

近海海洋酸化对痕量元素在沉积物-海水界面处生物地球化学特性的影响研究

高文婧¹, 曲宝晓^{2,3,4}, 袁华茂^{2,3,4}, 宋金明^{2,3,4}

(1. 青岛科技大学 环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 中国科学院海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237; 4. 中国科学院海洋大科学中心, 山东 青岛 266071)

摘要: 痕量元素在海洋环境中不仅能够密切参与物质循环, 显著调控生命代谢, 有些情况下还会对浮游及底栖生物产生抑制和毒害, 是海洋系统中具有重要生物地球化学作用的“双刃剑”。工业革命以来, 海洋不断吸收大气 CO₂ 使得海水 pH 和碳酸根浓度持续下降, 在全球范围内都出现了海洋酸化的现象。海洋酸化作为新的环境胁迫打破了痕量元素在沉积物-间隙水-上覆水中既有的平衡态势, 导致痕量元素在海洋环境中的生物地球化学特性变得更加复杂和不确定。本文从痕量元素在沉积物-海水体系中的赋存形态与交换过程入手, 探讨了海洋酸化条件下痕量元素在沉积物-海水体系中的扩散迁移与再平衡行为, 分析了由此产生的生物毒性效应和生物可用性影响。最后, 对海洋酸化与多种环境条件、多种污染物联合作用所导致的与痕量元素相关的生态效应研究进行了展望, 以期对未来海洋酸化与痕量元素协同研究提供有意义的科学参考。

关键词: 痕量元素; 海洋酸化; 沉积物-海水界面; 赋存形态; 含量水平; 迁移转化; 生物可用性

中图分类号: P734.4+1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2023)9-0119-12

DOI: 10.11759/hyxx20221113002

自 18 世纪中叶工业革命以来, 大气 CO₂ 含量不断升高, 海洋作为地球的主要碳汇之一, 大量地吸收人类排放的 CO₂, 从而导致全球海洋平均 pH 下降了 0.1^[1], 这意味着海水 H⁺ 浓度相对工业革命之前增加了近 30%^[2]。根据政府间气候变化专门委员会(IPCC)第五次评估报告, 随着海洋从大气中吸收的 CO₂ 增多, 海洋水体将越来越酸化, 到 2100 年 H⁺ 浓度可能会相比目前再增加 1~3 倍, 如此快速的酸化在过去 3 亿年间从未有过^[3]。2003 年, Caldeira 和 Wickett 首次将这种由于海水吸收过多 CO₂ 而导致的 pH 降低、CO₂ 分压增加、CO₃²⁻ 浓度降低的现象称为“海洋酸化”(ocean acidification)^[4], 此后海洋酸化现象及其生态环境效应受到了科学界的广泛关注。大量的研究已经证实, 海洋酸化将引发包括化学环境(碳酸盐饱和度下降), 物理条件(噪音水平升高)及生物代谢(钙质壳形成困难等)各方面的一系列后果^[5], 使得海洋生态环境变得更加复杂, 更加具有不确定性, 海洋酸化已成为驱动全球变化新的重要因素^[6-8]。

海水中 H⁺ 和 CO₃²⁻ 是影响海洋生物地球化学过程的关键因子, 在海洋酸化的背景下, H⁺ 和 CO₃²⁻ 浓度的降低将会深刻改变包括生物生长繁殖、生态环

境健康、物质能量循环等在内的诸多过程。在以上列举的三个过程里, 痕量元素(trace elements)作为表征指标和控制因素始终贯穿其中。在海洋环境里, 痕量元素具有多变的赋存状态和复杂的循环路径, 对维持海洋生物的生命代谢, 推动海洋生源要素的循环转化, 维持生态环境与地质过程健康运转都具有十分重要的作用。痕量元素经由陆源输入和大气沉降等途径进入近海水体, 在经历一系列生物地球化学过程后, 最终进入沉积物被埋藏。在整个输入和埋藏的过程中, 沉积物—海水界面作为多种生物地球

收稿日期: 2022-11-13; 修回日期: 2023-03-09

基金项目: 青岛海洋科学与技术试点国家实验室“问海计划”项目(2021WHZZB0900); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2020YQ28); 国家自然科学基金面上项目(41976037)

[Foundation: Wenhai Program of QNLM, No. 2021WHZZB0900; Shandong Provincial Natural Science Foundation, No. ZR2020YQ28; National Natural Science Foundation of China, No. 41976037]

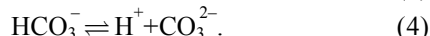
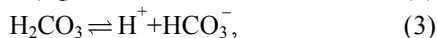
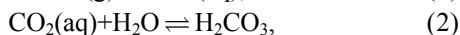
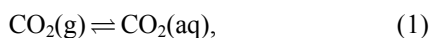
作者简介: 高文婧(1998—), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: 15953259725@qq.com; 曲宝晓(1987—), 男, 通信作者, 山东青岛人, 副研究员, E-mail: qubx@qdio.ac.cn; 袁华茂(1975—), 男, 通信作者, 江苏南通人, 研究员, E-mail: yuanhuamao@qdio.ac.cn

化学过程的主要场所,对痕量元素的迁移及循环具有十分重要的作用。深入研究海洋酸化条件下痕量元素在界面处的平衡分配及在沉积物-间隙水-上覆水间的溶解释放、迁移转化,对开展痕量元素对海洋酸化响应及控制机理的研究,解答海洋酸化过程对沉积物-水体环境中的痕量元素产生的生态学效应至关重要。本文首先简要介绍海洋酸化的成因、发展与变化,然后系统总结痕量元素在近海沉积物-海水界面处所发生的主要生物地球化学过程,重点从赋存状态、迁移扩散和生物可利用性等角度分析海洋酸化对痕量元素的影响,阐释痕量元素在未来海洋酸化背景下可能的演变趋势,并对目前研究中存在的问题和今后的研究方向进行讨论和展望。

1 海洋酸化的化学过程与演变趋势

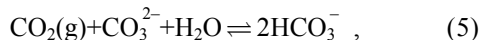
碳是构成生命体的基本元素之一,在全球生物地球化学循环中扮演着决定性角色。海洋是生命的摇篮,在维持全球碳平衡以及调节气候变化方面承担着重要的角色。工业革命之前,海洋中的碳收支主要受自然过程的影响,海洋表层水体维持在平均 pH 约为 8.2 的碱性环境。然而工业革命以后,随着化石燃料的广泛使用,人为排放的大量 CO₂ 进入大气,其中约有超过四分之一的 CO₂ 通过海-气交换作用进入海洋。

大气 CO₂ 进入海水后,可持续发生以下化学反应:



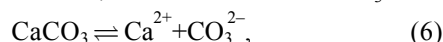
简言之,气体 CO₂(g) 首先溶解于水,成为溶解态 CO₂(aq),紧接着 CO₂(aq) 与水反应,形成碳酸(H₂CO₃),碳酸可发生两步解离反应,分别生成 H⁺、HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻。以上各步的产物中 CO₂(aq)、H₂CO₃、HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 的总和称为溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)。在目前的海水 pH 条件下(pH=8.1),HCO₃⁻ 约占 DIC 的 90%,CO₃²⁻ 约占 DIC 的 9%,其余部分 CO₂(aq) 和 H₂CO₃ 总共约占 1%,两者又合称为游离态 CO₂(CO₂^{*})。

当大气 CO₂ 浓度不断升高时,反应式(1)将会持续向反应式(4)移动,使得海水中的 H⁺ 和 HCO₃⁻ 随之不断增加。与此同时,不断溶解产生的 CO₂(aq) 还会与 CO₃²⁻ 发生如下反应:



使 HCO₃⁻ 进一步增加而 CO₃²⁻ 进一步降低。H⁺ 浓度的升

高以及 CO₃²⁻ 浓度的降低,均可促使碳酸钙 CaCO₃ 溶解



以上就是海洋酸化的基本过程(见图 1)。

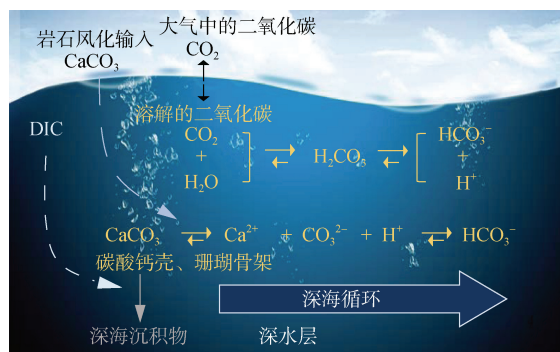


图 1 海洋酸化基本过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the basic process of ocean acidification

位于北太平洋夏威夷 Mauna Loa 观测站的 CO₂ 时间序列观测首次用连续的观测数据证实: 大气 CO₂ 含量在近 50 多年来持续上升; 而同时期同纬度的 ALOHA 观测站的结果则证实: 海洋表层 pH 在持续下降, 海洋表层 CO₂ 分压在不断升高(见图 2)^[9]。以上是对超量 CO₂ 引发海洋酸化的强力证明。研究显示, 在过去的 200 万年来, 海洋表层 pH 均维持在 8.2 左右, 但自工业革命至今, 海洋表层 pH 已经下降了约 0.1。如果人为 CO₂ 的排放速率仍维持在当前水平, 到 2050 年, 全球海洋表层 pH 将下降 0.2, 到 2100 年将下降 0.4^[10-11]。不仅限于表层海洋, 海洋酸化同样会对深层海水产生影响。随着碳排放的持续加剧, 海洋酸化将逐渐从表层渗透到深层, 到 2050 年, 300 m 深度处海水 pH 将下降约 0.1, 到 2300 年, 这一深度的海水 pH 将进一步降低 0.7, 届时 3 000 m 以浅的海水都将会出现酸化现象^[4, 12]。

2 痕量元素在沉积物—海水界面的生物地球化学特性

在海洋环境中, 沉积物-海水界面作为固液两相的物理分界, 实际上由海水、间隙水和沉积物三部分组成, 此界面处是海洋中物理、化学和生物特性变化最显著的区域。不同性质的陆源和海源碎屑与颗粒等首先在水体中聚集、沉降, 进而在沉积物表面堆积、埋藏, 整个过程将发生一系列的物理、生物和地球化学变化, 这些变化通常被统称为早期成岩作用^[13]。伴随着早期成岩作用, 痕量元素在海水、间隙水和沉积物中将会发生形态的变化, 从而造成了其

在不同介质间的迁移转化。需要特别指出的是, 由于学科范畴的差异和研究对象的不同, 不同学者对沉积物—海水界面的定义往往差别很大。本文主要关注近海环境中较为活跃的生物地球化学行为, 因此讨论的沉积物—海水界面仅表层沉积物(2 cm 以内)。

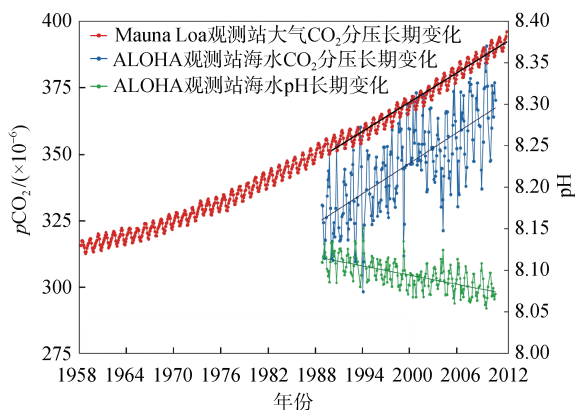


图2 位于北太平洋夏威夷群岛附近的 CO₂ 时间序列观测结果^[9]

Fig. 2 Time series observations for the CO₂ system in the Hawaiian Island, North Pacific^[9]

注: 图中红色为 Mauna Loa 站大气 CO₂ 含量结果, 蓝色为 ALOHA 站表层海水 CO₂ 分压结果, 绿色为 ALOHA 站表层海水 pH 结果

2.1 赋存保留

海洋中痕量元素的赋存状态是评判痕量元素迁移转化能力和生物可利用性的关键特性。越来越多的研究显示, 具备较强迁移转化能力并且能够以主要赋存状态直接对生物产生影响的痕量元素, 即“活性态(labile)”, 仅占总量很少的一部分, 但却几乎主导了痕量元素的生物作用和生态效应。本节将总结水体和沉积物中痕量元素的主要赋存状态及其变化特征。

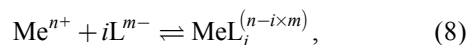
海水中的痕量元素通过过滤操作(能否通过一定孔径的滤膜)被人为地分为溶解态(dissolved form)和

颗粒态(particulate form)。随着研究的深入和技术的进步, 溶解态痕量元素又被分为自由离子态、无机络合态和有机络合态:

$$[Me^{n+}] = \{Me^{n+}\} + \sum_i \{Me^{n+}\}[X_i] + \sum_j \{Me^{n+}\}[L_j] \quad (7)$$

式中 $[Me^{n+}]$ 表示痕量元素 Me 的溶解态总含量, $\{Me^{n+}\}$ 表示痕量元素 Me 的自由离子态含量(可用负对数表示 $pMe = -\lg\{Me^{n+}\}$), $[X_i]$ 表示无机配体, $[L_j]$ 表示有机配体。其中, 自由离子态和无机络合态之和又被称为活性态(Me'), 因为它们分子量较小, 易于与功能团结合而被生物吸收利用, 但是也会存在某些具备一定活性的小分子的有机络合态痕量元素。在海洋水体中, 以自由离子态存在的痕量元素含量极低, 绝大多数溶解的痕量元素都以络合态存在, 其中大部分金属的有机络合态占比显著高于无机络合态, 例如 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 与海水中的有机配体高度配合(60%~99%)^[14]。

痕量元素易于与海水中的有机配体络合成为较稳定的络合物, 其络合强度一般用络合稳定常数 β 表示。痕量元素 Me 与有机配体 L 的络合反应及其络合稳定常数 β 的表达式为:



$$\beta = \frac{[MeL_i^{(n-ixm)}]}{[Me^{n+}][L^{m-}]^i} \quad (9)$$

由于有机配体种类众多一般按照络合稳定常数 β 的大小将有机配体大体划分为两到三类(按研究惯例由强到弱可分别表示为 L_1 、 L_2 和 L_3 等)。较强配体的络合稳定常数 β_1 与较弱配体的络合稳定常数 β_2 和 β_3 可相差 2~3 个数量级。表 1 总结了典型痕量元素在全球海水中的总体含量水平、相应有机配体含量与有机络合物稳定常数。

表 1 典型痕量元素及相应有机配体含量与有机络合物稳定常数

Tab. 1 Typical trace element contents and corresponding organic ligand contents with organic complex stability constants

元素种类	元素含量	有机配体	lgβ	采样地点	参考文献
Cd(II)	2~800 pmol/L	100 pmol/L	12	北太平洋	[15]
Co(II)	10~100 pmol/L	9~83 pmol/L	11~16	北大西洋	[16-18]
Cu(II)	1~10 nmol/L	2~60 nmol/L	8.5	北大西洋	[19-22]
Fe(III)	0.2~8 nmol/L	0.4~13 nmol/L	19~23	大西洋、太平洋、地中海	[23-26]
Ni(II)	1.7~4.3 nmol/L	2~4 nmol/L	17~19	大西洋	[27]
Pb(II)	17~49 pmol/L	200~500 pmol/L	11	北太平洋	[28]
Zn(II)	0.1~2 nmol/L	1.2 nmol/L	12	北太平洋	[29]

除有机配体之外,海水中自由状态的痕量元素还会与无机配体形成无机配合物。虽然海水中存在含量极高的无机配体,如 Cl^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等,但因其与痕量元素的络合稳定常数远小于有机配体,因此大多数痕量元素的无机络合物占总溶解态的比例较低。但也正是因为无机配体的络合稳定常数较低,与 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等配体络合的无机络合态痕量元素更易受到海洋酸化的影响,而与 Cl^- 络合的痕量金属无机配合物则很少受到酸化的影响。根据痕量元素离子的热力学性质, Al^{3+} 、 Be^{2+} 、 Ga^{3+} 和 In^{3+} 等主要与 OH^- 络合; Cu^{2+} 和稀土元素等主要与 CO_3^{2-} 络合; Ag^+ 、 Au^+ 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 等主要与 Cl^- 络合; Pb^{2+} 则可与多种无机配体络合^[30]。以 OH^- 和 CO_3^{2-} 为例,痕量元素 Me 与 OH^- 和 CO_3^{2-} 络合的反应式可总结为:

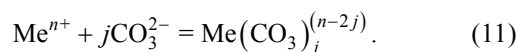
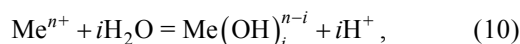


图 3 以 Cd, Be, Cu, Pb 为例,分别展示了典型痕量元素在海水中与无机配体的络合情况。从图中可以看出, Cd^{2+} 在海水中主要与 Cl^- 络合,其中 CdCl^+ 、 CdCl_2 和 CdCl_3^- 分别占活性无机态金属总量的 44%、28% 和 8%(图 3a)。 Be^{2+} 则主要与 OH^- 络合,其中 $\text{Be}(\text{OH})^+$ 占比 58%, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 占比 27%(图 3b)。而 Cu^{2+} 则主要与 CO_3^{2-} 络合, CuCO_3 占 68%, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 占 19%(图 3c)。 Pb^{2+} 的主要无机络合形式为 PbCO_3 , 占总活性无机态的 59%,但同时 Pb^{2+} 还可以与 Cl^- 生成 3 种形态的络合物,分别是 PbCl^+ 、 PbCl_2 和 PbCl_3^- , 这 3 种络合物总共占活性无机态的 34%(图 3d)。

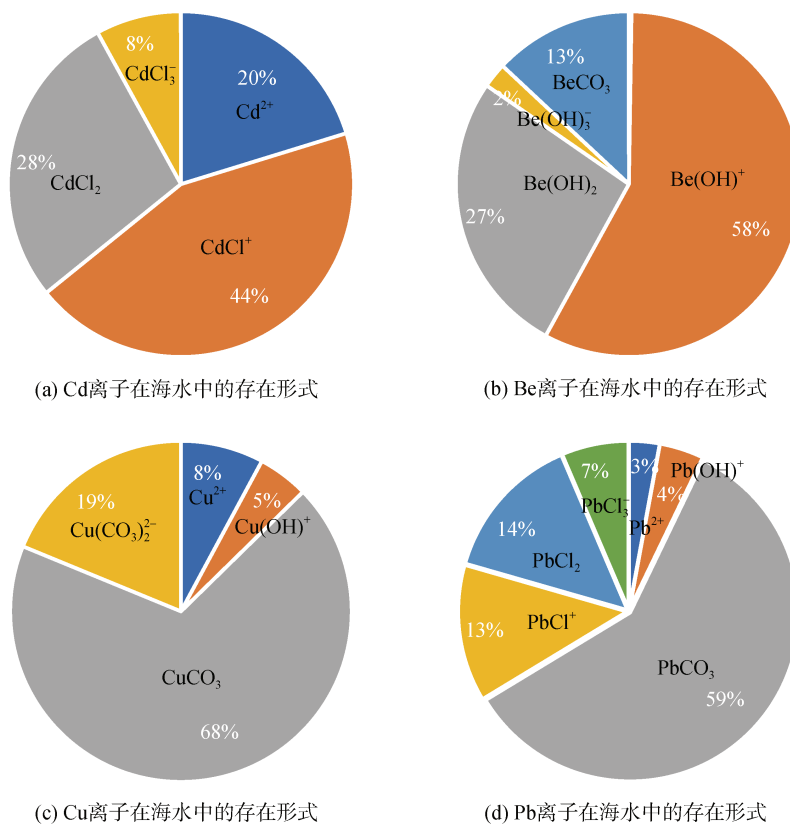


图 3 痕量元素的无机络合形态示意图^[30],以 Cd, Be, Cu, Pb 为例

Fig. 3 Schematic diagram of the proportion of inorganic complex forms of Cd, Be, Cu, and Pb in seawater^[30]

2.2 迁移转化

痕量元素在海洋水体中通过密切地参与生物地球化学反应,广泛分布于纷杂的生物和化学载体之中,实现了其从水体(液相)向颗粒(固相)的迁移转化。随着生物和非生物载体的沉降以及水体的运移

输送,溶解态与颗粒态的痕量元素通过“沉积物—海水”界面进入表层沉积物。沉积物—海水界面作为固相(沉积物)和液相(海水)的天然分界,在极小的物理空间里完成了介质特性的转变,因此沉积物—海水界面处的密度、粒度、pH、电位、溶解氧、元素

活性等环境条件存在着十分剧烈的变化^[31-32]。当水体和颗粒物将不同赋存状态且来源多样的微量元素首次运移到沉积物表面时,将会受到沉积物—海水界面处环境条件剧变的强烈影响,在物理(噪音水平升高与物理扰动)、化学(碳酸盐饱和度下降)、生物(钙质壳形成困难)等过程的耦合作用下,水体、颗粒物、间隙水和表层沉积物中的微量元素将会在此界面处发生活跃的迁移转化,这些变化通常会反复进行并持续一定时间,直至环境条件最终稳定后,相关微量元素才会实现长久埋藏^[33]。

由于不同的微量元素往往会参与特定的生物地球化学过程,从而络合、吸附、包含于特定的配体和颗粒物之中^[34],因此微量元素在沉积物—海水间的迁移转化实际上关键受控于微量元素所参与的生物地球化学过程及其后续的运移输送介质(图4)。从物质循环的角

度来看,由于Cd、Co、Cu、Mo和Ni等可密切参与生命代谢,因而多存在于有机颗粒物中;As、Se、Sb和V等主要参与铁和锰的化学反应,易存在于铁锰(氢)氧化物颗粒中;而Cr、Ge和稀土元素等多直接来自于陆源物质,所以主要存在于陆源碎屑中^[35]。在沉积物—海水界面处,伴随着有机物分解、硝酸盐还原、铁锰氧化物还原等早期成岩作用,包含在上述颗粒态载体中的微量元素将被释放进入上覆水和间隙水。进入上覆水的溶解态微量元素部分会再次被生物利用,或被颗粒态载体吸附^[36],然后通过沉降作用又回到沉积物—海水界面处。而进入间隙水的溶解态微量元素则会与惰性有机物、自生铁硫化物(FeS、FeS₂)、自生碳酸盐矿物和自生黏土矿物等结合,并被长期埋藏。以上“吸附—沉降—释放(埋藏)”的过程反复在沉积物—海水界面发生,构成了微量元素的迁移转化。

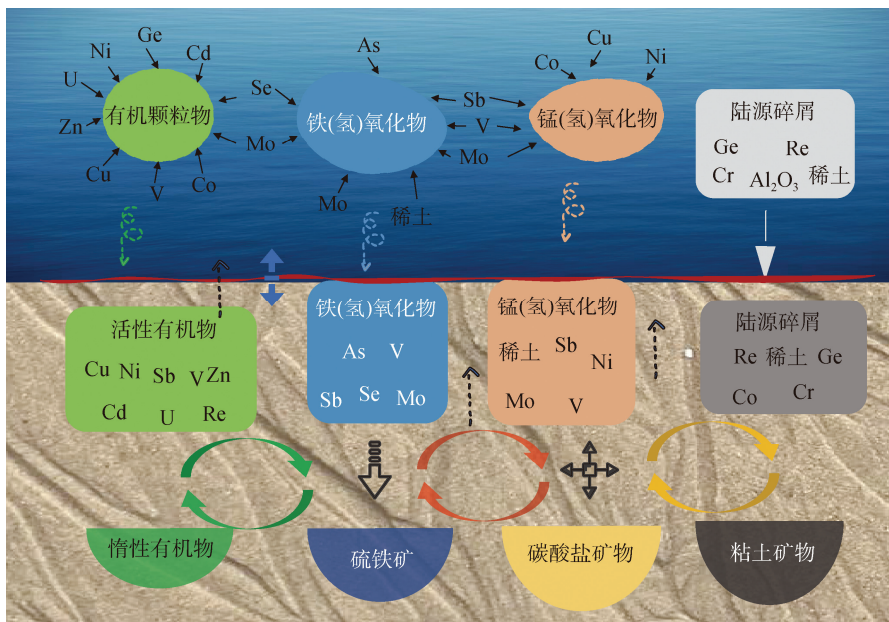


图4 微量元素在海水、沉积物-海水界面、沉积物之间的迁移转化^[20]

Fig. 4 Migration and transformation of trace elements in seawater, sediment-seawater interface, and sediment

3 海洋酸化对近海沉积物—海水界面微量元素生物地球化学特性的影响

有关海洋微量元素的系统认识最早可追溯到1970s开展的GEOSECS(Geochemical Ocean Sections Study)计划^[37],而人们在更早以前就已经认识到CO₂的加入将会导致海洋酸化,但是有关海洋酸化与微量元素相互作用的研究开展时间却并不太长。本节将在前面两节有关海洋酸化过程和微量元素生物地球化学特性总结的基础上,分析总结海洋酸化

对微量元素在沉积物—海水界面处生物地球化学特性的影响。

3.1 对赋存形态的影响

微量元素在海洋酸化条件下的存在形态及含量变化首先引起了人们的重视。前文的总结已表明,微量元素在海洋环境中并非仅以游离态存在,而是多以无机或有机络合物的形式存在。酸化所引发的OH⁻和CO₃²⁻降低将使得与之络合的金属[Cu(II)、Fe(II)、Ni(II)、Pb(II)、稀土等]更易解离,进而对痕量金属

在水体中的溶解度、吸附作用及氧化还原速率产生影响^[30]。海水酸化所引发的氢离子、碳酸盐和氢氧化物浓度的变化会直接影响无机金属配合物的形态,氢离子和游离态金属离子浓度的变化将影响金属配合物与溶解有机物的形态。由此评估海洋酸化对金属化学形态的影响程度可以为评估酸化对可被生物吸收的金属影响提供借鉴与支撑。

海洋环境中 CO_3^{2-} 变化对 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 形态的影响在所有金属都具有代表性。Millero 等^[30]的研究表明,到 2250 年全球海水平均 pH 下降 0.7 时, CuCO_3 和 FeCO_3 两种络合物的浓度均有不同程度的下降,届时 CuCO_3 将减少为现在浓度的 90%,而 FeCO_3 则甚至减少为现在浓度的 30%;伴随着 CO_3^{2-} 络合态金属含量的降低,自由离子态金属含量则会增加,其中 $\text{Cu}(\text{II})$ 增加较高,为目前的 3.9 倍, $\text{Fe}(\text{II})$ 也将增加为现在的 1.3 倍(图 5)。海洋酸化的另一个后果则是 H^+ 含量升高,由于 H^+ 的正电荷效应将造成有机颗粒的表面吸附位点减少,吸附金属能力下降,从而抑制了有机配体的络合能力,从而改变痕量金属的有机络合形态^[23]。例如 Louis 等^[38]的研究认为,较低的 pH 环境可能会使与 Cu 络合的有机配体位点的有效浓度降低 25%; Gledhill 等^[39]通过建模研究了酸化对河口水体中 Cu 和 Fe 有机络合形态形成的影

响,模型结果表明随着 pH 值的降低,这些金属的有机络合态浓度将减少,无机态浓度将增加。上述过程均会使游离态金属 (M^{n+}) 绝对含量显著升高(4%~30%)^[40]。

海洋酸化不仅可以直接通过 CO_3^{2-} 与 H^+ 改变痕量元素的形态和含量,还可通过影响痕量金属在海水中的氧化—还原反应速率进一步改变痕量元素的赋存状态。例如, $\text{Cu}(\text{II})$ 还原为 $\text{Cu}(\text{I})$ 的反应速率常数与 pH 正相关,随着海洋酸化加剧, $\text{Cu}(\text{II})$ 的还原速率将持续增加,因而 $\text{Cu}(\text{I})$ 的含量将会增加;而 $\text{Fe}(\text{II})$ 氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 的反应速率却与 pH 存在较强的负相关关系,25 °C 条件下,当 pH 从 8.1 降低到 7.4 时,会使得 $\text{Fe}(\text{II})$ 在海水中的半衰期从 1 min 增加到 24 min^[30],由此使海水中生物可利用的 $\text{Fe}(\text{II})$ 增加。由于痕量元素的生物毒性通常与其价态密切相关,因此对于特定的痕量元素,海洋酸化将会使其更快地向更强生物毒性的形态转化($\text{As}(\text{V}) \rightleftharpoons \text{As}(\text{III})$ 、 $\text{Cr}(\text{III}) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Pb}(\text{II}) \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{IV})$ 等),例如 $\text{As}(\text{III})$ 的毒性约为 $\text{As}(\text{V})$ 的 60 倍; $\text{Cr}(\text{VI})$ 的毒性约为 $\text{Cr}(\text{III})$ 的 100 倍,这些毒性更强的金属形态将更容易与细胞结合并随食物链在生物体内累积影响海洋生物甚至人类健康^[41]。这些结果均表明,海洋酸化可能会增加这些金属还原态的含量,从而增加其生物毒性。

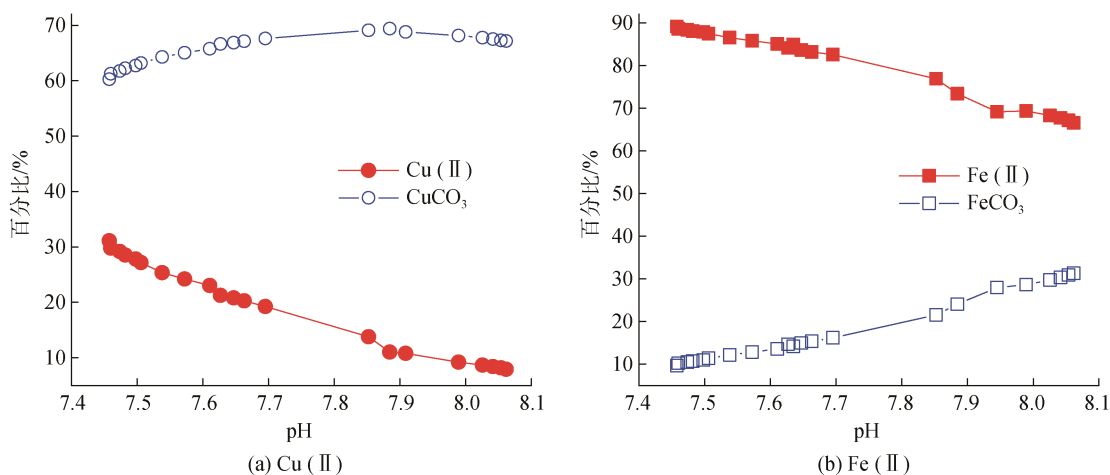


图 5 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 的游离态与碳酸根络合态存在形式随 pH 的变化^[30]

Fig. 5 Variations of free form $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{II})$ and carbonate complexed forms of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{II})$ along with pH change^[30]

3.2 对迁移转化的影响

沉积物作为海洋物质能量循环的关键载体,对痕量金属在整个海洋环境中的分布、迁移、转化都具有重要意义。当金属元素以溶解态形式释放到水体中时,可以通过各种途径转移到沉积物中,此时

沉积物既可以作为储库,也可以作为次生污染源。根据目前的现场调查和数值模拟可以预见,海洋酸化能够导致痕量金属从沉积物释放和有机配体中解离,从而促使沉积物中的痕量元素向水体迁移、释放^[42],改变痕量元素在沉积物—间隙水—上覆水之间已有

的分配,进一步影响痕量元素参与的诸多重要而复杂的海洋生物地球化学过程。

金属从沉积物到孔隙水和上覆水柱迁移的主要影响因素是金属存在于沉积物中的化学形态。对海洋沉积物进行的几项研究中提到,在高度污染的环境中,大部分金属元素主要与有机物结合(70%~80%)^[43-44],那么在酸化条件下有机络合物的减少很可能会影响金属在沉积物-海水界面的释放活化和再分布。在海洋沉积物表面附近释放的痕量元素可归因于有机质在沉积物表面的降解^[45-46],尤其海洋系统中 Cu 和 Ni 的运输主要由生物对有机物的吸收和吸附控制^[47-48]。由此海洋酸化对有机质的作用将大大影响痕量元素从有机物质中释放的过程。另一方面,微生物对痕量元素的活化也会产生一定的影响,通常是细菌通过其代谢活动加快有机物的部分分解及铁锰氢氧化物的相关溶解,促进痕量金属从沉积物中重新移动到孔隙水中^[49-50]。

一般而言,海洋酸化对从沉积物中向上迁移转化的痕量元素的影响与其在沉积物中的存在形态密切相关。那些稳定结合于沉积物晶格之中的元素[例如,铝(Al)和钾(K)等]基本不受海洋酸化的影响^[51],而对于以碳酸盐结合态存在的元素,例如钙(Ca),镉(Cd),铜(Cu),铁(Fe),锰(Mn),镍(Ni),铅(Pb),锌(Zn)等,在酸化条件下易于被释放进入周围水体成为溶解态^[52],其从沉积物向水体迁移的速率与 pH 呈负相关,且同时取决于元素与沉积物固相之间的结合强度。例如酸化引起的海水 pH 值降低可能会增加铁的溶解度^[30],但对铁生物利用度的影响仍取决于强有机铁配体的性质^[53]。图 6 展示了 Cd、Cu、Zn 三种元素从沉积物向水体的迁移系数随 pH 降低而升高的现象,分配系数定义为水中重金属浓度与沉积物中重金属浓度的比值,表明海洋酸化将导致沉积物中的 Cd、Cu、Zn 向水体快速迁移。与此同时,沉积物中不同组分对各形态痕量元素的吸附能力也会受到酸化的影响。例如,高岭石作为痕量元素在沉积物中的主要吸附物,其对金属阳离子的吸附受到 pH 的控制,pH 为 9 时被高岭石位点吸附的 Cu 和 Co 的百分比相对较高(>80%),但随着 pH 的降低高岭石位点对两种金属的吸附减弱,当 pH 降至 3 时,被吸附的 Cu 和 Co 的百分比仅仅不到 10%^[54]。

不同痕量元素对海洋酸化的响应程度还受到 pH 条件的严格控制,例如沉积物中的 Fe、Mn、Zn 等在中等酸化条件(pH=7.2)下就能够显著地向上覆水中

释放溶解态金属;而 Cd 和 Pb 只有在较低的 pH 条件下(pH=6.0)才能释放^[55]。当沉积物中释放的金属再次被吸附或结合于再悬浮颗粒物中而从上覆水中清除时,此时 pH 对痕量金属的影响是多方面且作用强烈的,水体的 pH 不仅会影响 Fe(II)、Mn(II)的氧化速率,还会影响金属与有机配体和铁锰氧化物等固相的结合,这两个过程均导致在高酸度(pH 6±1)的水体条件下金属的清除速度大于低酸度(pH 8.1±0.2)和中酸碱度(pH 7.2±0.2)的水体条件^[56]。

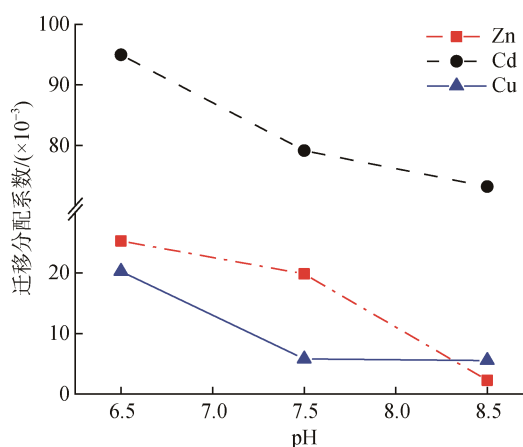


图 6 Cd、Cu 和 Zn 自沉积物向水体的迁移分配系数与 pH 的关系^[55]

Fig. 6 Distribution coefficient of heavy metals from sediment to water as a function of pH; the tested metal has lower mobility when the value of this parameter is lower^[55]

3.3 对生物可利用性的影响

痕量元素,包括 Fe、Zn、Mn、Cu、Co 和 Mo 等对生物功能(如光合作用、呼吸作用和营养物质吸收)至关重要。痕量元素的生物可用性可以影响海水中浮游植物的生长和群落结构^[57]。反过来,浮游生物同样对海洋中痕量元素的分布、化学形态和循环有控制作用,例如,通过释放能与金属离子结合的生物配体,通过生物作用将微量元素吸收到生物内部并在细胞表面还原和氧化金属^[58]。痕量元素作为海洋生物赖以生存的营养与功能元素,当其溶解态含量超过安全阈值时,也会对浮游及底栖生物产生显著的抑制与毒害作用,继而对海洋碳收支及营养物质循环产生深远影响^[58]。首先海洋酸化会导致水体中 OH⁻和 CO₃²⁻浓度的降低,它们可以在海水中与二价和三价阳离子形成强键,这些阴离子的减少会使海水中游离态金属离子浓度增加,由此直接将金属转化为对生物群更具毒性的形态^[59]。其次在酸化情

景下,有机酸与痕量金属会对海洋生物群落产生一定的联合作用,主要是强烈的加成作用(67%),并且有相当比例的协同作用(25%)和少数拮抗作用(8%)。例如,海洋酸化一定程度上可以缓解镉对牡蛎体内类胰蛋白酶的负面影响^[60],有研究认为这是因为 H⁺可以在生物体细胞表面形成配体而竞争性地降低金属阳离子的可用性^[61-62]。尽管海洋酸化对海洋痕量金属毒性具有一定的缓解效果,但海洋酸化和痕量金属之间的加成、协同作用在所有联合效应中仍占主导地位^[63]。

众所周知,海洋痕量元素的毒性效应和生物可利用性并不总是与海洋环境中的元素总量有关,还取决于痕量元素的赋存形态(包括游离态和弱络合态)以及沉积物的地球化学性质和生物的各种暴露途径。例如,Cu(II)被证实浓度低至 10⁻¹² mol/L 时就可以对海洋浮游生物产生毒性,但产生毒性的并不是总 Cu(II),而是活性态的 Cu(II),即生物可利用的 Cu。根据本文前面所总结的,海水中大部分痕量元素的无机形态只占据该类元素溶解态总量的很小

的比例,而绝大部分是以有机络合物的形式存在的。这一部分有机络合态的痕量元素在海洋酸化条件下将有相当多转化为无机络合态,从而成为生物可利用态。同时,海洋酸化还会促进沉积物中的痕量元素析出进入水体,这都可显著地影响痕量元素的生物可利用性。

表 2 简要总结了海洋酸化条件下痕量金属对常见水生生物的直接影响以及以特定方式改变金属对生物体的生理后果,最终影响它们的健康和生存。结果表明,海洋酸化会影响金属在海洋生物中的毒性、积累以及与细胞结合的程度:低 pH 与高浓度 Cu 会诱发石莼畸变并抑制其光合作用;低 pH 还会增加 Zn(II)、Cd(II)、Cu(II)在蛤蜊、牡蛎和乌贼等软体动物体内的生物积累,酸化程度加重与 pCO₂ 升高协同作用导致蛤蜊和牡蛎血细胞的吞噬活性、黏附能力降低,加剧 Cd(II)对生物免疫功能的负面影响,并可能进一步使生物体对病原体和疾病等其他压力敏感;另外加剧 TiO₂ 纳米颗粒对贻贝的生理功能损伤,增强 Hg(II)对斧文蛤的急性毒性。

表 2 海洋酸化条件下痕量金属对海洋生物造成的影响

Tab. 2 Effects of trace metals on marine organisms under the ocean acidification environment

物种	影响作用	参考文献
石莼(<i>Ulva prolifera</i>)	低 pH 与高浓度 Cu 会导致石莼畸变并抑制其光合作用	[62]
乌贼(<i>Sepia officinalis</i>)		[63]
蛤蜊(<i>Mercenaria mercenaria</i>)	酸化使 Zn(II)、Cd(II)、Cu(II)的生物积累增加,加剧了 Cd(II)对免疫功能造成的损害	[64-65]
牡蛎(<i>Crassostrea virginica</i>)		
贻贝(<i>Mytilus coruscus</i>)	低 pH 加剧了 TiO ₂ 纳米颗粒对贻贝生理功能损伤	[66]
斧文蛤(<i>Meretrix lamarckii</i>)	酸化增强了 Hg(II)的急性毒性	[67]

4 总结与展望

本文从海洋酸化的主要化学过程与变化趋势入手,详细介绍了痕量元素在上覆水、沉积物-海水界面、沉积物中的主要赋存状态、变化特征和迁移转化的全过程。在此基础上系统梳理了海洋酸化对痕量元素赋存形态、迁移转化、生物可用性的影响,总结了酸化条件下痕量元素生物地球化学行为的关键因素。沉积物-海水界面作为海洋物质能量循环转化的关键通道,海洋酸化对痕量元素各种行为的影响也必将通过沉积物-海水界面这一通道而实现。关注酸化条件下痕量元素在沉积物-海水界面处的释放与沉降过程,了解沉积物、间隙水、上覆水环境中痕量元素赋存形态、含量水平的动态变化,这将为明确全

球气候变化背景下痕量元素海洋生态效应的时空变化、掌握海洋环境中不同形态的痕量元素对环境演变的指示与反馈提供有力支撑。

与此同时,由于海洋环境的多相性与复杂性,有关海洋酸化对沉积物中金属环境行为的潜在影响知之甚少,酸化可间接改变海底沉积物的条件和性质,导致沉积物—海水界面处主要和微量元素的地球化学通量发生变化^[68],进一步影响氧化还原敏感元素的溶解度、生物利用度和毒性,对海洋生态系统产生有害影响。除此之外,目前对于典型污染物(重金属、有机污染物)和新型污染物与海洋酸化条件的联合毒性效应的研究也很少,其致毒机制尚不明确。多种环境条件如低氧现象与酸化的协同作用,及其对间隙水、上覆水中痕量元素的氧化还原特性,对沉

积物中铁锰氧化物、硫化物的生成与消耗的重要作用的关注并不充分^[69-70]。若要更详细地讨论在沉积物-海水界面发生的与酸化相关的金属形态、迁移行为、生物利用性及其毒性风险的变动影响,则在未来的研究中需要更加系统全面地将多种环境因子之间的联系与作用机制以及不同污染物之间的联合效应联系在一起,同时采用更贴近自然环境的研究方法以了解海洋酸化对金属生物有效性的原位影响,并对海洋酸化与重金属影响的协同作用造成的长期动态变化加以关注,才能对海洋酸化的响应机理及其对沉积物-水界面重金属的影响变化有更加全面的理解。

参考文献:

- [1] ORR J C, FABRY V J, AUMONT O, et al. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms[J]. *Nature*, 2005, 437: 681-686.
- [2] KERR R A. Ocean acidification unprecedented, unsettling[J]. *Science*, 2010, 328(5985): 1500-1501.
- [3] HÖNISCH B, RIDGWELL A, SCHMIDT D N, et al. The geological record of ocean acidification[J]. *Science*, 2012, 335(6072): 1058-1063.
- [4] CALDEIRA K, WICKETT M E. Oceanography: anthropogenic carbon and ocean pH[J]. *Nature*, 2003, 425(6956): 365.
- [5] 曲宝晓, 宋金明, 李学刚. 海洋酸化之时间序列研究进展[J]. *海洋通报*, 2020, 39(3): 281-290.
QU Baoxiao, SONG Jinming, LI Xuegang. Advances in ocean acidification time-series studies[J]. *Marine Science Bulletin*, 2020, 39(3): 281-290.
- [6] RIEBESELL U, ZONDERVAN I, ROST B, et al. Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂[J]. *Nature*, 2000, 407(6802): 364-367.
- [7] 汪思茹, 殷克东, 蔡卫君, 等. 海洋酸化生态学研究进展[J]. *生态学报*, 2012, 32(18): 5859-5869.
WANG Siru, YIN Kedong, CAI Weijun, et al. Advances in studies of ecological effects of ocean acidification[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, 32(18): 5859-5869.
- [8] 徐雪梅, 吴金浩, 刘鹏飞. 中国海洋酸化及生态效应的研究进展[J]. *水产科学*, 2016, 35(6): 735-740.
XU Xuemei, WU Jinhao, LIU Pengfei. Research progress of ocean acidification and its ecological efficiency in China[J]. *Fisheries Science*, 2016, 35(6): 735-740.
- [9] FEELY R A, DONEY S C, COOLEY S R. Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO₂ world[J]. *Oceanography*, 2009, 22(4): 36-47.
- [10] HAUGAN P M, DRANGE H. Effects of CO₂ on the ocean environment[J]. *Energy Conversion and Management*, 1996, 37(6/8): 1019-1022.
- [11] BREWER P G. Ocean chemistry of the fossil fuel CO₂ signal: The haline signal of “business as usual”[J]. *Geophysical Research Letters*, 1997, 24(11): 1367-1369.
- [12] BREITBARTH E, BELLERBY R J, NEILL C C, et al. Ocean acidification affects iron speciation during a coastal seawater mesocosm experiment[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(3): 1065-1073.
- [13] 吴雪婷, 刘丽华, 吴能友, 等. 海洋沉积物中早期成岩作用地球化学研究进展[J]. *海洋地质前沿*, 2015, 31(12): 17-26.
WU Xueting, LIU Lihua, WU Nengyou, et al. Geochemistry of early diagenesis in marine sediments: Research progress[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2015, 31(12): 17-26.
- [14] MILLERO F, PIERROT D. Speciation of metals in natural waters[M]//GIANGUZZA A, PELIZZETTI E, SAMMARTANO S. Chemistry of marine water and sediments. Berlin: Springer, 2002: 193-220.
- [15] BRULAND K W. Complexation of cadmium by natural organic ligands in the central North Pacific[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(5): 1008-1017.
- [16] ELLWOOD M J, VAN DEN BERG C M G. Determination of organic complexation of cobalt in seawater by cathodic stripping voltammetry[J]. *Marine Chemistry*, 2001, 75(1/2): 33-47.
- [17] SAITO M A, MOFFETT J W. Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work[J]. *Marine chemistry*, 2001, 75(1/2): 49-68.
- [18] ZHANG H, VAN DEN BERG C M G, WOLLAST R. The determination of interactions of cobalt (II) with organic compounds in seawater using cathodic stripping voltammetry[J]. *Marine Chemistry*, 1990, 28(4): 285-300.
- [19] VAN DEN BERG C M G. Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO₂. I. Theory[J]. *Marine Chemistry*, 1982, 11(4): 307-322.
- [20] SUNDA W G, KLAVENESS D, PALUMBO A V. Bioassays of cupric ion activity and copper complexation[M]//KRAMER J M, DUINKER J C (Eds.), Complexation of trace metals in natural waters, The Netherlands: Springer, 1984: 399-409.
- [21] VAN DEN BERG C M G. Determination of the complexing capacity and conditional stability constants of complexes of copper (II) with natural organic ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry of copper-catechol complex ions[J]. *Marine Chemistry*, 1984, 15(1): 1-18.

- [22] MOFFETT J W, ZIKA R G. Solvent extraction of copper acetylacetonate in studies of copper (II) speciation in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1987, 21(4): 301-313.
- [23] GLEDHILL M, VAN DEN BERG C M G. Determination of complexation of iron (III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry[J]. *Marine Chemistry*, 1994, 47(1): 41-54.
- [24] WU J F, LUTHER III G W. Complexation of Fe (III) by natural organic ligands in the Northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 50(1/4): 159-177.
- [25] RUE E L, BRULAND K W. Complexation of iron (III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method[J]. *Marine chemistry*, 1995, 50(1/4): 117-138.
- [26] VAN DEN BERG C M G. Evidence for organic complexation of iron in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 50(1/4): 139-157.
- [27] VAN DEN BERG C M G, NIMMO M. Determination of interactions of nickel with dissolved organic material in seawater using cathodic stripping voltammetry[J]. *Science of the Total Environment*, 1987, 60: 185-195.
- [28] CAPODAGLIO G, COALE K H, BRULAND K W. Lead speciation in surface waters of the eastern North Pacific[J]. *Marine Chemistry*, 1990, 29: 221-233.
- [29] BRULAND K W. Complexation of zinc by natural organic ligands in the central North Pacific[J]. *Limnology and oceanography*, 1989, 34(2): 269-285.
- [30] MILLERO F, WOOSLEY R, DITROLIO B, et al. Effect of ocean acidification on the speciation of metals in seawater[J]. *Oceanography*, 2009, 22(4): 72-85.
- [31] LERMAN A. Chemical exchange across sediment-water interface[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1978, 6(1): 281-303.
- [32] SANTACHI P H, AMDURER M, ADLER D, et al. Relative mobility of radioactive trace elements across the sediment-water interface in the MERL model ecosystems of Narragansett Bay[J]. *Journal of Marine Research*, 1987, 45(4): 1007-1048.
- [33] 张连杰, 朱龙海, 张盼, 等. 渤海湾表层沉积物元素地球化学分布特征与影响因素[J]. *海洋科学*, 2019, 43(6): 78-87.
ZHANG Lianjie, ZHU Longhai, ZHANG Pan, et al. Geochemical distribution and its controlling factors of the surface sediments in the Bohai Bay[J]. *Marine Sciences*, 2019, 43(6): 78-87.
- [34] 姚佳佳, 吴瑶, 杨茹君, 等. 海水中腐殖质对溶解态铁的络合及其影响因素[J]. *海洋科学*, 2022, 46(5): 169-178.
YAO Jiajia, WU Yao, YANG Rujun, et al. Fe complexation by humic substances in seawater and its influencing factors[J]. *Marine Sciences*, 2022, 46(5): 169-178.
- [35] SMRZKA D, ZWICKER J, BACH W, et al. The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: A review[J]. *Facies*, 2019, 65(4): 1-47.
- [36] MIRANDA L S, AYOKO G A, EGODAWATTA P, et al. Adsorption-desorption behavior of heavy metals in aquatic environments: Influence of sediment, water and metal ionic properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126743.
- [37] CRAIG H. The GEOSECS PROGRAM: 1970-1971[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1972, 16(1): 217-219.
- [38] LOUIS Y, GARNIER C, LENOBLE V, et al. Characterisation and modelling of marine dissolved organic matter interactions with major and trace cations[J]. *Marine Environmental Research*, 2009, 67(2): 100-107.
- [39] GLEDHILL M, ACHTERBERG E P, LI K, et al. Influence of ocean acidification on the complexation of iron and copper by organic ligands in estuarine waters[J]. *Marine Chemistry*, 2015, 177: 421-433.
- [40] BYRNE R H. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios[J]. *Geochemical Transactions*, 2003, 3(2): 11-16.
- [41] GAULIER C, ZHAO C Y, GUO W, et al. Trace metal speciation in North Sea coastal waters[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 692: 701-712.
- [42] 俞慎, 厉红波. 沉积物再悬浮—重金属释放机制研究进展[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(7): 1724-1731.
YU Shen, LI Hongbo. Perspectives on the release of heavy metals via sediment resuspension[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(7): 1724-1731.
- [43] HELLALI M A, ZAABOUB N, OUESLATI W, et al. Diagenetic processes and sediment-water exchanges of heavy metals in the Mejerda River Delta (Gulf of Tunis)[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(9): 6665-6679.
- [44] PETRANICH E, CROCE S, CROSER A M, et al. Mobility of metal (loid) s at the sediment-water interface in two tourist port areas of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(27): 26887-26902.
- [45] FONES G R, DAVISON W, HAMILTON-TAYLOR J. The fine-scale remobilization of metals in the surface sediment of the North-East Atlantic[J]. *Continental shelf research*, 2004, 24(13/14): 1485-1504.
- [46] TANKERE-MULLER S, ZHANG H, DAVISON W, et al. Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 106(1/2): 192-207.

- [47] VIJAYARAGHAVAN K, JEGAN J, PALANIVELU K, et al. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(3): 419-426.
- [48] VAN DE VELDE S J, HYLÉN A, KONONETS M, et al. Elevated sedimentary removal of Fe, Mn, and trace elements following a transient oxygenation event in the Eastern Gotland Basin, central Baltic Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 271: 16-32.
- [49] ZHU Q Z, ALLER R C, FAN Y Z. Two-dimensional pH distributions and dynamics in bioturbated marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(19): 4933-4949.
- [50] ZHOU C Y, GAO Y, GAULIER C, et al. Advances in understanding mobilization processes of trace metals in marine sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(23): 15151-15161.
- [51] ARDELAN M V, STEINNES E. Changes in mobility and solubility of the redox sensitive metals Fe, Mn and Co at the seawater-sediment interface following CO₂ seepage[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(2): 569-583.
- [52] BUYKX S E J, BLEIJENBERG M, van den HOOP M, et al. The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfide-rich freshwater sediments using a sequential extraction procedure[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, 2(1): 23-27.
- [53] SHI D L, XU Y, HOPKINSON B M, et al. Effect of ocean acidification on iron availability to marine phytoplankton[J]. *Science*, 2010, 327(5966): 676-679.
- [54] PHIRI C, SHIMAZUI D, OTAKE T, et al. Geochemical behavior of heavy metals in sludge effluents and solid deposits on the Zambian Copperbelt: Implication for effluent treatment and sludge reuse[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 769: 144342.
- [55] RIBA I, GARCIA-LUQUE E, BLASCO J, et al. Bioavailability of heavy metals bound to estuarine sediments as a function of pH and salinity values[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2003, 15(4): 101-114.
- [56] ATKINSON C, JOLLEY D F, SIMPSON S. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(9): 1428-1437.
- [57] LORENZO M R, SEGOVIA M, CULLEN J T, et al. Particulate trace metal dynamics in response to increased CO₂ and iron availability in a coastal mesocosm experiment[J]. *Biogeosciences*, 2020, 17(3): 757-770.
- [58] SMETACEK V, KLAAS C, STRASS V H, et al. Deep carbon export from a Southern Ocean iron-fertilized diatom bloom[J]. *Nature*, 2012, 487(7407): 313-319.
- [59] BOTTÉ A, SEGUIN C, NAHRGANG J, et al. Lead in the marine environment: concentrations and effects on invertebrates[J]. *Ecotoxicology*, 2022: 1-14.
- [60] GÖTZE S, MATOO O B, BENIASH E, et al. Interactive effects of CO₂ and trace metals on the proteasome activity and cellular stress response of marine bivalves *Crassostrea virginica* and *Mercenaria mercenaria*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 149: 65-82.
- [61] FRANKLIN N M, STAUBER J L, MARKICH S J, et al. pH-dependent toxicity of copper and uranium to a tropical freshwater alga (*Chlorella* sp.)[J]. *Aquatic Toxicology*, 2000, 48(2/3): 275-289.
- [62] GAO G, LIU Y M, LI X S, et al. Expected CO₂-induced ocean acidification modulates copper toxicity in the green tide alga *Ulva prolifera*[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2017, 135: 63-72.
- [63] JIN P, ZHANG J L, WAN J F, et al. The combined effects of ocean acidification and heavy metals on marine organisms: A meta-analysis[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2021, 8: 801889.
- [64] IVANINA A V, SOKOLOVA I M. Interactive effects of pH and metals on mitochondrial functions of intertidal bivalves *Crassostrea virginica* and *Mercenaria mercenaria*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 144: 303-309.
- [65] 宋宏策, 姜秋云, 李玲玲, 等. 不同长牡蛎群体对海水酸化的生理响应差异分析[J]. *海洋科学*, 2020, 44(1): 132-141.
SONG Hongce, JIANG Qiuyun, LI Lingling, et al. Analysis of physiological responses in different populations of *Crassostrea gigas* to seawater acidification[J]. *Marine Sciences*, 2020, 44(1): 132-141.
- [66] IVANINA A V, HAWKINS C, SOKOLOVA I M. Immunomodulation by the interactive effects of cadmium and hypercapnia in marine bivalves *Crassostrea virginica* and *Mercenaria mercenaria*[J]. *Fish & shellfish immunology*, 2014, 37(2): 299-312.
- [67] HU M, LIN D, SHANG Y, et al. CO₂-induced pH reduction increases physiological toxicity of nano-TiO₂ in the mussel *Mytilus coruscus*[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 40015.
- [68] 王婷, 郑佳慧, 胡梦红, 等. 海洋酸化对贝类的生理生态学影响研究进展[J]. *海洋科学*, 2022, 46(1): 192-202.
WANG Ting, ZHENG Jiahui, HU Menghong, et al. Advances in studies on the physiological and ecological effects of ocean acidification on shellfish[J]. *Marine Sciences*, 2022, 46(1): 192-202.
- [69] LIU W, LU G Y, WANG W X. In situ high-resolution two-dimensional profiles of redox sensitive metal mobility in sediment-water interface and porewater from estuarine sediments[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 820: 153034.

[70] MIAO C Y, XIE H H, ZHAN L S, et al. Blood pressure variability is more important than blood pressure level

in determination of end-organ damage in rats[J]. Journal of Hypertension, 2006, 24(6): 1125-1135.

Effect of offshore ocean acidification on the biogeochemical properties of trace elements at the sediment–seawater interface

GAO Wen-jing¹, QU Bao-xiao^{2, 3, 4}, YUAN Hua-mao^{2, 3, 4}, SONG Jin-ming^{2, 3, 4}

(1. College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 4. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Nov. 13, 2022

Key words: trace metals; ocean acidification; sediment-water interface; species; concentration; migration and transformation; bioavailability

Abstract: In the marine environment, trace elements play an important role in the material cycle, significantly regulate life metabolism, and inhibit and poison planktonic and benthic organisms. Therefore, they are considered a “double-edged sword” with significant biogeochemical consequences for the marine system. Since the Industrial Revolution, the oceans have undergone continuous atmospheric CO₂ absorption, resulting in a continuous decline in seawater pH, carbonate concentration, and global ocean acidification. As a new environmental stress factor, ocean acidification has disrupted the original balance of trace elements in sediment–interstitial water–overlying water systems, making the biogeochemical behavior of marine trace elements more complex and uncertain. In this review, the occurrence form and exchange process of trace elements in the sediment–seawater system are first discussed, followed by the diffusion, migration, and rebalance behavior of trace elements under ocean acidification conditions. Further, the subsequent toxic and bioavailability effects are analyzed. Finally, research on the ecological effects of trace elements caused by the combined action of ocean acidification and various environmental conditions and pollutants is prospected.

(本文编辑: 赵卫红)