

长江口柱状沉积物中磷的存在形态 及其分布特征研究

安明梅¹, 王益鸣², 郑爱榕³

(1. 海南省海洋监测预报中心, 海南 海口 570206; 2. 浙江省舟山海洋生态环境监测站, 浙江 舟山 316000;
3. 厦门大学海洋学系 福建省高校海洋化学及应用技术重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 对长江口的柱状沉积物进行了总磷测定, 并运用 SEDEX 方法分析了长江口柱状沉积物中 5 种形态磷的含量和分布。研究表明, 柱状样沉积物不同站位各种形态磷的垂直分布各不相同, 由表至底呈现多种分布状态, 与沉积环境、沉积后的成岩作用有关。长江口柱状样沉积物有机磷的降解速率常数变化结果表明, 长江口海域有机磷的降解主要发生在沉积物表层和次表层。2 个柱状样沉积物中氮磷比远低于 16:1, 说明长江口近岸海域沉积物中的磷主要来自陆源。对柱状样的年代分析表明, 总磷含量随年代的变化有明显的区域特征性, 长江口总磷含量的高值与长江较大输沙量的年份具有一致性。

关键词: 磷; 分布特征; 柱状沉积物; 长江口

中图分类号: P736.41

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2018)03-0369-08

DOI:10.13634/j.cnki.mes.2018.03.009

Study on the chemical forms of phosphorus and their vertical distributions in core sediments from the Yangtze Estuary

AN Ming-mei¹, WANG Yi-ming², ZHENG Ai-rong³

(1. Hainan Marine monitoring and forecasting center, Haikou 570206, China; 2. Zhoushan Marine Ecology Environmental Monitoring Station, Zhoushan 316000, China; 3. Department of Oceanography and Fujian Universities Marine Chemistry and Applied Technology Key Laboratory, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The total phosphorous determination is conducted for the core sediments at the estuary of the Yangtze River, and the content and distribution of phosphorous in 5 forms in the core sediments at the estuary of the Yangtze River is analyzed with the method of SEDEX. The result of the research shows that the vertical distribution of the phosphorous in different forms at different stations of the core sediments appears with the status of multiple kinds of distributions which is related to the sedimentary environment and the diagenesis after the sedimentation. The result for the change of constant of degradation rate of the organic phosphorous in the core sediments at the estuary of the Yangtze River shows that the degradation of the organic phosphorous at the sea area of the estuary of the Yangtze River mainly happens at the surface and subsurface of the sediments. The nitrogen-phosphorus ratio in the 2 core sediments is far lower than 16:1; it indicates that the phosphorus in the sediments at the sea area close to the estuary of the Yangtze River is mainly originated from the source of land. The age analysis for the core samples shows that there are obvious regional characteristics for the total phosphorus due to the change by the age; the high value of the total phosphorus at the estuary of the Yangtze River is consistent with the age of which there is larger sediment transport rate for the Yangtze River.

Key words: phosphorus; distribution; columnar sediments; Yangtze River

收稿日期: 2017-05-16, 修订日期: 2017-09-08

基金项目: 浙江省环保科研计划项目(2008-30)

作者简介: 安明梅(1984-), 女, 山东泰安人, 工程师, 硕士研究生, 主要从事海洋调查与监测工作, E-mail: mingmeian@126.com

近岸海域是重要的经济带,与人类的生产生活密切相关。这里不仅蕴藏着丰富的生物、矿产资源,也是人类活动最为活跃的区域。近几年来,长江口外沿海随着地区工农业、养殖业以及港口的发展,海域的生态环境发生了较大的变化,污染问题也日趋严重,对海水养殖的发展造成一定的威胁。连续几年有大规模的赤潮爆发,使该海域已成为我国近海赤潮严重的区域之一^[1-2]。

国外对沉积物磷的研究主要包含沉积物磷的化学矿物学特征、各种形态磷的时空变化与分布规律、磷的埋藏作用以及磷在成岩过程中的再分配。RUBAN V 对泥水界面的磷释放研究表明,不是所有形态的磷都易释放,约 80% 的磷是活性的,其中大部分以铁结合态存在,钙结合态不到 20%^[3]。

国内环境工作者对不同的湖泊、海洋、河口、潮滩、海湾等沉积物中的磷形态进行了大量的研究。高丽等对滇池沉积物的研究显示,随水体 pH 的升高,沉积物的磷释放量明显增加;厌氧条件会促进沉积物中磷的释放;沉积物不同形态磷的垂向分布表现为表层含量大于底层^[4]。李宝等对滇池福保湾沉积物磷的形态研究显示,1) 无机磷是总磷的主要部分,湾内较高的可利用磷含量是导致福保湾水体严重富营养化的原因;2) 沉积物磷基本上随深度增加含量减小;3) 各形态磷之间未发现明显的相关关系^[5]。

但长江口柱状沉积物的各种形态磷方面的研究报道很少,侯立军等在 2001 年研究过长江口岸带柱状沉积物,讨论柱状沉积物中各形态 P 的分布特征受人类活动和沉积速率的影响^[6]。胡晓婷等在 2016 年采用 SMT 磷分级法研究长江口及其邻近海域沉积物中磷的赋存形态及分布特征,并探讨了总有机碳、盐度和碱性磷酸酶活性是影响磷赋存形态的主要因子^[7]。

本文运用 SEDEX 方法进行磷的各种赋存形态的分级浸提,研究柱状样沉积物中弱吸附态、铁结合态、自生磷灰石及钙结合态、碎屑态和有机态的磷的分布特征,并了解沉积物中有机磷的降解和 N/P 比值,揭示长江口近岸海域沉积物中磷的历史变化趋势,旨在为长江口沿岸海域水体富营养化的控制与赤潮发生的预防以及海洋环境保护提供基础数据。

1 材料与方法

本研究乘“浙海环监号”科考船采集,站位分布见图 1。

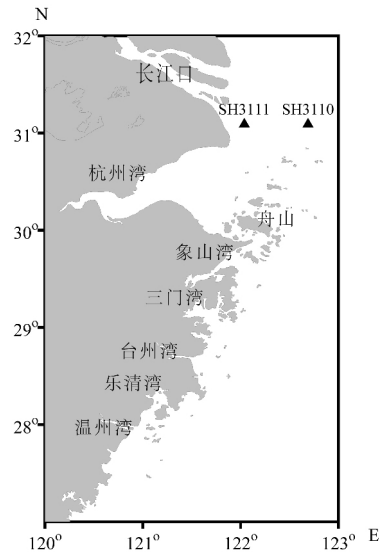


图 1 柱状样沉积物采样站位

Fig. 1 Sampling stations of columnar sediments

用柱状采样器采集柱状样,要求被采沉积物样品未受扰动和玷污。SH3110 柱状样长 105 cm,位于长江口(122°41'20"E、31°5'21"N),按 2 cm 间隔分成 30 个样品。SH3111 柱状样长 57 cm,位于长江口(122°2'17"E、31°5'21"N),按 2 cm 间隔分成 22 个样品。并测定氧化还原电位(Eh),随后现场立即密封冷冻。运回实验室后进行冷冻干燥,过 160 目筛后备用。

本文中的沉积物样品各种地球化学赋存形态磷的分级提取采用 SEDEX 方法^[8],共分 6 种形态,分别为弱吸附态、铁结合态、自生磷灰石及钙结合态、碎屑态和有机态。分级提取流程见图 2,沉积物样品总磷用凯式消解^[9];浸取液中的磷用磷钼蓝法测定^[9],吸光值用 723S 型分光光度计测定,误差小于 ±5%。具体方法:浸取液全量转移到 100 mL 的容量瓶中,定容至 100 mL,然后取 25 mL 定容好的溶液于 25 mL 比色管中,加入 0.5 mL 混合溶液,0.5 mL 抗坏血酸溶液,显色 5 min 后,选 882 nm 波长,5 cm 比色皿以蒸馏水作参比测定其吸光值 A。

利用²¹⁰Pb 法测定长江口柱状样 SH3110 和 SH3111 的沉积速率,采用作图法进行数据处理。

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

$$S = Z/t \quad (2)$$

按照(1)的指数衰变模型对数据进行拟合后,并根据(2)求得沉积物的平均沉积速率。其中: A_0 为沉积物表层 ($Z = 0$ cm) 的放射性活度; A_t 为深度 (Z cm) 的放射性活度; λ 为 ^{210}Pb 的衰变常数 ($\lambda = 0.03114/\text{a}$); Z 为沉积物的深度 (cm); t 为此深度 (Z) 沉积年龄 (a); S 为沉积速率 (cm/a)。

根据沉积物中有机磷含量下降的程度,进而可以了解它们的分解速率。设有机磷降解为一级反应^[10],用 Z 表示沉积物的深度 (cm); 用 C_0 、 C_z 分别表示深度为 0 cm 和 Z cm 时的有机磷含量; k 为降解速率常数 (/a); S 为沉积速率 (cm/a), 则有机磷降解参数 k 可表示为:

$$k = \text{Ln}(C_0/C_z) / (Z/S) \quad (3)$$

根据(3)式可以计算得有机磷的降解速率(k)。

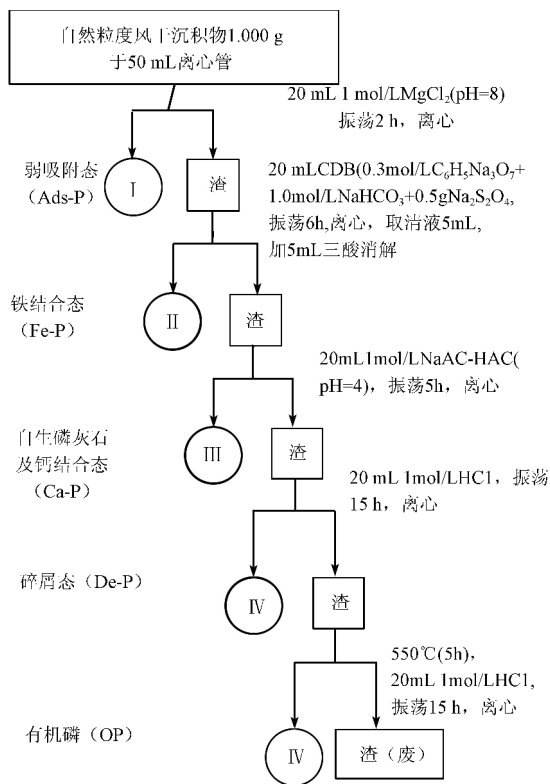


图 2 沉积物中磷的分级浸取

Fig. 2 Sequential extraction process of phosphorus in sediment

2 结果与讨论

2.1 长江口柱状样沉积物的沉积速率

SH3110 柱状样的平均沉积速率为 2.44 cm/a, 衰变曲线的线性相关系数 R^2 为 0.9664(图 3),

说明 SH3110 柱的自然沉积良好, 沉积环境较少受外部条件的扰动。

SH3111 柱状样的平均沉积速率为 1.13 cm/a, 衰变曲线线性相关系数 R^2 为 0.5178(图 3), 表明该柱的沉积状态不是很好, 扰动层厚度达 10 ~ 15 cm, 因此, 年代分析误差会较大。

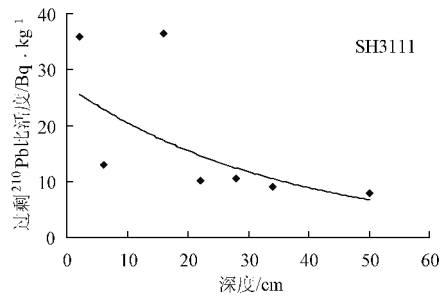
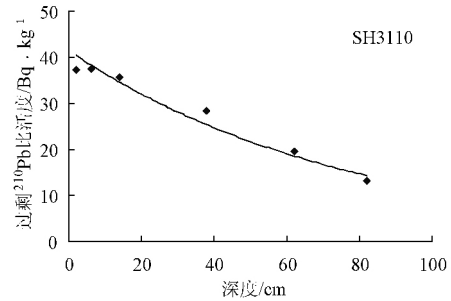


图 3 SH3110 和 SH3111 站位柱状样沉积物 ^{210}Pb 衰变曲线

Fig. 3 ^{210}Pb decay curve of core sediment of SH3110 and SH3111

2.2 总磷及各形态磷的含量、分布及其特征

2.2.1 总磷的含量、分布及其特征

长江口柱状样沉积物中总磷 (TP) 的平均值为 $(521.7 \pm 38.4) \times 10^{-6}$, 含量的变化范围为 $(437.7 \sim 673.0) \times 10^{-6}$ 。SH3110 站位的 TP 平均值为 $(531.0 \pm 28.6) \times 10^{-6}$, 变化范围为 $(437.7 \sim 593.5) \times 10^{-6}$; SH3111 站位的 TP 平均值为 $(509.1 \pm 46.5) \times 10^{-6}$, 变化范围为 $(447.8 \sim 673.0) \times 10^{-6}$ 。两柱状样沉积物中 TP 含量相近, 这是因为两柱状样同在长江口附近, 相距较近, 长江冲淡水中的泥沙携带的磷是其来源。长江口沉积物中的磷浓度受长江径流和输沙量的制约, 由于长江冲淡水及其携带的泥沙的输入, 给长江口提供了丰富的营养物质, 致使两柱状样的总磷浓度较高^[11]。

但从两个柱状样的垂直分布(图 4)看,

SH3110 柱状样在沉积物表层(0~6 cm)的总磷含量是随深度增加其含量逐渐递减,在表层以下虽然有些波动但整体上其含量逐渐递增。总体来说,SH3110 站位柱状样的整体波动不大,这与SH3110 柱的自然沉积良好,沉积环境较少受到外部条件扰动相符合。而SH3111 柱状样在沉积物表层(0~12 cm)随深度增加其含量逐渐递减,但表层以下呈现波动现象,这可能是因为SH3111 柱状样在长江口拦门沙地带,是最大的浑浊带,水动力较强,所以底层呈波状式波动,表层0~5 cm随深度减小其TP含量急剧增加,可能是近些年来,随着社会经济的发展和人类活动的增加,陆源输入不断增长,长江径流水体中磷的浓度明显增长^[12]。总磷含量随深度的变化与长江径流及输沙量的年际变化关系紧密^[11]。

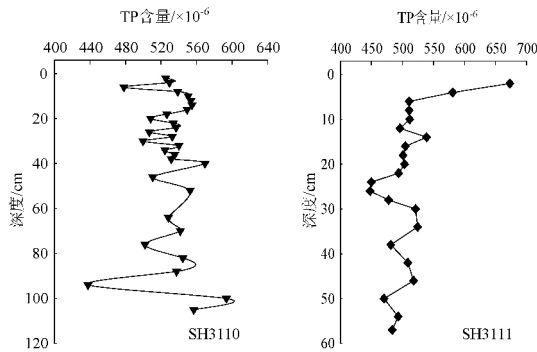


图4 SH3110和SH3111柱状样沉积物中总磷垂直分布
Fig. 4 Vertical distributions of total phosphorus in core sediments of SH3110 and SH3111

2.2.2 无机磷的含量、分布及其特征

长江口柱状样沉积物中无机磷(IP)含量的平均值为 $(412.3 \pm 34.8) \times 10^{-6}$,含量的变化范围为 $(341.9 \sim 468.4) \times 10^{-6}$,无机磷占总磷的比重(IP/TP)为60.4%~95.8%。SH3110 站位的平均值为 $(411.1 \pm 34.2) \times 10^{-6}$,变化范围为 $(341.9 \sim 461.0) \times 10^{-6}$,IP/TP为63.9%~90.9%;SH3111 站位的平均值为 $(414.0 \pm 36.4) \times 10^{-6}$,变化范围为 $(344.7 \sim 468.4) \times 10^{-6}$,IP/TP为60.4%~95.8%。由IP/TP可以判断,IP是该站位沉积物中磷的主要存在形式,占控制地位。两个柱状样的IP的垂直分布(图5)呈波动往复式,大体上呈两头大,中间小的特点,这可能也与长江径流及输沙量的年际变化关系紧密相关^[12]。

2.2.3 弱吸附态磷的含量、分布及其特征

长江口柱状样沉积物中弱吸附态磷(Ads-P)

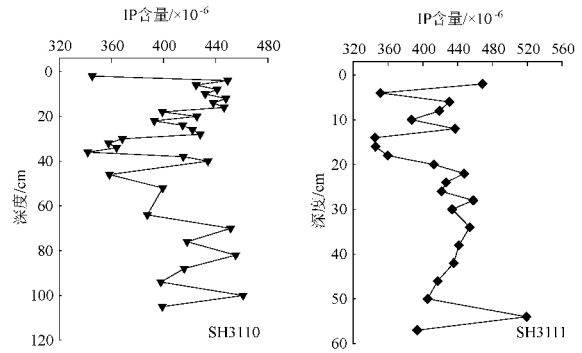


图5 SH3110和SH3111柱状样沉积物中无机磷垂直分布

Fig. 5 Vertical distributions of inorganic phosphorus in core sediments of SH3110 and SH3111

含量的平均值为 $(8.4 \pm 2.7) \times 10^{-6}$,含量的变化范围为 $(4.2 \sim 14.2) \times 10^{-6}$ 。SH3110 站位柱状样沉积物中Ads-P含量的平均值为 $(10.4 \pm 1.6) \times 10^{-6}$,变化范围为 $(7.2 \sim 14.2) \times 10^{-6}$,SH3111 站位的平均值为 $(5.6 \pm 0.8) \times 10^{-6}$,变化范围为 $(4.2 \sim 7.1) \times 10^{-6}$ 。显然,SH3110 柱状样沉积物中的Ads-P含量比SH3111 柱状样高,约是其1倍。因为沉积物中Ads-P是活性磷,主要源于水生颗粒,即来源于沉降颗粒的吸附或生物碎屑的再生。SH3111 站位因为黄海沿岸流的经过,与长江入海水相撞,使该站位的沉降颗粒磷的吸附更充分。从两柱状的垂直分布图6可以看出,SH3110 站位在20 cm处出现极大值,根据SH3110的平均沉积速率2.44 cm/a,可以计算出对应的年份为2001年左右;而SH3111 站位则是在8 cm处出现极大值,根据SH3111的平均沉积速率1.13 cm/a,可以计算出对应的年份为2002年左右。由此可见,在2001、2002年左右长江口有高出其他年份的陆源物质输入。SH3110和SH3111 柱状样的Ads-P含量基本规律是由表至底,呈现先增加后减少又增加的趋势。

2.2.4 铁结合态磷的含量、分布及其特征

长江口柱状样沉积物中铁结合态磷(Fe-P)含量的平均值为 $(108.0 \pm 23.1) \times 10^{-6}$,含量的变化范围为 $(67.3 \sim 173.1) \times 10^{-6}$ 。SH3110 站位Fe-P含量的平均值为 $(99.9 \pm 15.6) \times 10^{-6}$,变化范围为 $(67.3 \sim 132.5) \times 10^{-6}$,SH3111 站位的平均值为 $(119.0 \pm 27.2) \times 10^{-6}$,变化范围为 $(77.1 \sim 173.1) \times 10^{-6}$ 。由Fe-P的垂直分布(图7)可以发现,SH3110和SH3111 柱状样的Fe-P垂直变

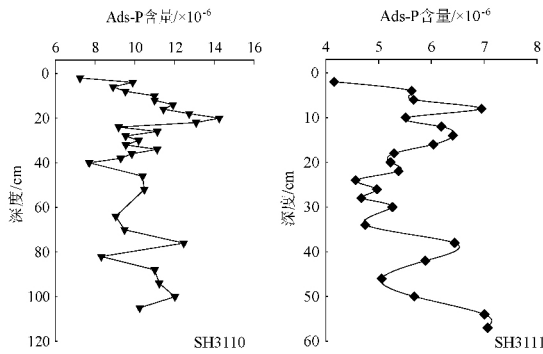


图6 SH3110和SH3111柱状样沉积物中弱吸附态磷垂直分布

Fig. 6 Vertical distributions of weakly absorbed phosphorus in core sediments of SH3110 and SH3111

化都比较复杂,基本上呈多峰值的变化规律,这可能是受早期成岩作用影响的缘故^[13]。此外,两柱状样的Fe-P的含量分别在表层(20 cm)和(10 cm)存在富集,即存在表层“屏蔽”现象。因为在埋藏过程中,沉积物的表层会形成铁、锰的表面氧化层,而在深层厌氧还原环境中,沉积形成的磷矿物会被还原生成磷酸盐,这些磷酸盐可以通过孔隙水向上扩散迁移。然而,表层的铁锰氧化物可以强烈吸附向上扩散迁移的磷酸盐,因此“屏蔽”了磷酸盐向上覆水体的进一步扩散,从而引起Fe-P在表层的富集^[14]。

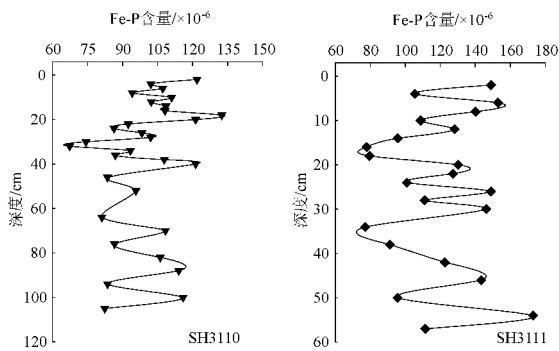


图7 SH3110和SH3111柱状样沉积物中铁结合态磷垂直分布

Fig. 7 Vertical distributions of iron phosphorus in core sediments of SH3110 and SH3111

2.2.5 自生磷灰石及钙结合态磷的含量、分布及其特征

钙磷可以分成两类,一是碎屑磷灰石(De-P)二是自生磷灰石及钙结合态磷(Ca-P)。De-P主要来自变质岩或岩浆岩,而Ca-P主要来源于生物骨骼碎屑、碳酸钙结合磷及沉淀在间隙水溶液中

的碳酸盐氟磷灰石^[15]。表层沉积物中自生磷灰石主要来源于海洋生物骨骼碎屑,氟磷灰石一般形成于表层2 cm以下^[16]。长江口柱状样沉积物中自生磷灰石及钙结合态磷(Ca-P)含量的平均值为 $(10.8 \pm 2.2) \times 10^{-6}$,含量的变化范围为 $(6.2 \sim 15.0) \times 10^{-6}$ 。SH3110站位的平均值为 $(12.0 \pm 1.2) \times 10^{-6}$,变化范围为 $(9.2 \sim 14.6) \times 10^{-6}$ 。SH3111站位的平均值为 $(9.3 \pm 2.4) \times 10^{-6}$,变化范围为 $(6.2 \sim 15.0) \times 10^{-6}$ 。两柱状样的Ca-P含量相差不大,这是因为都位于长江口,且距离不远,但垂直变化有差异。SH3110柱状样的Ca-P垂直分布(图8)除了在18 cm处出现极小值外,在表层(4~36 cm)还是比较稳定的,这与SH3110柱状样的沉积环境稳定,受外部条件扰动较少有关,因为SH3110柱状样²¹⁰Pb衰变曲线的R²值为0.9664。而SH3111柱状样Ca-P随深度不同,<20 cm层的含量高于>20 cm层的含量。这可能是因为表层环境因子变化比较剧烈,所以其含量变化较大。总体来说,SH3111柱状样的Ca-P随深度增加含量降低。

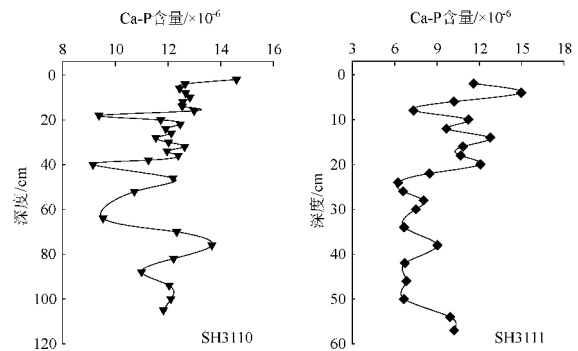


图8 SH3110和SH3111柱状样沉积物中自生磷灰石及钙结合态磷垂直分布

Fig. 8 Vertical distributions of calcium phosphorus in core sediments of SH3110 and SH3111

2.2.6 碎屑磷灰石磷的含量、分布及其特征

长江口柱状样沉积物中碎屑磷灰石磷(De-P)含量的平均值为 $(287.0 \pm 32.5) \times 10^{-6}$,含量的变化范围为 $(201.6 \sim 365.4) \times 10^{-6}$ 。SH3110站位柱状样沉积物中De-P含量的平均值为 $(288.8 \pm 30.2) \times 10^{-6}$,变化范围为 $(201.6 \sim 328.7) \times 10^{-6}$ 。SH3111站位平均值为 $(284.6 \pm 36.0) \times 10^{-6}$,变化范围为 $(224.7 \sim 365.4) \times 10^{-6}$ 。SH3110和SH3111柱状样的垂直分布见图9,由图可知,从总体上来看,两柱状样都呈现出由

表层到底层含量增加的趋势。因为 SH3110 柱状样的沉积速率是 SH3111 柱状样的 2 倍,SH3110 柱状样的长度也大体是 SH3111 柱状样的 2 倍,所以变化趋势相近,说明对应年代的变化也是类似的。

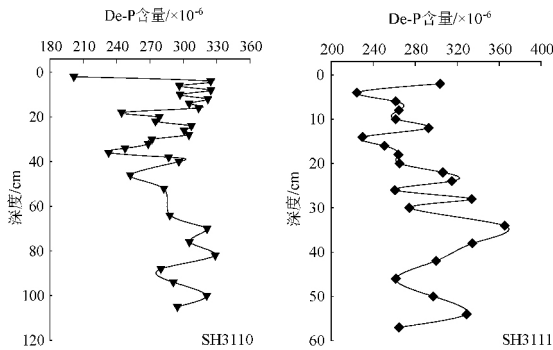


图9 SH3110 和 SH3111 柱状样沉积物中碎屑磷灰石磷垂直分布

Fig. 9 Vertical distributions of detritus phosphorus in core sediments of SH3110 and SH3111

2.2.7 有机磷的含量、分布及其特征

长江口柱状样沉积物中有机磷(OP)含量的平均值为 $(58.4 \pm 14.2) \times 10^{-6}$,含量的变化范围为 $(29.9 \sim 93.1) \times 10^{-6}$ 。SH3110 站位柱状样沉积物中 OP 含量的平均值为 $(60.6 \pm 14.8) \times 10^{-6}$,变化范围为 $(36.8 \sim 93.1) \times 10^{-6}$,SH3111 站位平均值为 $(55.6 \pm 13.1) \times 10^{-6}$,范围为 $(29.9 \sim 79.2) \times 10^{-6}$ 。从图 10 OP 的垂直分布可以看出,SH3110 和 SH3111 柱状样都呈现出两端低、中间高的分布特征。SH3110 柱状样在 20 cm 和 40 cm 处出现极大值,按照沉积速率为 2.44 cm/a 估算得出对应的年代分别为 2001 年和 1993 年,而 SH3111 柱状样最大值出现在 15 cm 处,其沉积速率为 1.13 cm/a,估算出对应的年代为 1996。两个站位柱状样的有机磷垂直分布反应了长江口磷负荷受人为影响在上世纪 90 年代比较严重,这与我国在 90 年代大量使用磷肥相符合。该时段与长江口的高排污期对应^[17],因此反映了沉积物中 OP 含量的显著增加与人类排污有关。

2.3 长江口柱状样沉积物中有机磷的降解

不同站位沉积物中不同形态磷的垂向分布从一定程度上反映了在早期成岩过程中所发生的反应,记录了不同时期沉积物中磷的形态及含量变化与其它环境条件变化的信息。从不同站位沉积物中 OP 的垂向分布图 10 可以看出,其在表层和次表层呈下降趋势,即沉积物中有机质的矿化分解主要

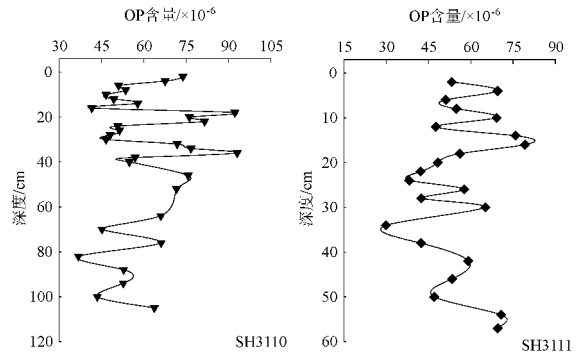


图 10 SH3110 和 SH3111 柱状样沉积物中有机磷垂直分布

Fig. 10 Vertical distributions of organic phosphorus in core sediments of SH3110 and SH3111

在表层有氧区内进行。将 k 对沉积物深度作图得到降解速率垂直变化图(图 11)。由图 11 中可以看出,两柱状样 k 值的垂直分布各不相同。SH3110 柱状样沉积物中的 k 值在 2~4 cm 层段呈增加趋势;在 4~30 cm 随深度增加呈现下降趋势,30 cm 过后保持稳定;4~16 cm 快速下降,说明 4~16 cm 是 SH3110 柱状样沉积物中有机磷的主要降解深度。而 SH3111 柱状样沉积物中 k 值呈波动式反复减小。SH3110 柱状样次表层 k 值出现了快速下降的趋势,说明有机磷的降解主要发生在表层有氧区,而 SH3111 柱状样的 k 值在 0.003~0.020/a 之间波动式反复,可能是因为该柱状样沉积物衰变曲线的相关系数 R^2 为 0.5178(图 3),说明该柱的沉积状态不是很好,沉积环境受到扰动。再加上 SH3111 站位水深才 9 m,而且地处长江口拦门沙段,是最大混浊带地区,因此水动力条件比较活跃,使得柱状样中氧气的渗透量比较高。

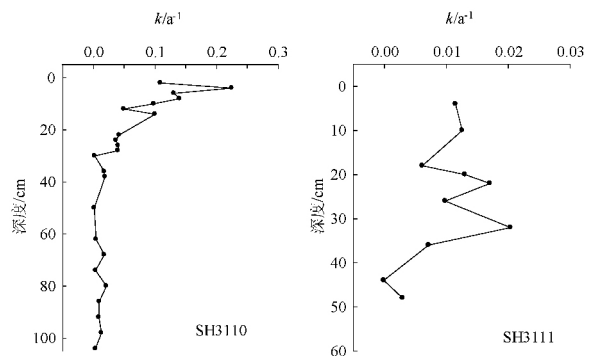


图 11 长江口柱状沉积物中有机磷降解速率常数 k 的垂直变化

Fig. 11 Vertical distributions of the decomposable velocity constant of organic phosphorus in Yangtze Estuary sediments

2.4 长江口柱状样沉积物中氮磷的比值关系

在沉积物早期成岩过程中,氮磷比值具有重要的意义。对于非陆源物质为主的沉积物,氮磷比值在沉积之初保持 16:1,但随着矿化作用的进行,其比值关系将会变化。在受陆源输入物质影响强烈的地区,氮磷比会偏离 16:1,成岩过程中变化更加复杂。反过来,氮磷比值的变化也可以指示沉积物在早期成岩作用进行的程度以及沉积环境的变化。图 12 显示,两柱状样的氮磷比值均很低,平均值分别为 1.2 和 1.3,远低于 Redfield 比(16:1),即沉积物中保留的氮较少而磷较多,说明长江口沉积物中的磷主要是陆源的。沉积物中氮损失的途径可能是参加氮循环的各种微生物的作用,特别是硝化作用和反硝化作用,将氮最终以气态的 N_2 或是 N_2O 的形式释放到大气中^[18]。考虑到长江口的沉积环境,其 NO_3^- 含量丰富,局部存在厌氧环境,发生反硝化作用是完全可能的,所以反硝化作用可认为是造成氮磷比值低的原因之一。磷的增加可能是陆源物质的影响,近十几年来,随着沿岸经济迅速发展,工业排放的磷急剧增加,使得沉积物中磷含量大幅度增加。此外,沉积物中磷经早期成岩作用,很大一部分转化为惰性态的磷而保留下来,释放的磷也可以通过成岩再分配重新回到沉积物中,真正因矿化作用流失的很少,即磷的保存效率高于氮。从垂直分布图 12 来看,SH3110 柱状样的 TN/TP 相对来说比较稳定,仅在底层发生较大的变化,在 94 cm 处时出现一个极大值。而 SH3111 柱状样的 TN/TP,出现中间大两边小的垂直趋势,分别在 10 cm 和 18 cm 处出现两个极大值。

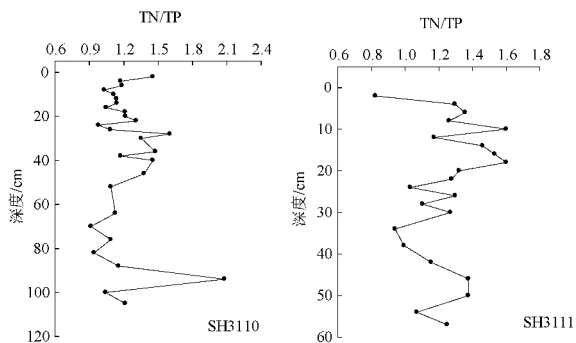


图 12 长江口柱状样沉积物中 TN/TP 的分布特征
Fig. 12 The distributions of TN/TP in core sediments of the Yangtze Estuary

2.5 长江口柱状样沉积物中磷的历史变化趋势

柱状样 SH3110 和 SH3111 的沉积速率分别为 2.44 cm/a 和 1.13 cm/a,根据柱状沉积物样品的长度计算得到,SH3110 和 SH3111 柱状样沉积物中分别代表了站位邻近海域大约 43 a 和 50 a

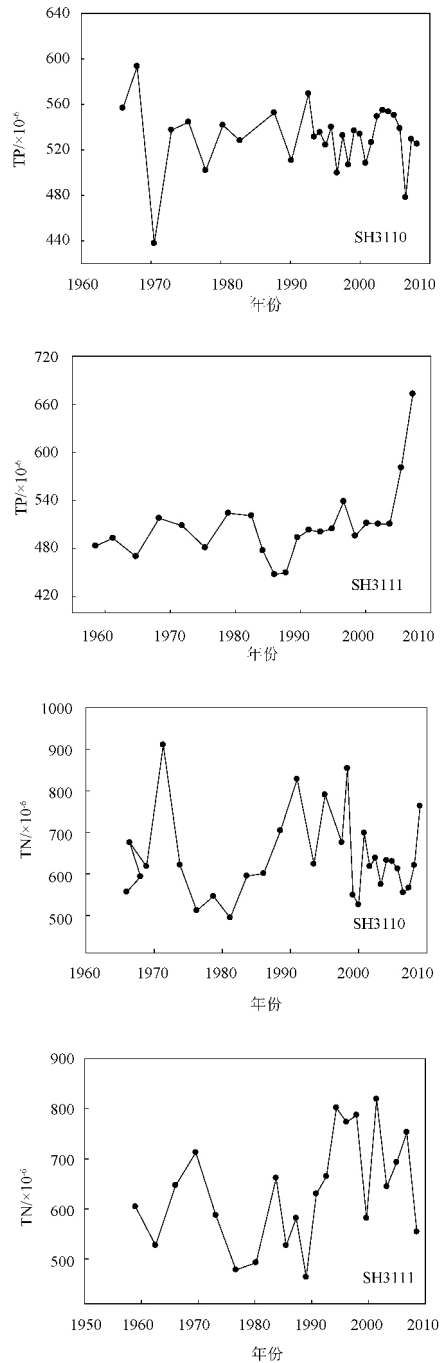


图 13 长江口柱状样沉积物中总磷和总氮随年代变化趋势
Fig. 13 Total phosphorus and total nitrogen plotted versus age in core sediments from the Yangtze Estuary

磷的沉积历史。图 13 是长江口柱状样中总磷和总氮随年代变化趋势图,从图中可以看出,柱状样 SH3110 在 1970 年出现一个极小值,这可能是因为在 1969~1973 年扩大入江水道工程全面开工,先后建三河拦河坝、大汕子隔堤和淮南堤,使新三河改道直入高邮湖,使得输沙量大幅减少,所以会出现极小值。柱状样 SH3111 从 1960~2004 年波动性变化,但基本上含量变化不是很大,但 2004 年之后含量剧烈增加。

将长江口柱状沉积物中的总氮和总磷随年代的变化趋势相比较,我们可以看出,对 SH3110 柱状样在 1975 年之前,其总氮随年代的变化与总磷随年代的变化趋势正好相反,这可能因为沉积环境对于氮和磷的影响不同,而 1975 年之后,变化趋势一致,说明长江口沉积物中的氮磷主要来源于陆源。这是因为 20 世纪 80 年代随着经济的发展,人类活动向海洋中排放氮磷物质的量也随之增加,致使氮和磷随年代变化的规律相似。对 SH3111 柱状样,沉积物中总氮随年代变化的趋势与总磷随年代变化的趋势不同,这与 SH3111 站位复杂的沉积环境有关。

3 结 论

(1) SH3110 和 SH3111 站位沉积物的沉积速率分别 2.44 cm/a 和 1.13 cm/a。

(2) 两个柱状样 5 种形态磷的含量大小顺序均为 De-P > Fe-P > OP > Ca-P > Ads-P。由于两柱状样距离很近,都受长江水影响,垂直分布相似。

(3) SH3110 柱状样的有机磷降解速率常数 k 值在次表层出现快速下降趋势,说明有机磷降解发生在表层有氧区;SH3111 柱状样 k 值在 0.003~0.020/a 之间波动。

(4) 两柱状样沉积物中氮磷比值平均值分别为 1.2 和 1.3,远低于 Redfield 比,即沉积物中保留的氮较少、磷较多,说明长江口沉积物中的磷主要来自陆源。

(5) SH3110 柱状样总氮和总磷随年代变化的趋势 1975 年前相反,1975 年后一致;SH3111 柱状样总氮随年代的变化趋势与总磷不同。

参考文献:

[1] 周名江,朱明远,张 经. 中国赤潮的发生趋势和研究进展

[J]. 生命科学 2001,13(2):54-59,53.

[2] 吕新刚,乔方利,夏长水,等. 长江口外及浙江沿岸夏季上升流的潮生机制[J]. 中国科学 D 辑:地球科学 2007,37(1):133-144.

[3] RUBAN V,DEMARE D. Sediment phosphorus and internal phosphate flux in the hydroelectric reservoir of Bort - les - Orgues, France [J]. Hydrobiologia, 1998, 373/374: 349-359.

[4] 高 丽,杨 浩,周健民,等. 滇池沉积物磷的释放以及不同形态磷的贡献[J]. 农业环境科学学报 2004,23(4):731-734.

[5] 李 宝,范成新,丁士明,等. 滇池福保湾沉积物磷的形态及其与间隙水磷的关系[J]. 湖泊科学 2008,20(1):27-32.

[6] 侯立军,刘 敏,许世远,等. 长江口岸带柱状沉积物中磷的存在形态及其环境意义[J]. 海洋环境科学 2001,20(2):7-12.

[7] 胡晓婷,程 吕,林贤彪,等. 长江口及其邻近海域沉积物磷的赋存形态和空间分布[J]. 环境科学学报,2016,36(5):1782-1791.

[8] RUTTENBERG K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1992, 37(7): 1460-1482.

[9] 国家海洋局 908 专项办公室. 海洋化学调查技术规程[M]. 北京:海洋出版社 2006.

[10] 宋金明. 中国近海生物地球化学[M]. 济南:山东科学技术出版社 2004:175-185.

[11] 贺松林,王盼成. 长江大通站水沙过程的基本特征 II. 输沙过程分析[J]. 华东师范大学学报:自然科学版,2004(2):81-86,109.

[12] 郑丽波,周怀阳,叶 瑛. 东海特定海区柱状沉积物中磷的存在形态及其环境指示意义[J]. 上海环境科学 2003,22(6):414-417,429.

[13] MORTIMER R J G, DAVEY J T, KROM M D, et al. The effect of macrofauna on porewater profiles and nutrient fluxes in the intertidal zone of the Humber Estuary [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1999, 48(6): 683-699.

[14] 王雨春,此里能布,马根连,等. 洱海沉积物磷的化学赋存形态研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报,2005,3(2):150-154.

[15] RUTTENBERG K C, BERNER R A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(5): 991-1007.

[16] 焦念志. 关于沉积物释磷问题的研究[J]. 海洋湖沼通报, 1989(2): 80-84.

[17] 许世远,陶 静,陈振楼,等. 上海潮滩沉积物重金属的动力学累积特征[J]. 海洋与湖沼,1997,28(5):509-515.

[18] FRETTE L, GEJLSBJERG B, WESTERMANN P. Aerobic denitrifiers isolated from an alternating activated sludge system [J]. FEMS Microbiology Ecology, 1997, 24(4): 363-370.