

学校编码: 10384

分类号 ____ 密级 ____

学号: 22420090153254

UDC ____

厦门大学

博士学位论文

海洋中磷、钍、镤的固/液分配
及其影响因素

The partitioning of P, Th and Pa in marine environments
and their controlling factors

林鹏

指导教师: 郭劳动 教授

陈敏 教授

专业名称: 海洋化学

论文提交日期: 2012年6月

论文答辩时间: 2012年7月

2012年6月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（厦门大学海洋与地球学院同位素海洋化学）课题（组）的研究成果，获得（厦门大学海洋与地球学院同位素海洋化学）课题（组）经费或实验室的资助，在（厦门大学海洋与地球学院同位素海洋化学）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
() 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

目录

摘要.....	1
Abstract.....	3
第一章 绪论.....	5
 1.1 磷.....	5
1.1.1 磷的重要性.....	5
1.1.2 全球磷循环.....	7
1.1.3 人类活动的影响.....	8
1.1.4 磷的陆源输送.....	10
1.1.5 海洋磷循环.....	11
1.1.6 磷的化学形态.....	12
 1.2 海洋磷循环研究进展	14
1.2.1 河口区.....	14
1.2.2 开阔大洋.....	15
1.2.3 尚待解决的科学问题.....	16
 1.3 钍与镤	17
1.3.1 ^{230}Th 和 ^{231}Pa 的地球化学行为	17
1.3.2 海洋中钍与镤的分馏及其应用.....	19
1.3.3 颗粒物组成对 Th 与 Pa 分馏的影响	20
1.3.4 尚待解决的问题.....	22
 1.4 本研究的主要内容与目标	25
1.4.1 海洋磷形态及其地球化学行为研究.....	25
1.4.2 颗粒物化学组成对 Th 与 Pa 分馏作用的研究	25
第二章 圣路易斯湾河口磷的形态变化及混合行为	27
 2.1 样品采集与分析	28
2.1.1 样品采集.....	28

2.1.2 超滤收集胶体态磷.....	30
2.1.3 河海水混合实验.....	31
2.1.4 无机磷和有机磷的测定.....	31
2.1.5 有机碳和悬浮颗粒物浓度的测定.....	32
2.2 结果	33
2.2.1 溶解无机磷和溶解有机磷.....	33
2.2.2 颗粒无机磷和颗粒有机磷.....	35
2.2.3 胶体无机磷和胶体有机磷.....	37
2.2.4 河海水混合模拟实验.....	40
2.2.5 磷在溶解态和颗粒态之间的分配.....	41
2.3 讨论	43
2.3.1 溶解态磷和颗粒态磷的河口混合行为.....	43
2.3.2 不同相态磷的来源及变化.....	45
2.3.3 现场观测结果与模拟实验结果的比较.....	48
2.3.4 分配系数 (K_d) 的变化及其与 SPM 的关系	48
2.4 结论	50
第三章 九龙江河口区磷的形态变化及混合行为	51
3.1 样品采集与分析	51
3.1.1 样品采集.....	51
3.1.2 河海水混合实验.....	52
3.1.3 无机磷和有机磷的测定.....	53
3.1.4 不同化学形态颗粒磷的测定.....	54
3.1.5 颗粒有机物和悬浮颗粒物浓度的测定.....	55
3.2 结果	55
3.2.1 溶解无机磷和溶解有机磷.....	55
3.2.2 颗粒态磷.....	57
3.2.2.1 颗粒无机磷和颗粒有机磷	57
3.2.2.2 不同化学形态颗粒磷	61

3.2.3 河海水混合模拟实验.....	64
3.2.4 磷在溶解相和颗粒相的分配.....	66
3.3 讨论	68
3.3.1 溶解态磷和颗粒态磷的河口混合行为.....	68
3.3.2 颗粒态磷的来源和输送.....	70
3.3.3 现场观测与模拟实验结果的比较.....	72
3.3.4 磷的分配系数 (K_d) 及其与 SPM 的关系	73
3.4 结论	75

第四章 白令海与楚科奇-波弗特海溶解态和颗粒态磷的化学形态及其分布

.....	76
4.1 样品采集与分析	77
4.1.1 采样站位.....	77
4.1.2 样品采集.....	78
4.1.3 溶解无机磷和溶解有机磷的测定.....	81
4.1.4 不同形态颗粒磷的测定.....	81
4.1.5 颗粒有机物和悬浮颗粒物浓度的测定.....	82
4.2 结果	82
4.2.1 水文特征.....	82
4.2.2 溶解无机磷和溶解有机磷.....	83
4.2.3 不同形态颗粒磷.....	85
4.2.3.1 可交换态颗粒磷	88
4.2.3.2 铁结合态颗粒磷	90
4.2.3.3 生源磷灰石以及与碳酸钙结合的磷	91
4.2.3.4 陆源碎屑磷灰石	93
4.2.3.5 惰性有机磷	94
4.2.4 无机磷与有机磷在溶解相和颗粒相中的分配.....	94
4.3 讨论	100
4.3.1 与其他海区的比较.....	100

4.3.2 颗粒态磷的来源及输送.....	103
4.3.2.1 与生物过程的关系	103
4.3.2.2 不同化学形态颗粒磷的转化	107
4.3.2.3 铁结合态磷和陆源碎屑磷灰石	109
4.3.3 不同化学形态颗粒磷对颗粒相 C/P 比值的影响.....	110
4.4 结论	111
第五章 无机纳米颗粒物对钍和镤的吸附及分馏作用	113
5.1 材料与方法	114
5.1.1 实验材料.....	114
5.1.2 吸附实验.....	115
5.1.3 Th 与 Pa 的分配系数	116
5.2 结果	116
5.2.1 示踪剂的回收率.....	116
5.2.2 Th 和 Pa 的分配系数	117
5.2.3 无机纳米颗粒物对 Th 和 Pa 的分馏效应	119
5.2.4 SiO ₂ 与 CaCO ₃ 含量变化对 Th 和 Pa 分馏的影响.....	119
5.3 讨论	121
5.3.1 无机颗粒物组成对 Th 和 Pa 清除的影响	121
5.3.2 颗粒物组成对 Th 和 Pa 的分馏效应	123
5.4 结论	128
第六章 有机物对钍和镤的吸附及分馏作用研究	129
6.1 材料与方法	129
6.1.1 实验材料.....	129
6.1.2 实验方法.....	132
6.1.2.1 吸附模拟实验	132
6.1.2.2 吸附动力学实验	133
6.1.3 Th 与 Pa 的分配系数	133

6.2 结果	134
6.2.1 低分子量溶解有机物（LMW DOM）的影响	135
6.2.2 高分子量溶解有机物（HMW DOM）的影响	137
6.2.2.1 UV 处理过的海水介质	137
6.2.2.2 天然海水介质	139
6.2.3 吸附动力学实验.....	142
6.3 讨论	143
6.3.1 有机物对 Th 及 Pa 清除的影响	143
6.3.1.1 有机物的包覆	143
6.3.1.2 不同有机组分的影响	145
6.3.2 有机物质对 Th 和 Pa 的分馏效应	146
6.4 结论	150

第七章 开阔大洋与边缘海沉积物 ^{230}Th 和 ^{231}Pa 含量及其与颗粒物组成的关系..... 152

7.1 样品采集与分析	152
7.1.1 样品采集.....	152
7.1.2 Th 与 Pa 同位素的分析	154
7.1.3 沉积物化学组分的分析.....	155
7.2 结果	156
7.2.1 ^{230}Th 与 ^{231}Pa 比活度	156
7.2.2 $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$	156
7.3 讨论	162
7.3.1 颗粒物化学组成的影响.....	162
7.3.1.1 生源硅和碳酸盐	162
7.3.1.2 陆源碎屑和有机物对 Th 和 Pa 清除与分馏的影响	163
7.3.2 对 $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ 作为古海洋学示踪剂的启示	166
7.4 结论	167

第八章 结论.....	168
8.1 圣路易斯湾河口磷的形态变化及混合行为	168
8.2 九龙江河口磷的形态变化及混合行为	168
8.3 白令海与楚科奇-波弗特海溶解态和颗粒态磷的化学形态及其分布.....	169
8.4 无机纳米颗粒物对钍和镤的吸附及分馏作用	169
8.5 有机物对钍和镤的吸附及分馏作用研究	170
8.6 开阔大洋与边缘海沉积物 ^{230}Th 和 ^{231}Pa 含量及其与颗粒物组成的关系	170
8.7 存在的不足与展望	171
参考文献.....	173
附录：在学期间所做的主要工作	198
致谢.....	200

Table of contents

Abstract in Chinese	1
Abstract in English.....	3
Chapter 1 Introduction.....	5
 1.1 Phosphorus	5
1.1.1 Importance of phosphorus.....	5
1.1.2 Global phosphorus cycle.....	7
1.1.3 Human influence	8
1.1.4 Terrestrial phosphorus input	10
1.1.5 Marine phosphorus cycle	11
1.1.6 Chemical speciation of phosphorus	12
 1.2 Progress of marine phosphorus research	14
1.2.1 Estuary	14
1.2.2 Open ocean.....	15
1.2.3 Remaining issues	16
 1.3 Thorium and protactinium	17
1.3.1 Geochemical behavior of ^{230}Th and ^{231}Pa	17
1.3.2 Th/Pa fractionation and its oceanographic applications	19
1.3.3 Particulate composition effect on Th/Pa fractionation.....	20
1.3.4 Remaining scientific issues	22
 1.4 Objectives of this thesis	25
1.4.1 Phosphorus species and geochemical behavior in the ocean	25
1.4.2 The role of particulate composition in controlling Th/Pa fractionation	25
Chapter 2 Speciation and transformation of phosphorus and its mixing behavior in the Bay of St. Louis.....	27
 2.1 Sampling and analysis	28
2.1.1 Sampling	28
2.1.2 Ultrafiltration for collecting colloidal phosphorus	30
2.1.3 Laboratory mixing experiments	31

2.1.4 Measurements of inorganic and organic phosphorus.....	31
2.1.5 Measurements of organic carbon and SPM	32
2.2 Results	33
2.2.1 Dissolved inorganic and organic phosphorus	33
2.2.2 Particulate inorganic and organic phosphorus	35
2.2.3 Colloidal inorganic and organic phosphorus	37
2.2.4 Laboratory mixing experiments	40
2.2.5 Partitioning of phosphorus between dissolved and particulate phases	41
2.3 Discussion.....	43
2.3.1 Estuarine mixing behavior of dissolved and particulate phosphorus.....	43
2.3.2 Sources and variations in different phosphorus phases	45
2.3.3 Comparison between field study and laboratory mixing experiments.....	48
2.3.4 Variation in distribution coefficient (K_d) and its relation to SPM	48
2.4 Conclusions.....	50
Chapter 3 Speciation and transformation of phosphorus and its mixing behavior in the Jiulong River estuary	51
3.1 Sampling and analysis	51
3.1.1 Sampling	51
3.1.2 Laboratory mixing experiments	52
3.1.3 Measurements of inorganic and organic phosphorus.....	53
3.1.4 Measurements of various particulate phosphorus species	54
3.1.5 Measurements of organic carbon and SPM	55
3.2 Results	55
3.2.1 Dissolved inorganic and organic phosphorus	55
3.2.2 Particulate phosphorus	57
3.2.2.1 Particulate inorganic and organic phosphorus.....	57
3.2.2.2 Chemical speciation of particulate phosphorus.....	61
3.2.3 Laboratory mixing experiments	64
3.2.4 Partitioning of phosphorus between dissolved and particulate phases	66
3.3 Discussion.....	68
3.3.1 Estuarine mixing behavior of dissolved and particulate phosphorus.....	68

3.3.2 Sources and transport of particulate phosphorus	70
3.3.3 Comparisons between field study and laboratory mixing experiments	72
3.3.4 Variations in distribution coefficient (K_d) and its relation to SPM	73
3.4 Conclusions.....	75
Chapter 4 The distribution and chemical speciation of dissolved and particulate phosphorus in the Bering Sea and the Chukchi-Beaufort seas	76
4.1 Sampling and analysis	77
4.1.1 Sampling sites	77
4.1.2 Sampling	78
4.1.3 Measurements of dissolved inorganic and organic phosphorus	81
4.1.4 Measurements of five operationally defined particulate phosphorus species	81
4.1.5 Measurements of organic carbon and SPM	82
4.2 Results	82
4.2.1 Hydrographic features.....	82
4.2.2 Dissolved inorganic and organic phosphorus	83
4.2.3 Various particulate phosphorus species	85
4.2.3.1 Labile and exchangeable phosphorus.....	88
4.2.3.2 Ferric bound phosphorus	90
4.2.3.3 Biogenic apatite and CaCO_3 -associated phosphorus.....	91
4.2.3.4 Detrital apatite phosphorus.....	93
4.2.3.5 Refractory organic phosphorus	94
4.2.4 Partitioning of phosphorus between inorganic and organic and between dissolved and particulate phases	94
4.3 Discussion.....	100
4.3.1 Comparisons with other oceanic regions	100
4.3.2 Sources and transport of particulate phosphorus	103
4.3.2.1 Biological control	103
4.3.2.2 Transformation between particulate phosphorus species	107
4.3.2.3 Fe-P and Detr-P	109
4.3.3 The influence of various particulate phosphorus species on C/P ratios.....	110

4.4 Conclusions.....	111
Chapter 5 The effect of inorganic nanoparticles on the adsorption and fractionation of Th and Pa	113
 5.1 Materials and methods	114
5.1.1 Experimental materials	114
5.1.2 Adsorption experiments	115
5.1.3 Partitioning coefficients of Th and Pa	116
 5.2 Results	116
5.2.1 Mass balance.....	116
5.2.2 Partitioning coefficients of Th and Pa	117
5.2.3 Fractionation effect by inorganic nanoparticles.....	119
5.2.4 Role of SiO ₂ and CaCO ₃ in the Th/Pa fractionation	119
 5.3 Discussion.....	121
5.3.1 Effect of inorganic nanoparticles on Th and Pa scavenging.....	121
5.3.2 Effect of particulate compositions on Th/Pa fractionation	123
 5.4 Conclusions.....	128
Chapter 6 The role of organic matter in controlling the adsorption and fractionation of Th and Pa	129
 6.1 Materials and methods	129
6.1.1 Experimental materials	129
6.1.2 Experimental methods	132
6.1.2.1 Adsorption experiments	132
6.1.2.2 Adsorption kinetic experiments.....	133
6.1.3 Partitioning coefficients of Th and Pa	133
 6.2 Results	134
6.2.1 Role of LMW DOM.....	135
6.2.2 Role of HMW DOM	137
6.2.2.1 UV-ed seawater	137
6.2.2.2 Natural seawater	139
6.2.3 Adsorption kinetic.....	142
 6.3 Conclusions.....	143

6.3.1 Effect of organic matter on the scavenging of Th and Pa.....	143
6.3.1.1 Organic coating	143
6.3.1.2 Role of various organic matter types.....	145
6.3.2 Effect of organic matter compositions on Th/Pa fractionation	146
6.4 Conclusions.....	150
Chapter 7 Concentrations of ^{230}Th and ^{231}Pa and their correlation with particulate compositions in oceanic and marginal sea sediments	152
 7.1 Sampling and analysis	152
7.1.1 Sampling	152
7.1.2 Analysis of Th and Pa isotopes.....	154
7.1.3 Analysis of chemical compositions in the sediments	155
 7.2 Results	156
7.2.1 ^{230}Th and ^{231}Pa concentrations	156
7.2.2 $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$	156
 7.3 Discussion.....	162
7.3.1 The influence of particulate compositions	162
7.3.1.1 Opal and carbonate	162
7.3.1.2 Role of lithogenics and organic matter in the scavenging and fractionation of Th and Pa	163
7.3.2 Implication of $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}/^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$	166
 7.4 Conclusions.....	167
Chapter 8 Summary.....	168
 8.1 Speciation and transformation of phosphorus and its mixing behavior in the Bay of St. Louis	168
 8.2 Speciation and transformation of phosphorus and its mixing behavior in the Jiulong River estuary.....	168
 8.3 The distribution and chemical speciation of dissolved and particulate phosphorus in the Bering Sea and the Chukchi-Beaufort seas.....	169
 8.4 The effect of inorganic nanoparticles on the adsorption and fractionation of Th and Pa.....	169

8.5 The effect of organic matters on the adsorption and fractionation of Th and Pa	170
8.6 Concentrations of ^{230}Th and ^{231}Pa and their correlation with particulate compositions in oceanic and marginal sea sediments	170
References	173
Appendix	198
Acknowledgement	200

摘要

通过现场采样观测和河海水混合模拟实验研究了美国圣路易斯湾河口和九龙江河口不同化学形态磷的混合行为，结果表明，两个河口系统中大部分形态的磷均表现出非保守行为，说明磷发生了明显的化学形态变化及动力学转化。

在圣路易斯湾的低盐度 ($S<10$) 和高盐度区 ($S>25$)，总溶解态磷主要由溶解有机磷构成，而在九龙江河口的大部分区域，溶解无机磷占主导地位，这与圣路易斯湾淡水受人类影响较小，而九龙江流域盆地受人类活动影响剧烈的情况相符。颗粒态磷在两个河口区均表现出河端浓度较高，并随盐度增加显著降低的变化趋势。但圣路易斯湾河口区溶解态磷与颗粒态磷的镜像对称关系在九龙江河口没有出现，说明人类活动影响的加剧可能降低了颗粒态磷对溶解态磷的物理化学缓冲调控作用，导致在九龙江河口的大部分区域没有观察到颗粒态磷吸附/解吸、溶解态磷释放/迁出的现象，只在盐度小于 3 的低盐区观察到这种转化，但可交换态颗粒磷释放溶解态磷的程度很小。综合现场观测与混合模拟实验的结果进一步确定了物理化学作用是调控圣路易斯湾河口磷地球化学循环的主要机制，而在九龙江河口则是生物过程起主导作用。圣路易斯湾具有高浓度的胶体态磷及显著的颗粒物浓度效应表明胶体态磷在圣路易斯湾磷的地球化学循环中起重要作用，而九龙江河口恰恰相反。

白令海、楚科奇-波弗特海不同相态磷的含量与分布显示，溶解态磷和颗粒态磷的空间分布及转化主要受三个因素所控制：（1）真光层的生物生产过程；（2）北太平洋、阿拉斯加沿岸流和大西洋深层水的影响；（3）沉积物再悬浮和水平输送过程。连续萃取获得的磷化学形态显示，可交换态颗粒磷与生物活动关系密切，是颗粒态磷中较活跃的组分，且在深层水存在可交换态颗粒磷向自生磷灰石的转化，也进一步确定了用传统定义的不溶于酸的颗粒有机磷来计算悬浮颗粒物的碳/磷比值可能不能准确评估颗粒物中元素的化学计量关系，未来有必要深入开展总颗粒态磷中不同化学形态和不同相态磷的研究。

利用人工无机纳米颗粒物开展的钍、镤吸附模拟实验表明，颗粒物无机化学组分会明显影响钍、镤的清除及分馏，其中陆源碎屑颗粒物吸附钍的能力强于生源颗粒物，

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文全文数据库