富含于 32~ 63 μm 以及大于 63 μm 粗粒径沉积物中的碎屑磷在此区域含量则较低。同时, 该区域的水文化学生物环境亦有利于沉积物与水体间磷酸盐的交换。不同粒径沉积物中各形态磷含量的差异、泥沙在沉积过程中的粒度分异共同影响了河口沉积物中磷的分布。这一过程对于研究河口、海湾等近岸水体沉积物中磷的分布以及陆地向海洋磷的输送具有重要的作用。

感谢中国海洋大学海洋地球科学学院的冯秀丽教授在沉积物粒度测量中给予的帮助!

参考文献:

- [1] TYRELL T. The relative influence of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production [J]. *Nature*, 1999, 400: 525—531.
- [2] DUCE R A, LISS P S, MERRILL J T, et al. The atmospheric input of trace species to the world ocean [J]. *Global Biogeochemistry cycles*, 1991, 5: 193—259.
- [3] DELANEY M L. Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle [J]. *Global Biogeochemistry Cycles*, 1998, 12: 563—572.
- [4] BERNER R, RO J L. Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary: Implications for the global flux of phosphorus to the sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 2333—2339.
- [5] VINK S, CHAMBERS R M, SMITH S V. Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California [J]. *Marine Geology*, 1997, 139: 157—179.
- [6] SUTULA M, BIANCHI T S, MCKEE B A. Effect of seasonal sediment storage in the lower Mississippi River on the flux of reactive particulate phosphorus to the Gulf of Mexico [J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(6): 2223—2235.
- [7] XU S Y, GAO X J, LIU M, et al. China's Yangtze Estuary: Phosphorus and polycyclic aromatic hydrocarbons in tidal flat sediments [J]. *Geomorphology*, 2001, 41: 207—217.

- [8] GAO X J, XU S Y, ZHANG N L. Distribution and forms of phosphorus in tidal flat sediments of the Yangtze Estuary and coast [J]. *Science in China (Series B)*, 2001, 44(Supp): 190—196
- [9] 侯立军, 陆健健, 刘敏, 等. 长江口沙洲表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26(3): 488—494
- [10] 郑丽波, 叶瑛, 周怀阳, 等. 东海特定海区表层沉积物中磷的形态、分布及其环境意义 [J]. *海洋与湖沼*, 2003, 34(3): 274—282
- [11] FANG T H, CHEN J L, HUH C A. Sedimentary phosphorus species and sedimentation flux in the East China Sea [J]. *Continental Shelf Research*, 2007, 27: 1465—1476
- [12] GIBBS R J, TSHUDY D M, KONWAR L, et al. Coagulation and transport of sediments in the Gironde Estuary [J]. *Sedimentology*, 1989, 36: 987—999
- [13] ANDRIEUX-LOYER F, AMINOT A. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2001, 52: 617—629
- [14] WALLING D E, WOODWARD J C. Use of a field-based water elutriation system for monitoring the in situ particle size characteristics of fluvial suspended sediment [J]. *Water Research*, 1993, 22(9): 1413—1420
- [15] 何会军. 河流与河口颗粒物中磷的生物地球化学特征研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009
- [16] RUTTENBERG K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(7): 1460—1480
- [17] STRICKLAND J D, PARSONS T. *A Practical Handbook of Seawater Analyses* [M]. Ottawa: Fisheries Research Board of Canada, 1972
- [18] ANSCHUTZ P, ZHONGG S J, SUNDBY B. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43(1): 53—64
- [19] 张晓东, 翟世奎, 许淑梅. 长江口外近海表层沉积物粒度的级配特性及其意义 [J]. *中国海洋大学学报*, 2007, 37(2): 328—334
- [20] 胡敦欣, 杨作升, 等. 东海海洋通量关键过程 [M]. 北京: 海洋出版社, 2001: 13—24
- [21] Ruttenberg K C, BERNER R. Reassessment of the oceanic residence time of phosphorus [J]. *Chemical Geology*, 1993, 107: 405—409
- [22] FILIPPELLI G M. Carbon and phosphorus cycling in anoxic sediments of the Saanich Inlet, British Columbia [J]. *Marine Geology*, 2001, 174: 307—321
- [23] LIU S M, ZHANG J, LI D J. Phosphorus cycling in sediments of the Bohai and Yellow seas [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2004, 59: 209—218
- [24] 李学刚, 宋金明, 李宁, 等. 胶州湾沉积物中氮与磷的来源及其生物地球化学特征 [J]. *海洋与湖沼*, 2005, 36(6): 562—571
- [25] EIJNSINK L M, KROM M D, HERUT B. Speciation and burial flux of phosphorus in the surface sediments of the eastern Mediterranean [J]. *American Journal of Science*, 2000, 300: 483—503
- [26] KOSTKA J E, LUTHER G W. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 1701—1710
- [27] DEBORDE J, ANSCHUTZ P, CHAILOU G, et al. The dynamics of phosphorus in turbid estuarine systems: example of the Gironde estuary (France) [J]. *Limnology and Oceanography*, 2007, 52(2): 862—872
- [28] FAN D J, NEUSER R D, SUN X G, et al. Authigenic iron oxides formation in the estuarine mixing zone of the Yangtze River [J]. *Geo-Mar Letter*. DOI 10.1007/s00367-007-0084-0
- [29] HYACINTHE C, Van CAPPELLEN P. An authigenic iron phosphate phase in estuarine sediments: composition, formation and chemical reactivity [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 91: 227—251
- [30] QIN Y S. A study on sediment and mineral compositions of the sea floor of the East China Sea [J]. *Oceanic Selections*, 1979, 2(2): 130—142
- [31] LIU J P, LI A C, XU K H, et al. Sedimentary features of the Yangtze River- derived along- shelf clinoform deposit in the East China Sea [J]. *Continental Shelf Research*, 2006, 26: 2141—2156
- [32] MILLIMAN J D, SHEN H T, YANG Z S, et al. Transport and deposition of river sediment in the Changjiang estuary and adjacent continental shelf [J]. *Continental Shelf Research*, 1985, 4(1/2): 37—45
- [33] LIN S, HSIEH I J, HUANG K M, et al. Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments [J]. *Chemical Geology*, 2002, 182 (2/4): 377—394
- [34] 胡方西, 胡辉, 谷国传, 等. 长江口锋面研究 [M]. 上海: 华东师范大学出版社, 2002: 62—90
- [35] 李道季, 张经, 黄大吉, 等. 长江口外氧的亏损 [J]. *中国科学 (D 辑)*, 2002, 32(8): 686—694
- [36] WEI H, HE Y C, LI Q J, et al. Summer hypoxia adjacent to the Changjiang Estuary [J]. *Journal of Marine Systems*, 2007, 67: 292—303
- [37] SUNDBY B, GOBEIL C, SILVERBERG N, et al. The phosphorus cycle in coastal marine sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(6): 1129—1145
- [38] JENSEN H S, MORTENSEN P B, ANDERSEN E, et al. Phosphorus cycling in coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark [J].

- Limnology and Oceanography, 1995, 40: 908—917.
- [39] 沈焕庭, 潘定安. 长江河口最大浑浊带 [M]. 北京: 海洋出版社, 2002: 46—49
- [40] SUTULA M, BIANCHIT S, MCKEE B A. Effect of seasonal sediment storage in the lower Mississippi River on the flux of reactive particulate phosphorus to the Gulf of Mexico [J]. Limnology and Oceanography, 2004, 49(6): 2223—2235
- [41] ALLER R. Mobile deltaic and continental shelf muds as sub-oxic, fluidized bed reactors [J]. Marine Chemistry, 1998, 61: 143—155
- [42] RUTTENBERG K C. Diagenesis and burial of phosphorus in marine sediments: implications for the marine phosphorus budget [D]. New Haven: Yale University, 1990
- [43] WILLIAMS J D H, SHEAR H, THOMAS R L. Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the Great Lakes [J]. Limnology and Oceanography, 1980, 25 (1): 1—11
- [44] Van der ZEE C, SLOMP C P, van RAAPHORST W. Authigenic P formation and reactive P burial in sediments of the Nazar canyon on the Iberian margin (NE Atlantic) [J]. Marine Geology, 2002, 185: 379—392
- [45] FILIPPELLI G M. Carbon and phosphorus cycling in anoxic sediments of the Saanich Inlet, British Columbia [J]. Marine Geology, 2001, 174: 307—321
- [46] CARACON F, COLE J J, LIKENS G E. Evidence for sulphate-controlled phosphorus released from sediments of aquatic systems [J]. Nature, 1989, 341: 316—318
- [47] RODEN E E, Edmonds J W. Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: microbial Fe (III) oxide reduction versus iron-sulfide formation [J]. Archiv für Hydrobiologia, 1997, 139(3): 347—378
- [48] HUH C A, SU C C. Sedimentation dynamics in the East China Sea elucidated from ^{210}Pb , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ [J]. Marine Geology, 1999, 160: 183—196
- [49] SU C C. Sedimentation dynamics in the East China Sea: A multitracer approach [D]. Taipei: National Taiwan University, 2000
- [50] SU C C, HUH C A. ^{210}Pb , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ in the East China Sea sediments: sources, pathways and budgets of sediments and radionuclides [J]. Marine Geology, 2002, 183: 163—178

Distribution of phosphorus in sediments from the Changjiang Estuary and its adjacent sea

HE Huijun¹, YU Zhigang¹, YAO Qingzheng¹, CHEN Hongtao¹, MI Tiezhu²

(1 Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China; 2 Key Laboratory of Marine Environment Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

Abstract: Surface sediments were collected from Changjiang Estuary and its adjacent sea in June 2006 and April 2007. The sediments were separated into five fractions via water elutriation. The sediments and the fractionated sediments were analyzed with modified SEDEX to obtain six forms of phosphorus. The results indicated that TP in June 2006 and in April 2007 varied from 12.56 to 19.64 $\mu\text{mol/g}$ and from 8.99 to 19.91 $\mu\text{mol/g}$, respectively. Detrital P was the major form. Exchangeable P, iron-bound P, organic P, Authigenic P and refractory P had the similar distribution pattern with higher contents appeared just out of the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay, while higher detrital P content was found in the lower estuary. The content of different P forms varied by sediments size: organic P, Authigenic P and refractory P were the dominant forms in $< 8 \mu\text{m}$ classes and decreased with the increasing sediment size; detrital P was the main contributor of 32~63 μm and $> 63 \mu\text{m}$ classes. The distributions of P in estuarine sediments were affected mainly by the sediments size and the content of various particulate P in different particle size classes.

Key words: Changjiang Estuary; sediments; particle size; sedimentary phosphorus forms