

# 台湾海峡中、北部沉积物中磷的存在形态

许金树 李亮歌

(福建海洋研究所, 厦门)

**提要** 本文讨论了磷的 5 种存在形态及其分布规律, 海洋沉淀物中磷是以有机磷 ( $P_{Org}$ )、和无机磷 ( $P_{Inorg}$ ) 形式存在, 有机磷是有机质的组成部分, 无机磷又分为钙结合磷 ( $P_{Ca}$ )、铝结合磷 ( $P_{Al}$ )、铁结合磷 ( $P_{Fe}$ ) 和可溶性磷 ( $P_{Sol}$ )。

本海区  $P_{Ca}$  占总无机磷含量的 90%,  $P_{Al}$ ,  $P_{Fe}$  与有机碳 ( $C_{Org}$ ),  $Cu$ ,  $Zn$  含量呈正相关,  $P_{Sol}$  含量与氧化还原环境有关, 还原条件下含量增大。

海洋沉积物中磷存在着  $P_{Inorg}$  与  $P_{Org}$ 。 $P_{Inorg}$  是和沉积物中的  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Ca$  等结合为无机态化合物而存在, 它们与水体不断地进行交换、溶解、沉积, 尤其在湾内缺氧的条件下, 沉积物中磷酸盐大量溶出<sup>[7]</sup>, 这在海洋磷循环中起着重要作用。沉积物中  $P_{Org}$  可能控制总碳  $C_{Total}$  循环<sup>[4,6]</sup>。所以, 对不同结合态磷的研究颇有理论与实际价值。近年来海洋学家把研究磷的存在形态作为探讨物质迁移、成岩过程以及碳、磷循环的一个重要课题。

本文将对台湾海峡沉积物中磷的存在形态及其分布规律, 它们与  $C_{Org}$ ,  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ , 粘土含量的关系以及成岩过程中诸结合态磷的变化进行粗浅分析。

## 一、各结合态磷的提取及分析方法

根据所用提取剂的不同, 有的把磷分为三态, 即磷酸钙、铝铁结合态磷和有机磷<sup>[8]</sup>; 有的分为五态, 即可溶态磷 ( $P_{Sol}$ )、铝结合磷 ( $P_{Al}$ )、铁结合磷 ( $P_{Fe}$ )、钙结合磷 ( $P_{Ca}$ ) 及有机磷  $P_{Org}$ <sup>[7]</sup>。我们把磷分为五态进行分析<sup>[1,5]</sup>。

### 1. 全磷 ( $P_{Total}$ )

以磷钼蓝法测定, 含量以  $10^{-6}$  表示 (以下各结合态磷含量均以  $10^{-6}$  为单位表示)。

### 2. 无机磷 ( $P_{Inorg}$ )

(1) 用酸性  $NH_4F$  溶液提取, 以磷钼蓝分光光度法测定。

(2) 以 4 种无机态磷 ( $P_{Sol}$ ,  $P_{Al}$ ,  $P_{Fe}$ ,  $P_{Ca}$ ) 含量之和计算无机磷含量。

两种方法所得结果基本一致。本文采用 4 种无机态磷含量之和为无机磷含量。

### 3. 无机磷分级方法

(1) 可溶性磷 ( $P_{Sol}$ ): 沉积物先用  $NH_4Cl$  溶液提取, 所得溶液为可溶性磷。

(2) 铝结合态磷 ( $P_{Al}$ ): 经  $NH_4Cl$  溶液提取过的沉积物用中性  $NH_4F$  溶液提取, 提取液为磷酸铝, 因为  $F^-$  与  $Al^{3+}$  结合, 形成稳定络合物, 而同样条件  $F^-$  不与铁离子形

成稳定络合物，磷酸钙也不会溶解。

(3) 铁结合态磷 ( $P_{Fe}$ ): 经上面分离后的沉积物，用 NaOH 溶液提取的磷为  $P_{Fe}$ 。

(4) 钙结合态磷 ( $P_{Ca}$ ): 上述 NaOH 溶液提取后的残余物被  $H_2SO_4$  溶液所提取的磷为  $P_{Ca}$ 。

(5) 有机磷 ( $P_{Org}$ ):  $P_{Total}$  含量减去  $P_{Inorg}$  含量，即为  $P_{Org}$  含量。

## 二、表层沉积物中磷的赋存形态及其分布

### 1. $P_{Org}$ 含量分布

本海区有机磷含量范围为  $46-249(\times 10^{-6})$ ，平均值为  $149 \times 10^{-6}$ ，约占  $P_{Total}$  含量的 29%。闽江口附近和福建沿岸浅水区  $P_{Org}$  含量较高，大于  $200 \times 10^{-6}$ ，小于  $100 \times 10^{-6}$  的低含量区呈块状分布于本海区的东北角和西南隅，其余为  $100-200(\times 10^{-6})$  的中值区(如图 1)。

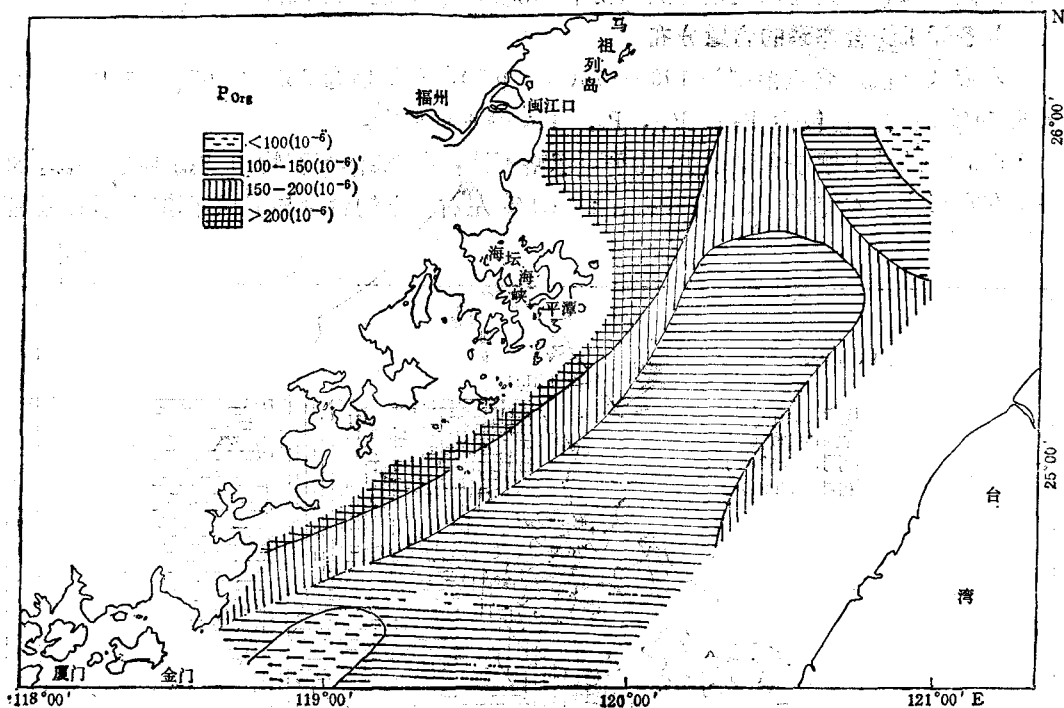


图 1 表层沉积物中  $P_{Org}$  的分布

Fig. 1 Distribution of organic phosphorus in surface sediments

由江河搬运入海的悬浮体磷，其  $P_{Org}$  和  $P_{Inorg}$  的比例，主要与季节和排放状况有关<sup>[3]</sup>。闽江口附近沉积物  $P_{Org}$  含量高，占  $P_{Total}$  的 51%，由此可见，闽江水体排放富含有机磷的物质入海。

$P_{Org}$  是有机质的组成部分，它的含量随  $C_{Org}$  含量变化而变化，呈正相关关系。相关系数  $r = 0.68$  (图 2)。有机质中  $C_{Org}/P_{Org}$  比值大小与许多因素有关，尤其与有机质的来源有关，海洋沉积物中部分有机质可能来自陆地，其  $C_{Org}/P_{Org}$  比值大于海源有机质<sup>[6]</sup>。

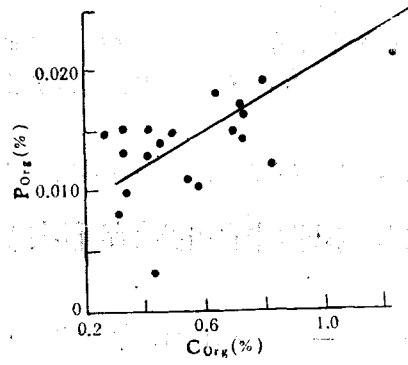


图2 C<sub>Org</sub> 与 P<sub>Org</sub> 相关图

Fig. 2 Correlation between organic carbon and organic phosphorus

所以在同一海区不同地理位置的沉积物中 C<sub>Org</sub>/P<sub>Org</sub> 比值不尽相同。

2. 各无机结合态磷的含量分布

本海区 P<sub>Inorg</sub> 含量范围为 190—470( × 10<sup>-6</sup>), 平均值为 362 × 10<sup>-6</sup>, 占 P<sub>Total</sub> 含量的 70% 左右。它包括 P<sub>Soil</sub>, P<sub>Al</sub>, P<sub>Fe</sub>, P<sub>Ca</sub> 等 4 种形态。

P<sub>Soil</sub> 在陆地土壤中含量很少, 几乎可忽略不计, 而在海洋沉积物中 P<sub>Soil</sub> 则是 P<sub>Inorg</sub> 的一种存在形式。本海区 P<sub>Soil</sub> 占 P<sub>Total</sub> 的 1.1% 左右。它的含量与沉积环境有关, 在福建

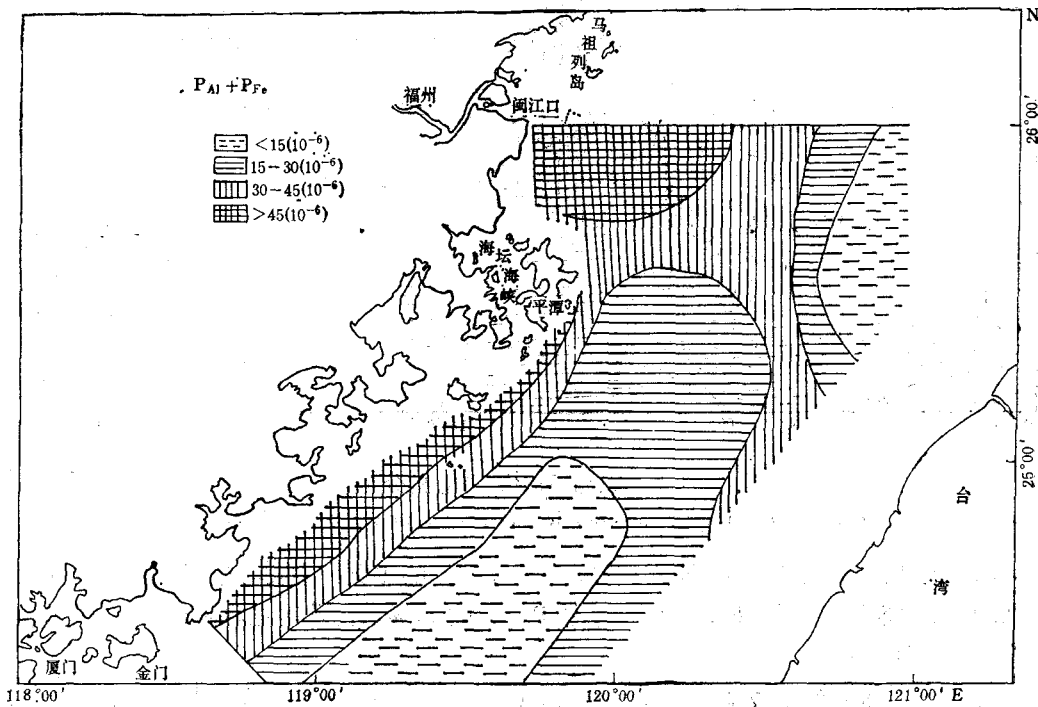
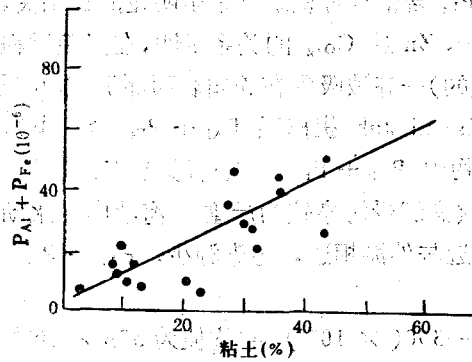
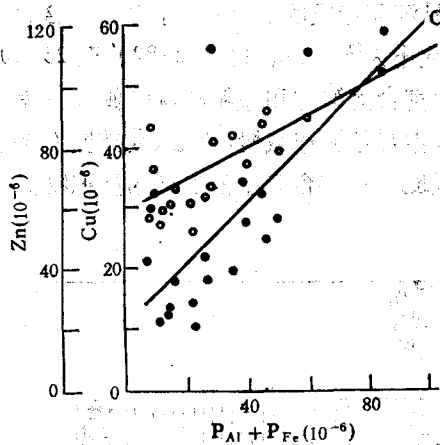
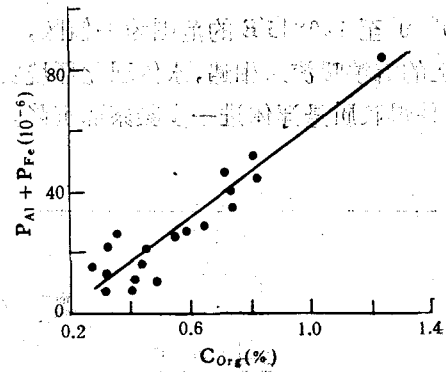


图3 表层沉积物中 P<sub>Al</sub> + P<sub>Fe</sub> 的分布

Fig. 3 Distribution of P<sub>Al</sub> + P<sub>Fe</sub> in surface sediments

图 4  $P_{Al} + P_{Fe}$  与粘土关系Fig. 4 The relationship between  $P_{Al} + P_{Fe}$  and clay图 5  $P_{Al} + P_{Fe}$  与 Cu, Zn 关系Fig. 5 The relationship between  $P_{Al} + P_{Fe}$  and Cu, Zn图 6  $P_{Al} + P_{Fe}$  与  $C_{org}$  的关系Fig. 6 The relationship between  $P_{Al} + P_{Fe}$  and organic carbon

近岸和闽江口附近沉积物中硫离子浓度较高,含量为 0.1—0.76mg/kg,应属于还原环境。表层沉积物中的磷酸铁,当缺氧状态时与  $H_2S$  进行反应,被还原成磷酸亚铁,而放出磷酸根离子<sup>[7]</sup>。因此,在闽江口附近及福建沿岸还原环境条件下,  $P_{s.o.1}$  含量相对大些。

$P_{Al} + P_{Fe}$  含量范围为 7.4—84.9 ( $\times 10^{-6}$ ),平均值为  $29.6 \times 10^{-6}$ ,约占  $P_{Tot.1}$  含量的 5.7%。含量分布与  $P_{org}$  相类似。以闽江口附近与福建近岸含量最高,向海峡中央递减,于调查区的东北角为低值区。另在本海区南部海峡中央形成东北走向的“舌状”低值区,以此往外扩展,含量递增,形成马蹄状中值区(图 3)。

$P_{Al} + P_{Fe}$  含量与沉积物粒度密切相关,沉积物中粘土含量越高,即颗粒越细表面能越大,则表面吸附能力强,所以在细颗粒的沉积物中  $P_{Al} + P_{Fe}$  含量高,它们之间呈正相关关系,  $r = 0.68$ ,如图 4 所示。

另外,  $P_{Al} + P_{Fe}$  含量与 Cu, Zn 含量也存在一定的正相关关系,其相关系数分别为 0.66, 0.68,如图 5。

沉积物中的  $P_{Al} + P_{Fe}$  含量与有机质含量呈明显的正相关,如图 6 所示,  $r = 0.94$ 。

$P_{Al} + P_{Fe}$  含量与  $Cu$ ,  $Zn$  及  $C_{org}$  的关系表明,在沉积过程中,  $P_{Al} + P_{Fe}$  是与污染物(包括有机的和无机的)一齐被吸附在碎屑表面而沉积,可见,沉积物中  $P_{Al} + P_{Fe}$  含量与污染状况有关。Hisashi Joh 提出以  $P_{Al} + P_{Fe}$  含量作为污染指标之一我们认为合理的<sup>[7]</sup>。因此,沉积物中  $P_{Al} + P_{Fe}$  含量与污染程度有关。由图 3 可见,闽江口附近  $P_{Al} + P_{Fe}$  含量高,说明该海域受污染较为严重。海峡中央水动力活跃,细颗粒物难于停留,  $121^{\circ}E$ ,  $26^{\circ}N$  附近与外海相连,污染源少,  $P_{Al} + P_{Fe}$  含量显著减少,污染程度轻。

$P_{Ca}$  含量范围为  $120-390(\times 10^{-6})$ ,平均值为  $326 \times 10^{-6}$ ,占  $P_{Total}$  含量的 63.8%。从平潭岛以北至闽江口附近为低值区,最低仅  $120 \times 10^{-6}$ ,大部分区域为  $150-350(\times 10^{-6})$  的中值区,在  $24^{\circ}20'$  至  $25^{\circ}40'N$ ,  $120^{\circ}00'$  至  $120^{\circ}45'E$  和调查区的东北角一小范围为高值区(图 7)。闽江口附近沉积物  $P_{Ca}$  含量低可能是由于富含磷酸盐的江水入海时,在低温、低酸碱度(pH)的条件下,  $P_{Ca}$  不易沉积造成的。Ross 指出,富含磷酸盐的低温水,当水温变暖,酸碱度增高,磷酸钙就沉淀出来<sup>[2]</sup>。本海区于  $24^{\circ}20'$  至  $25^{\circ}40'N$ ,  $120^{\circ}00'$  至  $120^{\circ}45'E$  的范围为高值区,可能由于富含溶解的和颗粒状磷的闽江低温水与北上的海峡暖流水相遇,水体理化环境发生变化,主要是流速减慢,水温、酸碱度(pH)增高,使得胶质悬浮体进一步凝聚而沉降,造成该区域堆积着含  $P_{Ca}$  较丰富的沉积物。

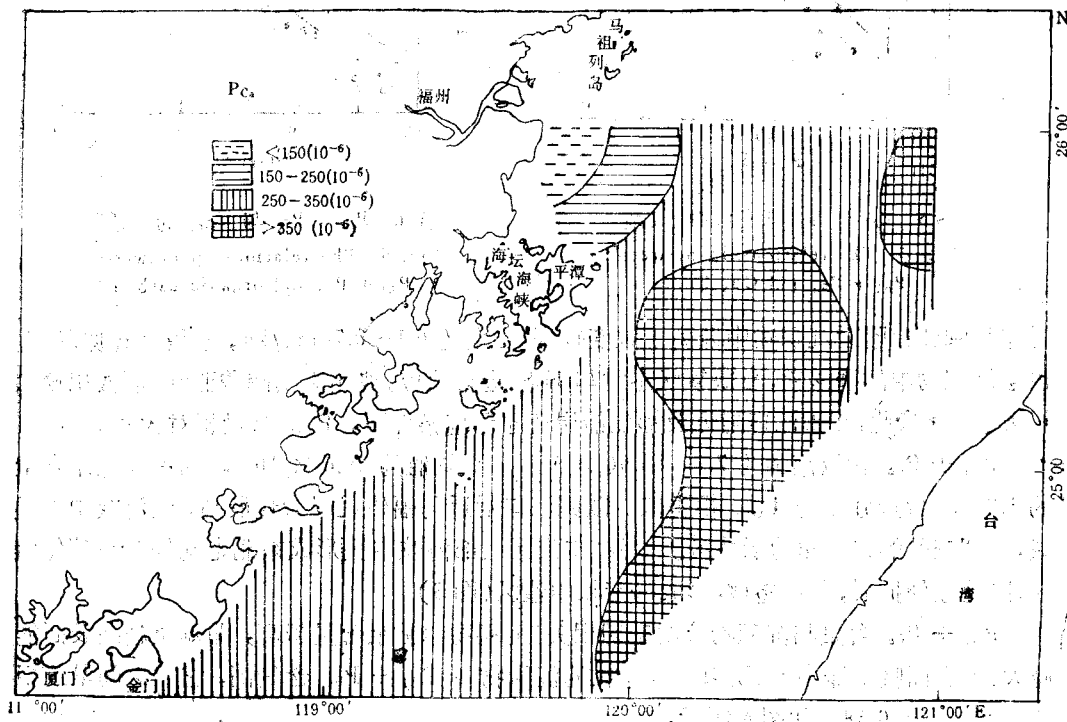


图 7 表层沉积物中  $P_{Ca}$  的分布

Fig. 7 Distribution of  $P_{Ca}$  in surface sediments

### 三、成岩过程磷的变化

我们选择 20-4 站、8-4 站、5204 站三个岩芯沉积物进行讨论。

1. 岩芯沉积物中  $P_{Org}$  与  $P_{Inorg}$  垂直含量变化如图 8 所示。20-4 站在揭露深度内，上下层沉积物中  $P_{Org}$  与  $P_{Inorg}$  含量较高，而且从底层往上， $P_{Total}$  含量略有增加趋势。8-4 站与 5204 站上下层沉积物中  $P_{Total}$  含量变化不显著，后者上下层  $P_{Org}$  含量都很小。

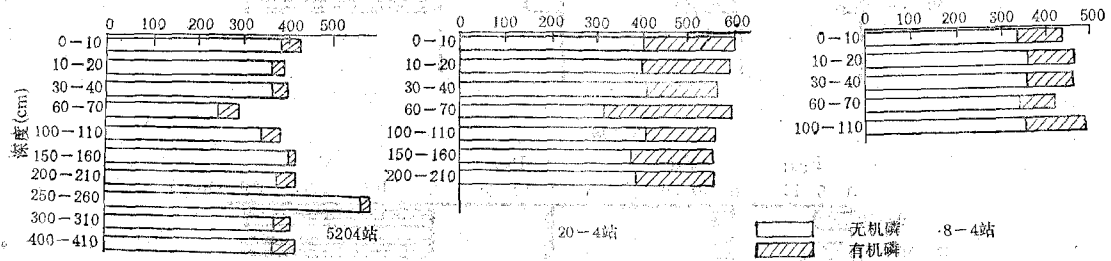


图 8 沉积物岩芯中  $P_{Org}$  和  $P_{Inorg}$  的垂直变化

Fig. 8 Vertical variation of  $P_{Org}$  and  $P_{Inorg}$  in Sedimentary core

2. 不同形态的  $P_{Inorg}$  及其含量变化规律，把  $P_{Inorg}$  分为  $P_{Al}$ 、 $P_{Fe}$ 、 $P_{Ca}$ 、 $P_{Sol}$  等 4 种形态(如图 9 所示)。

对比 3 个岩芯沉积物的 4 种无机态磷的分析结果，发现  $P_{Ca}$  含量彼此很接近，上、下层平均结果分别为：5204 站  $337 \times 10^{-6}$ ，20-4 站  $330 \times 10^{-6}$ ，8-4 站  $335 \times 10^{-6}$ 。 $P_{Inorg}$  含量的差异，主要在于  $P_{Al}$ 、 $P_{Fe}$  和  $P_{Sol}$  含量的不同。由于它们所处的地理位置、水动力状况及沉积环境不同，它们的变化规律也不尽相同。

20-4 站位于平潭岛的东北角 ( $25^{\circ}46'N$ ， $119^{\circ}57'E$ )，靠近闽江口，沉积物受污染影响较为严重，岩芯沉积物在揭露深度内，由下而上  $P_{Al}$  和  $P_{Fe}$  含量相对较高，并有增高趋势，表明受污染的影响近代有所增加。5204 站位于  $26^{\circ}N$ 、 $120^{\circ}30'E$ ；8-4 站位于本海区南部中央，它们距江口、海岸较远，受污染影响较轻， $P_{Al}$  和  $P_{Fe}$  含量均较少。

### 四、小 结

1. 沉积物中  $P_{Org}$  是有机质的组成部分，它的含量与  $C_{Org}$  含量呈正相关关系。但  $C_{Org}/P_{Org}$  比值大小主要与有机质来源有关。

2.  $P_{Ca}$  含量占  $P_{Total}$  含量 90%，起着重要作用。它的含量分布与水动力状况、水温、酸碱度 (pH) 等条件密切相关。

3.  $P_{Al} + P_{Fe}$  含量与沉积物泥质含量及 Cu、Zn 含量呈正相关关系；与  $C_{Org}$  含量呈现密切的正相关关系。 $P_{Al} + P_{Fe}$  含量可作为判断污染指标之一。

4.  $P_{Sol}$  含量与氧化还原环境有关，在缺氧还原条件下， $P_{Sol}$  含量增大。

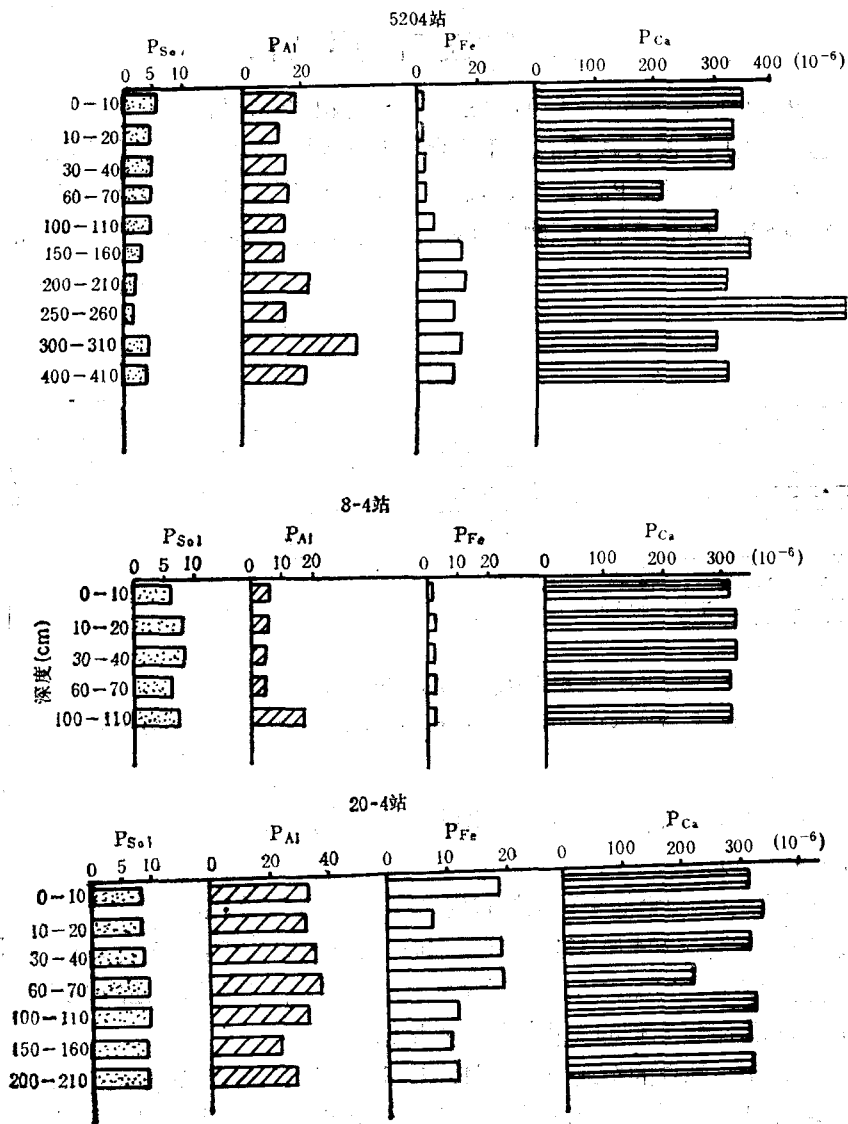


图9 沉积物岩芯中  $P_{Al}$ ,  $P_{Fe}$ ,  $P_{Ca}$ ,  $P_{Sol}$  的垂向变化

Fig. 9 Vertical variation of  $P_{Al}$ ,  $P_{Fe}$ ,  $P_{Ca}$ , and  $P_{Sol}$  in sedimentary core

5. 平潭岛东北角靠近闽江口区域的岩芯沉积物上下层  $P_{Al}$  和  $P_{Fe}$  含量相对较高, 而且自下而上含量出现增高趋势, 表明污染程度近代有所增加。

### 参 考 文 献

- [1] 南京农学院主编, 1981. 土壤农化分析. 农业出版社, 63—78.
- [2] Ross, D. A.; 1977. 海洋学导论. (李允武译, 1984). 科学出版社, 225—226.
- [3] Baturin, G. N., 1982. Phosphorites on the Sea Floor. Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam-Oxford-New York. 9 pp.
- [4] Broecker, W. S., T. Takahashi and H. J. Simpson, et al., 1979. Fate of fossil fuel carbon Dioxide and the Global Carbon budget. *Science* 206(4417): 415—416.
- [5] Chang, S. C. and M. L. Jackson, 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 84(2): 133—144.

- [6] Freney, J. R. and I. E. Galbally, 1982. Cycling of Carbon, Nitrogen, Sulfur and Phosphorus in Terrestrial and aquatic Ecosystems. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 133—141.
- [7] Hisashi Joh, 1983. Fractionation of phosphorus and releasable fraction in sediment mud of Osaka Bay. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 49(3): 447—454.
- [8] Morse, J. W. and N. Cook, 1978. The distribution and form of phosphorus in North Atlantic Ocean deep-sea and continental slope sediments. *Limnol. Oceanogr.* 23: 825—830.

## EXISTING FORMS OF PHOSPHORUS IN SEDIMENT FROM MIDDLE AND NORTHERN TAIWAN STRAIT

Xu Jinshu and Li Liangge

(Fujian Institute of Oceanology, Xiamen)

### ABSTRACT

This paper presents the result of a preliminary study on the existing form distribution of phosphorus and its content in sediment from middle and northern parts of Taiwan Strait.

In the area surveyed, the content of  $P_{Ca}$  makes up 90% of the total content of inorganic P; and the content distribution of  $P_{Ca}$  is closely related with hydrodynamics, sea water temperature, and pH value etc. The content of  $P_{Al}$  and  $P_{Fe}$  shows a positive correlation with that of organic carbon, Cu and Zn, and it can be used as an indicator of marine environment pollution. The content of soluble phosphorus is correlated with environmental oxidation-reduction, and it increases in reductive condition.