

渤海南部海域沉积物上覆海水与颗粒物中的磷与硅

刘志刚¹ 宋金明² 李 宁^{2,3}

(1. 浙江省舟山海洋生态环境监测站, 浙江 舟山 316004; 2. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 研究了渤海南部海域沉积物上覆水、悬浮颗粒物中 P、Si 的变化特征。上覆水体 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 的平均含量均低于大洋底层水 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 的平均含量, 二者具有相似的循环控制机制。悬浮颗粒物中无机磷、生源态磷(TIP、BP)的来源和循环控制机制不同, 无机硅、生源态硅(TISi、Si)有一定的相似性。稀释作用和表层沉积物中可交换态 P、Si 的循环控制上覆水体中 P、Si 的地球化学行为。颗粒物中 TIP、TISi 的行为受离子交换和化学吸附过程影响, 其中化学吸附可能与 Fe(III)的氧化物有关, 生物过程对颗粒物中生源 P、Si 的地球化学行为有重要影响。

关键词: 磷与硅; 上覆水; 悬浮颗粒物; 渤海南部海域

中图分类号: P734.2⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2004)02-0008-06

磷、硅是重要的生源要素, 磷还是水体发生富营养化的主要因素之一, 也是某些海区初级生产力的限制因子, 所以围绕生源要素磷、硅的一系列研究一直是化学海洋学的重要研究内容^[1-13]。上覆水是海洋上层水与表层沉积物(间隙水)物质交换的必经之道, 同时也是沉积物-海水界面营养盐循环的源或汇, 所以沉积物上覆水中磷、硅的生物地球化学是海洋沉积物-海水界面过程研究的重要内容之一。颗粒物中的磷、硅对沉积物-海水界面过程的影响来自两个方面: 一方面是影响周围水体中磷、硅含量, 进而影响生物的种群分布, 另一方面是作为海底沉积物中磷、硅的源, 可进入再循环。因此, 探讨渤海南部海域上覆水中 P、Si 的地球化学特征, 对阐明磷、硅的生态学功能具有重要的意义。

1 取样与分析

1.1 样品采集

随科研考察船在 1998 年 9~10 月在渤海南部海域(图 1)采集底层水样、悬浮颗粒物样品(离海底 2 m)。水样用 0.45 μm 的醋酸纤维素膜过滤取得颗粒物样品。滤膜烘干(60 $^{\circ}\text{C}$)后测定颗粒态磷、硅等。

1.2 测定方法

水体: 溶解磷酸盐测定采用磷钼蓝分光光度法, 溶解硅酸盐测定采用硅钼蓝分光光度法。

悬浮颗粒体: 无机磷、硅(TIP、TISi)是将滤膜上的

悬浮颗粒物用 HCl(1 mol/L)提取, 生源态磷、硅(BP、BSi)是将上述残渣烘干(60 $^{\circ}\text{C}$)后以 Na_2CO_3 (2 mol/L)

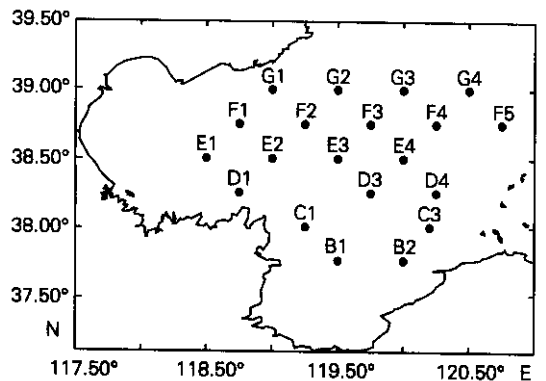


图 1 渤海南部海域上覆水及颗粒物采样站位

Fig. 1 Sampling stations of the overlying seawaters and suspended matter in the southern Bohai Sea

收稿日期: 2003-08-25; 修回日期: 2003-12-12

基金项目: 中国科学院知识创新重大项目(KZCX-SW-01-08); 中国科学院“百人计划”与国家杰出青年科学基金(49925614)

作者简介: 刘志刚(1961-), 男, 浙江定海人, 学士, 高级工程师, 主要从事海洋生态环境监测与研究, E-mail: zslzg@163.net

提取,最后以钼锑抗法测定^[12]。

2 结果与讨论

2.1 上覆水、悬浮颗粒物中磷、硅的行为

图 2 是磷、硅在沉积物上覆水、悬浮颗粒物中的分布情况。上覆水中 PO_4-P 的含量变化在 $0.14 \sim 0.65 \mu\text{mol/L}$, 平均 $0.38 \mu\text{mol/L}$; SiO_3-Si 的含量变化在 $2.33 \sim 11.31 \mu\text{mol/L}$, 平均 $6.04 \mu\text{mol/L}$, 均低于大

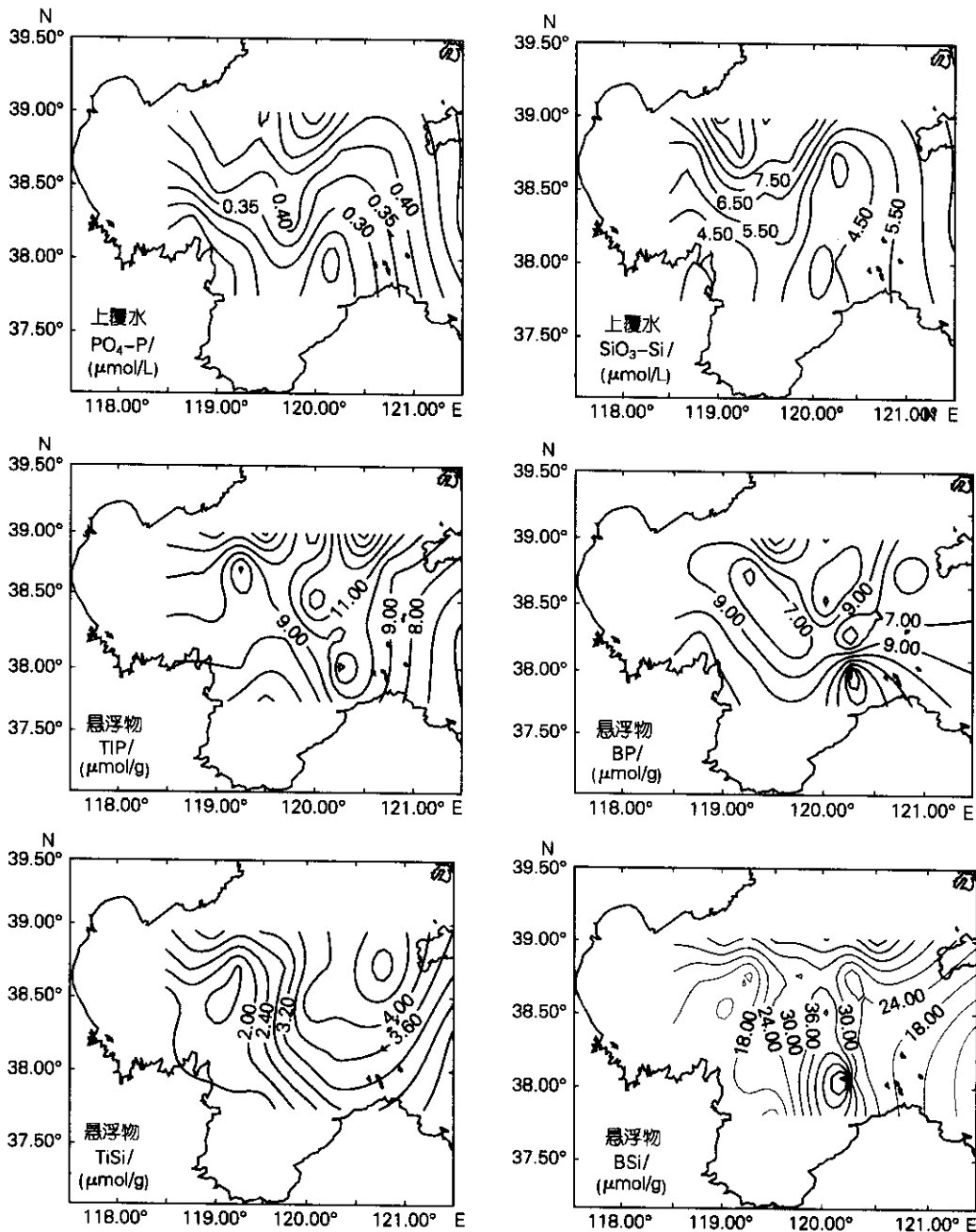


图 2 上覆水、悬浮颗粒物中磷、硅分布

Fig. 2 Distributions of P and Si in overlying seawaters and suspended matter

洋底层水 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 的平均含量^[2]。这和渤海水浅, 生物活动活跃, 较多地利用水体中的 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 有关。分布基本呈南低北高的特点, 低值区出现在莱州湾黄河口沿岸和渤海湾南部沿岸, 由此向北, 含量逐渐增高, Si 的高值区出现在渤海湾北部沿岸, P 在渤海中部出现高值。

海水中适量的营养盐比值有利于自养生物的生存、繁殖, 反之其中某营养盐组分的缺乏 可对生物生长、繁殖产生限制, 同时营养盐比值的变化在一定程度上反映了海水中营养盐产生和转移机制。上覆水中 P/Si 比约为 0.063 和 1992 年 6 月对黄河口北部海域营养盐的研究结果基本一致, 为 0.061^[1]。说明此区域水质相对稳定, 推测水体中 P 、 Si 的产生和转移机制相似。颗粒物中无机态磷 (TIP) 的含量变化范围为 5.39 ~ 15.75 $\mu\text{mol/g}$, 生源态磷 (BP) 的含量在 2.43 ~ 20.47 $\mu\text{mol/g}$ 。TIP、TISi 的含量在渤海湾南部和莱州湾较低; TIP 在渤海湾北部及滦河口附近含量较高; TISi 的高值分布主要在滦河口以东海域, 与上覆水体

中 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 的分布基本一致。BP 的高值区出现在莱州湾和渤海湾南部, 可能与湾内生物活动活跃、排泄多有关。而 BSi 在渤海湾北部和渤海中部的含量较高 和 TISi 的分布基本一致。

颗粒物 TIP - BP 的相互关系 (图 3) 表明, TIP 和 BP 的来源和循环控制机制不同。受径流输入的影响, TIP 主要来源可能是陆源输入的无机碎屑; BP 主要是生物碎屑及其代谢物质, 如粪便、尸体等有机体。TIP 的平均含量 9.6 $\mu\text{mol/g}$, BP 的平均含量 10.0 $\mu\text{mol/g}$, 说明颗粒物中无机磷和有机组织中的磷含量接近。无机态硅 (TISi) 的含量在 0.58 ~ 2.37 $\mu\text{mol/g}$, 生源态硅 (BSi) 的含量在 4.51 ~ 30.79 $\mu\text{mol/g}$ 。TISi - BSi 的相互关系表明 (图 3), TISi 和 BSi 在性质上有一定的相似性。推测 BSi 主要来自于生物的生产过程等, 如硅藻的硬壳等, TISi 的平均含量 1.28 $\mu\text{mol/g}$, BSi 的平均含量 13.9 $\mu\text{mol/g}$, 比 TISi 高出 10 倍, 说明陆源碎屑颗粒物中可交换态硅 (TISi) 占很小比例。

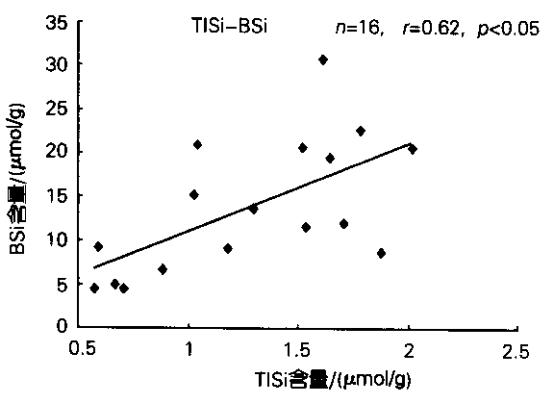
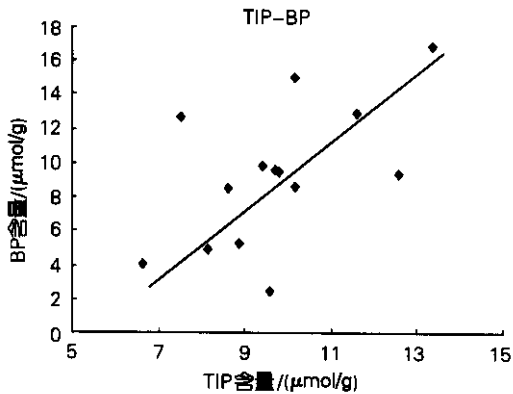


图 3 颗粒物中磷、硅无机态和生源态相互关系

Fig.3 Relationship of phosphorus, silicon for their inorganic and biogenic forms respectively in suspended matter

2.2 控制上覆水体中磷、硅分布的因素

上覆水中磷、硅的相关性研究表明 (图 4) $PO_4 - P$ 和 $SiO_3 - Si$ 呈正相关。说明磷、硅有共同的控制机制。

图 5 表明随着盐度降低, $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 的浓度呈线性降低 ($r = 0.68$, $r = 0.70$), 说明近岸海区径流输入的稀释作用是影响磷、硅在水体中分布的重要控制过程。但实际上, 代表 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ (纵坐标) 和盐度 (横坐标) 的数据有相当部分偏离“理论稀释线”, 表明 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 并非单纯进行稀释过程, 其行为可能还受生物体系控制。另外, 还与上覆水所处的特殊位置有关, 由于上覆水接近表层沉积物, 所以一定程度上也受到沉积物中可交换态磷、硅循环的

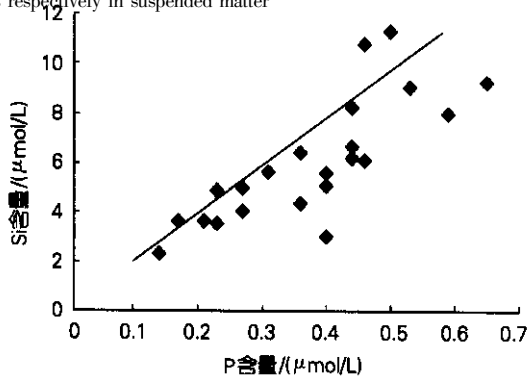


图 4 上覆水中磷、硅相关性

Fig.4 Relationship between phosphorus and silicon in overlying seawaters

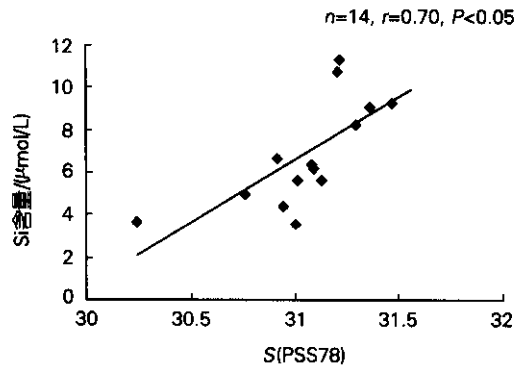
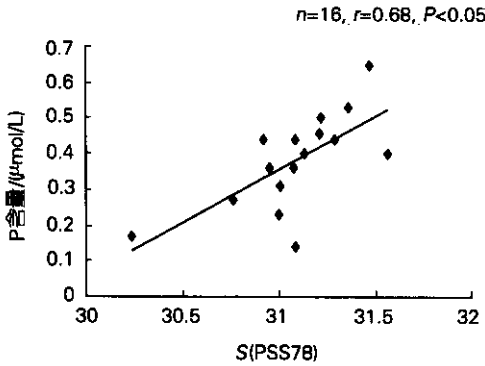


图 5 上覆水中 P-S(PSS78), Si-S(PSS78)关系

Fig.5 Relationship between S and P, S and Si in overlying seawaters

影响,表现在磷、硅的高值区存在一定差异。

Delaware 河口沉积物的研究表明^[5,10,13], 沉积物中铁锰氧化物结合磷的还原释放为上覆水 $PO_4 - P$ 提供了补充; Biggs 与 Church^[4]认为有机结合态磷再成矿和铁锰氧化物结合磷还原的共同作用可以释放 $PO_4 - P$ 到上覆海水中。沉积物对底层水磷、硅的影响包括生物矿化作用、氧化还原作用、溶解与吸附作用等。同步的 NH_4^+ 的测定结果可以间接证明底层沉积物中有机物的腐解对 P 的释放有一定的作用^[8], 一般的说, 上覆水中磷、硅含量和水体中 Eh、pH 的相关性在一定程度上可反映表层沉积物氧化还原过程和溶解过程在磷、硅的释放过程中的作用。磷和 Eh、pH 均不存在相关性(表 1), 所以表层沉积物中有机物的腐解在一定程度上可能控制底层水体 $PO_4 - P$ 含量。

表 1 上覆水 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 和其它参数的相关性 ($n = 15, P < 0.05$)

Tab.1 Relativity between $PO_4 - P$, $SiO_3 - Si$ and other parameters in overlying waters ($n = 15, P < 0.05$)

参数	$SiO_3 - Si$	$PO_4 - P$
S(PSS78)	0.70	0.68
pH	-0.48	-0.10
Eh	0.02	-0.12

对于 $SiO_3 - Si$, 上覆水 pH 值与水体中 $SiO_3 - Si$ 呈一定负相关(表 1), 说明表层沉积物中生源或非生源 Si 的溶解过程对水体中 $SiO_3 - Si$ 含量有影响。可见, 表层沉积物释放 P、Si 对维持水体中 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 含量有重要作用。

2.3 悬浮颗粒物中磷、硅的地球化学过程

早期研究表明, 一般在具有较高悬浮物浓度的海区, 由于生物反应吸收和释放的无机磷(TIP)、无机硅(TISi)的量相对较小, 水体中 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 的非保守行为主要是由于颗粒物吸附的非生物交换的结果^[7,8]; 并提出了关于磷、硅的缓冲机制的假设, 解释水体中 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 浓度和吸附到颗粒物表面的磷、硅之间的平衡^[8,9], 然而, 在一些悬浮物浓度较低的海区, 如渤海南部海区, 悬浮物浓度仅为 7.2 mg/L, 这时生物和非生物过程都影响在水体和颗粒物间的交换。磷、硅从水体向颗粒物的转移包括生物吸收(初级生产)和化学迁移(吸附, 矿物沉降)等过程, 颗粒物中磷、硅向水体的释放包括生物再生(生源物质的降解, 自生物质的内部循环)和地球化学释放(解吸附, 矿物溶解)等。

相同盐度条件下, 渤海南部海域颗粒物中 TIP 含量和其它近海比是较高的(平均 9.6 $\mu\text{mol/g}$), 如 Delaware 河口 IP 含量 $< 5 \mu\text{mol/g}$ ^[11]; 颗粒物中 TISi 含

表 2 悬浮颗粒物中磷、硅和相应沉积环境的相关系数 ($n = 15, P < 0.05$)

Tab.2 Correlativity coefficients of suspended particulate matters' phosphorus and silicon and corresponding sedimentation environment factors ($n = 15, P < 0.05$)

参数	TIP	BP	TISi	BSi
Eh	0.68	0.39	0.50	0.57
pH	0.15	0.38	0.24	0.11
S(PSS78)	0.50	-0.19	0.75	-0.06

量较低。随着盐度增加, 颗粒物中 TIP、TISi 含量增大(表 2), 表明较高盐度下颗粒物对水体中 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 的吸附作用。S(PSS78) - TIP, S(PSS78) - TISi 关系(图 6)又表明, 颗粒物中 TIP、TISi 并非单纯进行离子交换的吸附与释放, 而是发生了某种程度的迁移

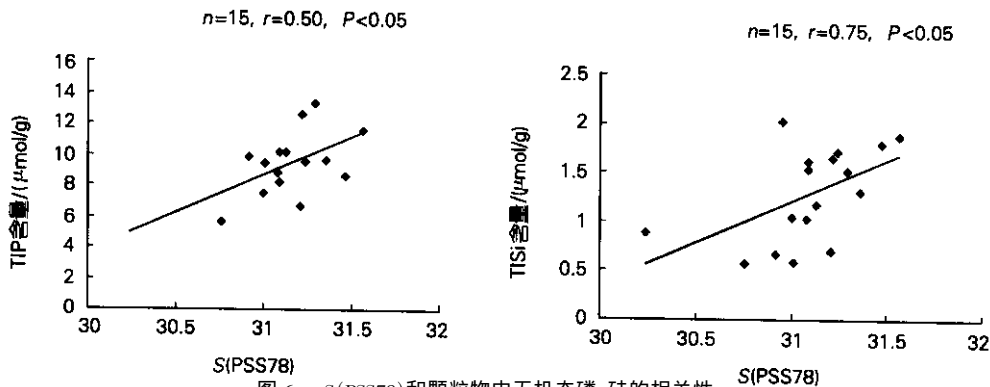


图6 S(PSS78)和颗粒物中无机态磷、硅的相关性

Fig.6 Relationship between S and inorganic phosphorus, silicon in suspended matter

与转化即化学吸附。从 TIP 与 Eh 的相关性 ($r = 0.68$, $n = 16$, $P < 0.05$) 可以看出,很可能有颗粒中 TIP 的吸附与释放与铁(III)的氧化物有关, TISi 与 Eh 相关性 ($r = 0.50$, $n = 17$, $P < 0.05$) 也说明了这一点。因此,由于 pH 的增高而生成 Fe 氢氧化物胶体沉淀量的增加,上覆水中的磷、硅被沉淀吸附而转移,并可进一步转化为比较稳定的铁的磷酸盐/硅酸盐化合物形式^[3]。

由于 Fe 氧化物在高 pH 条件下易吸附水体中 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$, 所以当这些富磷、硅的颗粒转移到低 pH、适中的盐度时,磷、硅又将从颗粒中释放。

颗粒态磷、硅的释放是否可以维持水体中 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 的一定浓度 ($PO_4 - P$ 浓度至少达 $0.5 \mu\text{mol/L}$)? 对此可以估算一下渤海南部海域颗粒物对水体 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 浓度的缓冲能力。渤海南部海域悬浮物的平均值为 7.2 mg/L , 利用渤海水体的体积和悬浮颗粒物中磷硅的含量就可以估算,当悬浮颗粒充分释放 TIP、TISi 后,可使水体中磷、硅的浓度分别提高 $0.07 \mu\text{mol/L}$ 和 $0.01 \mu\text{mol/L}$ (这一估算假设颗粒中的无机磷、硅全部释放), 而水体中磷的平均浓度为 $0.38 \mu\text{mol/L}$, 水体中硅的平均浓度为 $6.04 \mu\text{mol/L}$, 说明磷、硅从悬浮物中的释放不足以维持水体中磷、硅浓度, 因为上述假设是要求所有的颗粒无机磷、硅释放到水体中, 显然这是不可能的。因此, 生物过程肯定影响水体中磷、硅和颗粒物间的交换。这一点从颗粒物中 BP、BSi 和 S(PSS78) 的关系中也可以看出 (表 2), 二者和 S(PSS78) 均不存在相关性, 说明 BP、BSi 的转移受生物过程影响。颗粒物中无机硅和生源硅的比值大约为 1:9 左右 (图 2), 说明渤海南部海域水体颗粒物中的可交换态硅 10% 来自于无机碎屑, 90% 来自于生源。无机磷和生源磷的平均比值约为 1, 所以, 生物过程可转化约 50% 的磷, 在水体-悬浮颗粒物体系中, 生物过程在可溶磷硅与颗粒

磷硅的转化过程中起着重要的作用。

3 结论

通过对渤海南部海域沉积物上覆水与悬浮颗粒物中磷、硅的研究, 获得如下主要结论:

(1) 上覆水体 $PO_4 - P$ 的平均含量为 $0.38 \mu\text{mol/L}$, $SiO_3 - Si$ 的平均含量为 $6.04 \mu\text{mol/L}$, 均低于大洋底层水 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 的平均含量。分布基本呈北高南低的分布特点。悬浮颗粒物中 TIP、BP 的平均含量分别为 $9.6 \mu\text{mol/g}$ 和 $10.0 \mu\text{mol/g}$, 相关分析显示二者的来源和循环控制机制不同; TISi、BSi 的平均含量分别为 $1.28 \mu\text{mol/g}$ 和 $13.9 \mu\text{mol/g}$, 相关分析表明二者在性质上有一定的相似性。颗粒物中各态 P、Si 的分布特点不同, 主要受生物活动、径流输入影响。

(2) 和环境物理化学因素 (Eh、pH、S) 的相关分析表明, 稀释作用是影响上覆水体中 $PO_4 - P$ 、 $SiO_3 - Si$ 分布的重要过程。另外, 其还受沉积物中可交换态磷、硅循环的影响, 表层沉积物中有机物的矿化对 $PO_4 - P$ 含量有影响, $SiO_3 - Si$ 含量还受表层沉积物中硅的溶解过程的影响。生物和非生物过程均影响磷、硅在水体和颗粒物间的交换, 非生物过程主要影响颗粒物中 TIP、TISi 的行为, 包括离子交换和化学吸附, 其中化学吸附可能与 Fe(III) 的氧化物有关; 生物过程对颗粒物中生源 P、Si 的地球化学行为产生影响。对比两种过程, 硅的生物转移起主要作用, 占总转移量的 90%, 而磷的生物转移则占 50% 左右。

参考文献:

- [1] 宋金明, 李鹏程. 枯水期黄河口北部海域海水的营养盐化学 [A]. 青岛市科学技术协会. 青岛市首届青年学术大会论文集 [C]. 青岛: 青岛出版社, 1995. 49-58.
- [2] 宋金明, 李鹏程. 渤海沉积物中的活性铁及其氧化还原环境 [J]. 海洋科学, 1997, 22: 22-27.

- [3] 陈泽夏, 庄栋法, 许木折, 等. 河口硅酸盐物理化学过程研究(Ⅲ), 河口活性硅转移的现场验证初步研究—悬浮物中硅、铁和铝的含量分布[J]. 海洋与湖沼, 1979(2): 220–225.
- [4] Biggs R B, Church T M. The Delaware Estuary: Research background for Estuarine Management and Development. A report to the Delaware River and Bay Authority. Sharp J H. Bottom sediments. [sl]: Academic Press Inc, 1983. 95–106.
- [5] Callender E. Benthic phosphorus regeneration in the Potomac River Estuary[J]. *Hydrobiol.* 1982, 92: 431–446.
- [6] Fox L E. A model for inorganic control of phosphate concentrations in river waters[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 417–428.
- [7] Fox L E, Sager L S, Wofsy S C. Factors controlling the concentrations of soluble phosphorus in the Mississippi estuary[J]. *Limnol Oceanogr*, 1985, 30: 826–832.
- [8] Fox L E, Sager S L, Wofsy S C. The chemical control of soluble phosphorus in the Amazon River and estuary[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 783–794.
- [9] Froelich P N. Kinetic control of dissolved phosphate in natural river and estuaries: a primer on the phosphate buffer mechanism[J]. *Limnol Oceanogr*, 1988, 33: 649–668.
- [10] Krom M D, Berner R A. The diagenesis of phosphorus in a near shore marine sediment[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1981, 45: 207–216.
- [11] Lebo M E. Particle-bound phosphorus along an urbanized coastal plain estuary[J]. *Mar Chem*, 1991, 34: 225–246.
- [12] Song Jiming, Luo Yanxin, Li Pengcheng, *et al.* Phosphorus and silicon in sediments near sediment-seawater interface of the southern Bohai Sea[J]. *The Yellow Sea*, 2000, 6: 59–72.
- [13] Strom R N, Biggs R B. Phosphorus distribution in sediments of the Delaware River estuary[J]. *Estuar*, 1982, 5: 95–101.

Phosphorus and Silicon in overlying waters and suspended matter near sediment – water interface of the southern Bohai Sea

Liu Zhi-gang¹, Song Jin-ming², Li Ning^{2,3}

(1. Zhoushan Marine Eco-environmental Monitoring Station of Zhejiang Province, Zhoushan 316004, China; 2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: Aug., 25, 2003

Key words: phosphorus and silicon; overlying seawater; suspended matter; southern Bohai Sea

Abstract: Geochemical behaviors of P and Si in overlying seawater and suspended particulates near sediment-seawater interface of the southern Bohai Sea were studied. In overlying seawater, concentrations of P and Si in this area were lower than in open seas. P and Si cycling mechanisms are similar, being controlled by freshwater dilution and cycling of available P and Si in surface sediment. In suspended particulates, the source and cycling mechanism of TIP and BP differ, while being similar to TISi and BSi. Behavior of TIP and TISi are influenced by ionexchange process and chemical adsorption, and the later probably related to Fe(III) oxide. Both biotic and abiotic transfer processes are primarily responsible for P and Si exchange between overlying seawater and suspended particulates.

(本文编辑 张培新)