

中国海洋生物地球化学过程研究的最新进展

Progress of marine biogeochemical processes in China

宋金明¹, 徐亚岩^{1,2}, 张英^{1,2}, 李学刚¹, 袁华茂¹

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100081)

中图分类号: P59

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2006)02-0069-09

海洋是全球生态系统的重要组成部分,在地球系统中,其与大气、陆地紧密联系在一起,在调节全球气候等方面发挥着举足轻重的作用。全球变化引起的海洋变化十分明显,现在已经能够观测到海洋的大尺度物理、化学和生物特征的变化,其中海洋食物链结构、海岸带富营养化和珊瑚礁退化最为明显^[1],海洋生物地球化学过程的研究可为进一步了解认识海洋变化的机制奠定基础。近年来,国内外学者们对海洋生物地球化学的研究已经取得了长足的进展。在范围上,已经从个别海域研究发展到全球大洋体系;在广度上,突破其单一学科的限制,与地球科学、气候、古生产力研究和生物学相互交融;在深度上,不但对许多海区从定性、定量方面作了大量的调查和研究,而且还建立了一些新的理论和模型。

海洋生物地球化学主要研究海洋环境中与生物有关物质特别是生源要素(C, N, P, Si等)在生物过程作用下的行为。海水或沉积物中的这些生源要素的行为与海洋浮游生物的分布和数量密切相关,同时受海水动力条件的影响,在近海区域还受人类活动的剧烈影响。近年来碳循环研究的蓬勃兴起,海洋碳系统作为一个耗散的非线性动力学开放的复杂系统,对全球气候变化与全球生态环境变化影响巨大。为进一步系统开展海洋生物地球化学过程的研究,作者对2004年海洋生物地球化学的发展情况进行了综述,同时提出了海洋生物地球化学应进一步发展的方向。

1 海洋碳的生物地球化学

1.1 海洋碳储库与碳系统

海洋是地球表面上碳的主要贮存库,是全球碳循环系统的一个重要子系统,在缓和碳温室效应及对全球气候变暖趋势的影响方面有极重要的作用。海洋碳循环过程中的正、负反馈作用十分复杂。为了探明海洋是以何种过程、能够以多大的容量吸收在

大气中增加的二氧化碳,有必要系统地研究大气中二氧化碳通过物理化学过程进入海洋,并以碳酸盐形式进入深海的“溶解泵”过程,以及通过海洋表层的生物活动吸收以有机碳形式进入深海的“生物泵”过程,以及深水和海底碳酸盐库对大气二氧化碳输入的反馈作用。海洋碳系统可作为一个耗散的非线性动力学开放的复杂巨系统,它通过吸收太阳能而维持着目前这样一个高度有序的状态。海洋碳系统如按空间结构划分可分为3个系统,即表层海水、深层水以及海底沉积物。如按组成可划分为海水、浮游生物、颗粒物、底栖动物、沉积物等子系统。此外,还可以分为无机碳和有机碳两个子系统^[2]。海洋沉积物是全球碳的重要源与汇,在碳循环中起着重要的作用。

碳及其相关生源要素的生物地球化学研究是近年来海洋研究的焦点之一,也是国际上许多前沿研究计划,如全球海洋通量联合研究(JGOFS)、陆海相互作用(LOICZ)、全球海洋生态系统动力学研究(GLOBEC)、上层海洋与下层大气研究(SOLAS)等的主要研究内容。通过JGOFS的研究,科学家们认识到海洋碳循环是一个有生物活动积极参与的地球化学系统,生物的新陈代谢活动直接影响到海洋对大气中CO₂的吸收^[3]。全球变暖引发了北极地区冰的快速变化,进而引起碳的生物地球化学循环过程变异。中国首次北极科学考察期间的调查表明,北冰洋和亚北冰洋海冰区是海洋吸收大气CO₂的重要汇区,具有吸收大气CO₂约1 Gt/a的能力(以C计),北冰洋夏季冰缘区的长光照和高生产力促进了对大气CO₂的

收稿日期:2005-12-20;修回日期:2005-12-31

基金项目:中国科学院创新重大项目(KZCX1-SW-01-08);中国科学院“百人计划”项目;青岛市科技将才专项计划项目
作者简介:宋金明(1964-),男,河北枣强人,研究员,博士生导师,研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

吸收能力,北冰洋深水环流和通风作用也有利于表层碳向深水转移。调查表明,如温度继续升高,北极苔原有可能从碳汇转变成大气碳源^[4]。最近的研究表明,“碳失汇”产生的主要原因是北方陆地森林生态系统对碳的固定、海洋对碳的吸收、岩石圈中 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 系统(岩溶动力系统)对碳的吸收,以及陆地上碳库的转移。目前,揭示“碳失汇”的技术手段主要是现代地理信息系统与遥感技术和全球统一的野外定点监测相结合,再用模型进行大空间和长时间模拟计算^[5]。

陆架边缘海及大陆斜坡特别是人为影响显著的河口、海湾在整个海洋碳循环中发挥了重要作用,近年来对此区域的研究有了很大的进展,如中国的胶州湾、大亚湾、珠江口、长江口等。由于这些海域水深较浅,在下层水中存在明显的混浊层,混浊层发生的过程异常复杂。在混浊层中,碳的存在形态主要有颗粒有机碳(POC)、溶解有机碳(DOC)、胶体有机碳(COC)以及无机碳(IC),混浊层与其上下海水之间、混浊层与海底表层沉积物之间不同形态碳在生物-化学-物理动力系统作用下不断发生物质交换与迁移,对海洋碳循环生物地球化学过程起重要的控制作用,是整个海洋碳循环的一个不可忽视的环节。在混浊层的碳循环过程中,微生物对碳的迁移与交换起了很大的作用。另外,由于海洋混浊层的存在,颗粒物在海水中的停留时间增大,致使海水中碳的形态及颗粒物的组成发生变化,进而影响海底表层沉积物有机质的分布及海底生物多样性。大陆架及大陆斜坡虽只约占海洋表面积的 15%~20%,但其几乎占整个海洋初级生产力的一半($8 \times 10^{15} \text{ g/a}$,以碳计),在海洋碳循环过程中发挥重要的作用^[6]。

1.2 海-气界面碳通量与无机碳

CO_2 的浓度是全球气候系统的一个重要控制因子。大气 CO_2 时空变化受控于由海洋碳酸盐体系驱动的溶解度泵和浮游生物驱动的“生物泵”过程,以及大气 CO_2 与陆地植被光合/呼吸作用的相互作用,因此,对 CO_2 的研究涉及全球碳循环的系统过程^[7]。

海-气 CO_2 通量是单位时间单位面积 CO_2 在大气和海洋界面的净交换量。通过海气界面海洋吸收或放出 CO_2 ,从而实现与大气间的碳交换。 CO_2 海气交换的通量与水面上空气的扰动、pH 有相关性,而 CO_2 分压 $p(\text{CO}_2)$ 与盐度、有色溶解有机物(CDOM)、叶绿素和温度等有相关性。海洋对大气 CO_2 的通量存在着季节变化和年际变化,由于 CO_2 海-气交换系数很难准确获得,用此计算的 CO_2 分压则因使用不同的热力学公式,可得到不同的结果,如

在相同的风速下,不同公式计算结果有百分之几十的差别。目前全球海洋每年吸收碳约 20 亿 t,这其中有 30%~40% 的不确定。 CO_2 分压还受多种因素的影响,在赤道太平洋其 $p(\text{CO}_2)$ 的变化与厄尔尼诺有显著关系^[8]。

赤道北太平洋海域表层海水总 CO_2 为 1.70~2.01 mmol/L,自赤道北太平洋东部向西呈逐渐降低趋势;表层海水二氧化碳分压 $p(\text{CO}_2)$ 高于大气二氧化碳分压平均值,表明赤道北太平洋可能为大气二氧化碳的海水源区;海水二氧化碳体系的垂直分布主要受生物生命过程和碳酸钙沉淀与溶解过程影响。总 CO_2 与营养盐 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 的浓度及 CaCO_3 饱和度呈显著线性相关,而此海域温度和盐度对海水 CO_2 体系水平分布无显著影响^[9,10]。

在 2003 年 6、7 月份对胶州湾的研究表明,6 月份表层水 DIC 平均为 2 066 $\mu\text{mol/L}$,底层水为 2 075 $\mu\text{mol/L}$;湾外表层水平均为 1 949 $\mu\text{mol/L}$,底层水为 2 147 $\mu\text{mol/L}$ 。6 月份胶州湾内的表层海水 DIC 数值明显高于湾外,而 7 月份的结果与之相反。湾内 DIC 的分布趋势在东北方向有最大值,向西逐渐降低直至最小值。DIC 垂直分布的趋势是从表层到底层逐渐增加,与颗粒 N、P 有一定的关系。胶州湾 6 月份海-气 CO_2 平均通量为 0.55 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$,7 月份为 0.72 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。这两个月份胶州湾都是大气 CO_2 的源,6、7 月份海水排放到大气中的总 CO_2 通量(均以碳计)大约是 62 t 和 81 t^[9]。观测结果表明,1999 年 7~9 月份夏季北冰洋和南大洋 1999 年 9 月至 2000 年 1 月的 CO_2 通量,都显示出明显的生物驱动力,且海水中的 CO_2 浓度比大气中低。尽管这两个区 CO_2 通量相差比较大,但 CO_2 海-气通量显示这两个海区是吸收大气 CO_2 的汇区。在北冰洋西部或南大洋的边缘冰带, CO_2 的平均海-气通量是世界大洋的 2 倍,预示着当全球变暖冰雪融化时,这两个海域是潜在的 CO_2 源区^[10]。

1.3 有机碳的再生与循环

海洋有机碳联系生命与非生命两大体系,海洋有机碳库包括溶解有机碳(DOC)和颗粒有机碳(POC)。其中 DOC 是海洋中最大的有机碳储库,但由于其产生、迁移、转化与循环过程比较复杂,其生物地球化学机制至今仍未完全搞清楚,DOC 作为海洋有机碳的主要形式,在全球海洋碳循环中扮演着重要的角色。POC 一般指粒径在 0.2~1.0 μm 以上的颗粒,是海洋生态系统食物网的基础,其输出通量受生物控制。POC 的输出决定了海洋在短期(季度~几十年)内对大气 CO_2 的调控。全球河流每年向海洋输送的碳,

其中 40 % 为有机碳。就全球范围讲,河流输送的 POC 和 DOC 在数量上相当或 DOC 略高些。但在一些高浑浊的河流,尤其是亚洲季风区的河流中,POC 在有机碳中却占绝对优势。如珠江干流水体中 POC/DOC 比值高达 5.0 左右。因此,亚洲季风区河流中所搬运的 POC 对其注入水域的生物地球化学过程影响深远^[11]。

在大陆架及大陆坡的沉积物中,有 40 %~85 % 的有机碳可发生再悬浮,这其中有相当部分会重新释放到水体中参与碳的再循环。海洋沉积物中的有机质主要源于海洋自生和河流的输入,可以由沉积物中有机质的 C/N 比来判定沉积物中有机质的来源。

河流携带大量无机碳和有机碳,在入海途中发生稀释作用,溶解无机碳将被携带到达河口,经过河口低 pH 区向大气释放一部分 CO₂ 以后,仍携带有相当数量的碳入海^[7]。珊瑚礁生态系的碳循环也是备受关注的议题之一,南沙群岛诸碧礁海水中 DOC 变化范围为 1.43~3.62 mg/L,平均为 2.16 mg/L,南沙群岛诸碧礁湖 DOC 的垂直分布大致表现为表层高于底层,可能与表层浮游植物的光合作用有关。礁坪区 POC 及 DOC 都呈现显著的周日变化特征,POC 呈夜晚高,白天低的特点,浮游植物的昼夜垂直移动可能是产生该现象的主要原因。DOC 的周日变化无明显规律,主要受浮游动物昼夜垂直移动及细菌等生物活动的影响^[12,13]。在南大洋普里兹湾内浮游植物对颗粒有机碳的贡献高于湾北部的大洋区,真光层上部浮游植物对颗粒有机碳的贡献高于深层水。在普里兹湾及陆架区,POC、浮游植物细胞丰度和 Chla 浓度、有机碳光合速率均较高,POC 与 Chla 浓度呈显著正相关关系^[14]。

1.4 碳同位素及其环境标示作用

在全球气候变化研究中,1975 年 Stuiver 报道了 12 个湖泊沉积剖面中有机质的碳同位素值,探讨了影响 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化的一些因素及其与末次冰期以来气候变化的关联,引起了人们对湖泊沉积 $\delta^{13}\text{C}$ 记录环境意义研究工作的重视。保存在湖泊沉积物中的有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 主要由湖泊沉积物中有机质来源控制。此外,还受植物合成有机质所需要的来源、温度、湿度、光照条件、大气压力、CO₂ 分压、盐分及营养元素、湖水化学性质(pH 值、硬度等)、湖泊初级生产力以及沉积物埋藏后的保存状况等因素影响。有机质碳同位素与气候间存在比较复杂的联系,两者之间不存在固定的模式。一般而言, $\delta^{13}\text{C}$ 高值对应暖期,低值对应冷期。在实际工作中, $\delta^{13}\text{C}$ 应结合其它环境指

标共同使用,才能从中提取正确的古气候信息^[15]。

能够导致浮游植物,尤其是微体植物生长繁衍加快的因素,如光照增强、温度升高、营养盐质量分数增加等,将同时导致这些植物以及以它们为食物的浮游动物体内的 $\delta^{13}\text{C}$ 变小。在南海,表层有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要受海洋生物因素影响。在浮游植物生长繁衍较快的水域,处于食物链较上端的浮游有孔虫壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏轻;次表层有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 值受海洋生物和海洋物理双重因素影响。一方面在浮游植物生长较快的水域,浮游有孔虫壳体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏轻;另一方面在黑潮侵入范围内,浮游有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏重^[16]。扬子地区灯影组的海相碳酸盐岩地层记录了当时海水的碳同位素变化 $\delta^{13}\text{C}$ 值,碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化在 +0.5 ‰~+5.0 ‰之间,除了顶底界线处,总体上变化幅度较小,大体上呈逐渐降低的变化趋势,意味着具有高的有机碳埋藏速率,除顶底界线处,具有相对稳定的古气候条件和古海洋环境^[17]。皖南地区震旦系蓝田组是新元古代冰期后形成的岩石地层,其底部有机碳同位素数值较低($\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ 平均值为 -31.9 ‰),总有机碳(TOC)和总有机氮(TON)含量处于较低值;在底部之上,有机碳同位素数值缓慢升高(从靠近底部的 -32.6 ‰升至顶部的 -28.3 ‰),而 TOC 和 TON 含量分别可达 17.7 %和 2.7 ‰这一结果与冰后期在缺氧条件下大量有机质埋藏有关^[18]。

河流有机质的来源复杂。¹⁴C 和 ¹³C 的同位素是这类性质复杂常变的环境地球化学样品的理想示踪剂。增江河流 POC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 -23.59 ‰,高于北美大陆主要河流中 POC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值(-26.79 ‰)。POC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值对水文过程响应不敏感。从总体上看,增江流域河流 POC 的表现¹⁴C 年龄变化于 2 000~600 aB. P. 之间,平均为 1 067 aB. P. ± 70 aB. P.,较北美大陆主要河流中 POC 的表现¹⁴C 年龄偏年轻。增江河流 POC 的表现¹⁴C 年龄与悬移质粒径之间的关系也较为明显。增江河流 POC 的¹⁴C 信号与¹³C 信号之间也存在着关联。对于细粒组的河流悬质,随着 $\delta^{13}\text{C}$ 值的增加,POC 中的现代碳份额略微增加;而对于粗粒组的河流悬移质,随着 $\delta^{13}\text{C}$ 值的增加,POC 中现代碳份额的增加趋势则更加明显^[11]。

王宏等^[19]根据近 30 年来获得的 600 余个放射性碳测年数据,确定了环渤海泥质海岸带晚更新世晚期以来的基本年代地层序列。经统一校正后的年龄,最大限度地接近其太阳历纪年的“真实”年龄,从而有助于更加准确地重建该地区的晚更新世晚期以来的地质年代史。富钴结壳中既含有有机碳物质,又含有

无机碳酸盐,全岩碳同位素组成变化取决于两者的比例。富钴结壳中有机物质的碳同位素组成的波动响应海洋环境和全球气候的变化,与海洋生物地球化学循环有关,是典型的“古海洋记录仪”。中太平洋海山区富钴结壳中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值位于 $-21.86 \times 10^{-3} \sim -23.99 \times 10^{-3}$ 之间,平均为 -22.90×10^{-3} ,有机碳同位素的组成与现代海洋原地沉积有机物的数值相近,指示富钴结壳中有机物质的来源是海洋表层水体中的浮游生物^[20]。

近年来,涉及海洋碳循环参数测定的新方法也不断涌现,宋金明等^[21]设计了一套密封的气提-吸收装置测定海水中的DIC,即取大约100~150 mL海水,加10% H_3PO_4 将其中的 CO_2 释放出来,用0.1 mol/L NaOH进行二级吸收,以酚酞和溴甲酚绿-甲基红混合指示剂指示终点,用HCl标准溶液滴定所吸收的 CO_2 ,计算DIC含量。经检验该方法具有较高的精密度和准确度,相对标准偏差为0.76%。李学刚等^[22]利用顺序浸提法确立了沉积物中无机碳的最佳浸取条件。即用不同的浸取剂将沉积物中的无机碳分为:NaCl相(I)、氨水相(II)、氢氧化钠相(III)、盐酸羟胺相(IV)和盐酸相(V)。在I~II相,分别将浸取剂和样品加入塑料离心管中,将离心管密封后放在震荡器上震荡2 h,然后离心分离,并用水洗涤残渣,将洗涤液并入浸取液,最后用容量法测定其中的无机碳;在IV、V相,将第II步残渣转移到锥形瓶中,加入浸取剂后用高纯 N_2 将所产生的 CO_2 吹出,并用饱和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液吸收,最后用容量法测定无机碳。该方法具有较好的精密密度。这些新方法的确立为进一步深入研究海洋碳循环过程意义重大。

2 海洋氮、磷、硅的生物地球化学

营养盐作为海洋生物食物链最基础的组成部分,在整个海洋生物地球化学循环中意义重大,一方面,近年来随着经济社会的快速发展,使得河水和沿岸海水富营养化更加严重,海洋中时有赤潮发生。另一方面,某种营养盐的缺乏还会限制浮游植物的生长,可能成为水体中浮游生物生长的限制性因素。所以,营养物质的循环研究是海洋生物资源持续利用的基础和前提。

2.1 氮的形态与迁移

氮是海洋中最为重要的生源要素之一。海洋生物固氮是海洋中氮循环的重要过程,其对海洋吸收 CO_2 有重要影响。海洋沉积物中的氮既能成为水体氮的氮源,也可成为水体氮的氮汇,可以起到调控水体生态环境的作用。

海洋沉积物中的氮循环包括两大体系,其一为沉积物间隙水体体系,其二为沉积物固体(颗粒)本身。对英国 Great Ouse 河口沉积物-海水界面 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 的扩散通量研究,发现沉积物一直是 NO_3^- 的一个有效汇(年均吸收通量 $-310 \mu\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$,以N计)和 NH_4^+ 的一个有效源(年均释放通量 $270 \mu\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$,以N计),但几乎没有 NO_2^- 进出沉积物。波罗的海 Finland 湾沉积物-海水界面 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 的扩散通量变化分别于 $-6.8 \sim 12.45$, $0.10 \sim 2.45$, $9.37 \sim 34.7 \mu\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ (以N计)之间;渤海莱州湾沉积物-海水界面 NO_3^- 和 NH_4^+ 的扩散通量分别是 $-2 \sim -152$ 和 $40 \sim 105 \mu\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ (以N计)。在1998~2002年南黄海的调查显示,TN含量范围为 $16.99 \sim 96.87 \mu\text{mol}/\text{g}$,平均为 $57.56 \mu\text{mol}/\text{g}$ 。其中可转化态氮的含量占总氮的38.56%,其转化态氮的含量占61.44%^[23]。长江口滨岸潮滩沉积物和孔隙水中 NH_4^+N 、 NO_3^-N 、 NO_2^-N 剖面图基本一致,其中 NH_4^+N 含量最高,这说明有机质的降解反应主要是在缺氧或无氧环境中进行的;沉积物中有机质含量与 NH_4^+N 含量线性相关; NO_3^-N 和 NO_2^-N 在剖面中以0~20 cm变化剧烈,说明表层和深层有机质的降解程度不同^[24]。

渤海南部海域TN含量在 $0.57 \sim 4.11 \text{ mg}/\text{g}$ 之间,平均为 $2.47 \text{ mg}/\text{g}$,分布特征表现为近岸比远岸的含量高,泥质沉积物中比砂质沉积物中高。TN的分布主要受陆源物质输入及沉积物粒度控制。表层沉积物中, NH_4^+N 在渤海中央盆地由东北向西南方向递增,在中央区域有两个异常高值区,渤海湾南部为一低值区,向北逐渐增大,主要受有机质含量(OC)、氧化还原环境(E_s)、黏土矿物组成的影响。 NO_3^-N 在渤海中央盆地由东西两侧向中央递增,渤海湾和莱州湾内均沿着离岸方向递减。表层沉积物中吸附形式的氮以 NO_3^-N 为主,占83.7%。 NH_4^+N 随沉积深度增加而增加, NO_3^-N 随深度增加而减小。TN高而OC低且二者相关性较差,间接说明TN中有相当部分是以无机氮(IN)的形式存在,渤海沿岸排入的无机氮在沉积物积聚是造成高TN的重要原因之一。可吸附态无机氮仅占TN的3.28%,表明TN中绝大部分的IN以其他形式赋存在沉积物中,又无机氮占TN的相当部分,说明能够真正立即参与循环的氮(可吸附态氮)只是沉积物氮的小部分^[25]。在长江口运用实验模拟方法定量研究盐度变化对潮滩生态系中无机氮迁移、转化的影响。表明盐度升高有利于沉积物中的 NH_4^+N 向上覆水扩散,但 NO_2^-N 和 NO_3^-N 的界面扩散呈现相反的变化趋势;

而表层沉积物中随着盐度的升高沉积物中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量略有上升, $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量具有明显的下降趋势; 沉积物中可交换态无机氮含量变化特征显示, 在盐度变化剧烈的潮滩生态系统内, 硝化作用可能是控制沉积物(尤其是表层沉积物)中无机氮分布的重要因素^[26]。珠江口海域氮含量高, 从河口向海外海运输过程中, 氮形态和浓度均有剧烈的变化。虽然氮在入海途中有新源的补充, 但由于外海水的入侵稀释、生物吸收和形态变化的迁移作用, 可溶无机氮的浓度总的变化趋势仍是随盐度增大而大幅度地降低, 以至珠江口外出现 N/P 低于 16。初级生产力的限制因素在大部分区域是磷, 但从口内至最大浑浊带和口外区则分别是浊度(或光照)及可溶无机氮^[27]。

柘林湾 2001~2002 年 DIN 测值的周年变化范围为 2.68~76.50 $\mu\text{mol/L}$, 平均值 25.92 $\mu\text{mol/L}$ 。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为 DIN 的主要成分, 周年变化模式与 DIN 的基本一致, 其周年变化范围保持在 0.54~69.86 $\mu\text{mol/L}$, 平均值为 13.92 $\mu\text{mol/L}$, 占 DIN 总量的 53.7%, $\text{NH}_4\text{-N}$ 周年变化值为 0.19~36.43 $\mu\text{mol/L}$, 平均值为 10.93 $\mu\text{mol/L}$, 占 DIN 的 42.2%。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的含量最低, 平均值为 1.43 $\mu\text{mol/L}$, 且月均值的变动幅度不大^[28]。

对于铵氮的测定, 一般常用次溴酸钠氧化后用偶氮染料分光光度法测定, 另外还有离子色谱法、毛细管电泳法、离子选择性电极(ISE)等。丁新等^[29]对靛酚法测定海水中的铵氮进行了研究, 并将其用于实际海水养殖业, 收到良好的效果。孙国铭^[30]提出了用液体标准色阶快速准确测定铵氮和亚硝酸氮的比色方法。研究的液体标准色阶的稳定时间在一年以上, 铵氮和亚硝酸氮的测定误差分别为 0.2 mg/L 和 0.02 mg/L。用本方法对各种类型的水样进行测定, 结果表明, 本方法与传统的分光光度法测定结果基本一致, 适于海淡水养殖单位的现场使用。

综上所述, 氮在不同的海域、不同的条件下会有不同的表现形式。沉积物间隙水中的氮的行为以及沉积物-海水界面的交换是氮循环的关键控制过程, 当处于水华或赤潮的情况下, 氮循环变得更加复杂。近年来, 近海水体中的氮总体水平由于面源污染呈增加的势头, 由此带来的富营养化等系列问题, 是科学家们必须要关注的课题。

2.2 磷的生物地球化学功能

海水中磷的分布和变化不但受陆地径流、水体运动、有机体分解等物理化学过程的影响, 而且与生物活动密切相关。它主要包括无机磷及有机磷两大类, 以溶解的或颗粒形态存在, 即溶解无机磷(DIP)、

总磷(TP)、总溶解磷(TDP)、溶解有机磷(DOP)、颗粒磷(TPP)。它们之间的相互转化, 生物过程起着主要作用。探讨海水中各种形态磷在海洋环境中的分布转化等地球化学过程及其与环境因素的关系, 对研究和保护海洋生态环境均有重要意义。P 是海洋浮游植物生长和繁殖所必需的成分, 也是海洋初级生产力和食物链的基础元素。沉积物是海水中 P 的一个重要来源之一, 而且它还可以对上覆水体中 P 含量有一定的缓冲作用。沉积物中磷的化学形态研究对了解水环境的动态循环以及在沉积物-水界面的迁移转化和随后的成岩作用等地球化学行为都具有重要意义。对长江口的监测表明长江口区 N、Si 营养盐含量较丰富, P 相对缺乏, 是其浮游植物的限制因子, 在大洋, 它们的生长不受 P 的限制, 沉积物对 P 的释放很少, 沉积物吸附大量 P 后再释放是缓慢的, 其吸附/释放平衡点一般为 0.038~0.085 $\mu\text{g/mL}$, 有向上覆水释放 P 的倾向^[31, 32]。

颗粒磷是一个高活性的元素, 能与各类颗粒表面进行反应, 由于磷只有一种稳定的同位素, 而且没有显著的大气通量, 所以河口海湾中磷的转化主要就是磷酸盐在固体悬浮物和溶液间的交换。沉积物对磷酸盐的吸附量与粒径小于 0.005 mm 颗粒的含量呈较好的正相关关系, 说明吸附作用主要发生在细颗粒沉积物上, 样品中细颗粒含量越高, 吸附量就越大。可见粒径大小对沉积物的吸附量是一个非常重要的影响因素。环境因素影响吸附量的强弱顺序为 $\text{SS} > \text{pH} > \text{温度} > \text{盐度}$, 其中悬浮沉积物浓度是影响吸附量最重要的因素, pH 值、温度和盐度对吸附量的影响程度差不多^[26]。

东海 Ad-P 、 Ca-P 、 Fe-P 和 OP 在沉积物中是活跃的磷形式, 并且它们在沉积物中的再循环彼此有很大的相关性。随着沉积深度的增加, TP、OP、Fe-P 的含量逐渐降低, 而 Ca-P 和 Ad-P 含量逐渐升高, Fe-P 无明显变化。 Ad-P 与间隙水之间存在吸收和反吸收功能。因此, 它的循环是与其他形式磷的循环有联系的, Ca-P 随深度变化是与早期的成岩作用有关的。长江沿岸 P 的含量比其他的站位要高, 指示出陆地污染物已经污染了中国的东海沿岸^[33]。太湖湖区沉积磷中不稳态磷(LP)及铝结合态磷(Al-P)含量很低, 相对含量只有 0.1%。其余形态磷为铁结合态磷(Fe-P) < 钙结合态磷(Ca-P) < 有机磷(Org-P)。河流沉积物中有机磷的相对含量高于湖泊沉积物, 绝对含量平均值约为湖泊沉积物的 3.9 倍, 湖区沉积物 Fe-P 含量与水体中 PO_4^{3-} 、Chla 呈显著正相关关系, 同时与间隙水的氧化性呈显著负相关关系。太湖各湖

区沉积物的磷形态表现为空间差异较大,活性组分的差异性要大于活性较差的组分。总的来说北部湖区沉积物中 Fe-P 和 Org-P 含量高于其他湖区,这与太湖北部湖区水体高营养级和藻类爆发关系密切^[34]。太湖沉积物样品总磷含量在 336.1~3 408.01 mg/kg,属于中富营养化到极富营养化水平, pH 值是影响磷释放的重要因素,在酸性和碱性条件下,均有助于沉积物的磷释放;碱性条件下,促进 NaOH-P 的释放,酸性条件下,促进 HCl-P 的释放。沉积物的磷释放是决定湖泊上覆水体磷浓度的重要因素,其他影响因素主要包括温度、 pH 值、氧化还原电位、水利作用等环境条件。其中 pH 值变化能将磷从与 Fe 、 Al 结合中解脱出来,增加沉积物磷释放。因而 pH 值最终成为控制沉积物磷生物有效性和加速湖泊富营养化的重要因素^[35]。柘林湾浮游植物生长的主要限制因子是磷,其表层沉积物中的 Fe-P 含量处于较低水平,这可能与浮游植物的利用有关。沉积物中的 Fe-P 有可能释放出来以满足浮游植物生长所需。另外,沉积物中 Fe-P 的含量还受硫酸盐含量、 pH 和盐度等因素的影响。在厌氧条件下,微生物如硫化细菌等能将硫酸盐还原为硫化物,阻碍铁与磷酸盐的结合。 pH 和盐度过高也会抑制磷的吸附、沉淀过程,当盐度为 30~50 时, Fe-P 占总磷的质量分数小于 5%。柘林湾海域底层海水的 pH 为 7.9 ± 0.2 ,盐度为 29.8 ± 3.0 ,可能是导致该湾表层沉积物中 Fe-P 含量低的原因。自生钙结合磷在适当的物理化学条件下能转化成有机磷,是活性磷的“汇”。这几种形态的磷都有可能被生物利用,其质量分数占总磷的 $(84.1 \pm 5.3)\%$ 。与国内外其它海湾相比,它处于较高水平^[36]。温度、 pH 值、溶解氧、沉积物磷形态、水体扰动是影响沉积物磷向水体释放的因素,影响释放的主导因素因海域不同而有所差异。生态修复可能是用来调节磷的释放和解决富营养化的有效途径^[37]。

南海北部陆坡沉积物柱状样中沉积磷与碳酸钙的含量随深度的变化趋势相反,而沉积铁与碳酸钙的含量变化趋势相近,这与冰期时表层海水温度降低而二氧化碳含量增高,使部分陆源磷溶入海水刺激了海洋初级生产力,从而导致生源碳酸钙在沉积物中积累的生物地球化学过程有关。沉积物柱状样中可溶性 Fe-P 的含量变化,能够敏感地反映来自气候和环境变化的影响,表明了沉积物中 Fe-P 的积累特征与赋存状况,对古气候和古环境变化具有指示意义^[38]。

于志刚等运用 UV 射线和过硫酸盐氧化法做 P

还原实验,研究了含 P 化合物分解效率的影响因素,确定了流动分析体系测定 DTP 的最佳方案。其对于有机单体磷酸盐,还原率大于 90%,而对无机或多体有机磷酸盐,还原率为 33%~51%^[39]。江锦花等^[40]对海洋沉积物的前处理方法进行了比较研究,在王水-氢氟酸-高氯酸消解体系下,采用微波消解-紫外分光光度法测定总磷含量,省时、试剂用量少、结果准确且重现性好。

P 作为海洋浮游植物的必需营养组分之一,还通过生物化学酶来参与各种过程,在生源要素生物地球化学循环中起着至关重要的作用,深入的研究对揭示海洋生态系统的正常运转意义重大。

2.3 生源硅的来源与特性

硅是构成水生态系统中以硅为主要营养来源生物种群生长的最重要元素。硅在海洋水圈和生物圈的迁移构成硅的生物循环主体。生源硅 (biogenic silica) 是指用化学方法测定的无定形硅的含量,亦称为生物蛋白石或简称蛋白石。硅藻、放射虫、硅质海绵和硅鞭毛虫生长和骨骼形成都离不开硅,当其死后,这些被富集的生源硅溶解,未溶解的生源硅形成沉积物。世界海洋中溶解硅的浓度约 $70.6 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$,每年陆地向海洋净输入的溶解硅为 $(6.1 \pm 2.0) \times 10^{12} \text{ mol}$ (以 Si 计),主要贡献 (约 80%) 来自河流^[23]。

硅质浮游植物是海洋初级生产力的重要组成部分,其壳体同时是底部沉积物生物硅 (BSi) 的主要来源。BSi 在沉积物中的积累可反映海区营养盐变化对硅藻等浮游植物生长的影响,记录富营养化发生、发展的历程,同时,沉积物中 BSi 的积累也在一定程度上反映了上层海水生产力的长期和空间变化。东海西北部、南黄海表层沉积物中 BSi 的含量介于 0.21%~0.70%,海区 BSi 的分布与水体初级生产力的变化一致。在长江口海区,BSi 的积累与河口区水体中的叶绿素 a、初级生产力有着密切的关系,近 20 年来长江口海区沉积物中 BSi 含量的变化记录了长江径流以及长江输送 N、P、Si 营养盐通量的年际变化^[41]。

生源硅积累的时空变动被看作是古生产力和古气候重建的一个重要指标。许多研究表明,生源硅的溶解程度与海水深度无关,其在沉积物中的堆积速率与样品的古水深也无相关性,而且堆积速率的变化主要反映了硅质生物 (主要是浮游硅质生物) 的生产力的变化。在古海洋学研究中,生源硅沉积记录指示的古生产力波动与古海水营养状况的变化密切相关,故而可以将生源硅沉积记录与可以导致这种变化的大尺度的古气候和古海洋过程 (如季风、洋流等) 联系起

来。对东海陆架 DG9617 孔以及冲绳海槽 A 孔和 B 孔岩芯和白令海峡沉积硅藻进行高分辨率的采样分析,通过对比分析,表明硅藻植物群在东海陆架及冲绳海槽不同沉积环境条件下均记录了自晚第四纪以来古海洋、古气候的变化^[42,43]。

由于矿物硅(L Si)对沉积物中生源硅的测定有干扰,但可采用湿碱消解并用 Si:Al 的比值来校正矿物干扰。赵立波等^[44]发展了测定生源硅土中氧同位素成分的新方法,即用基于硅还原的诱导(感应)高温碳还原法(iHTR),此时碳在高温 1 830 °C(最高可达 2 200 °C)下被硅土定量还原为 CO。用 iHTR 法能很容易地达到蛋白石的临界脱水和还原为 CO,硅土被还原以前,高真空 850 °C 和 1 050 °C 温度下被逐步挥发了,没有同位素的变换。脱水完成以后,温度就需要上升到硅土还原所需要的值。目前所需要的样品物质的量是 1.5 mg 硅石,并且从天然物质所得到的重现性好于 $\pm 0.15\%$ 。

近年来生源硅的研究大多集中在生源硅的测定及地球化学分布等方面,在近海特别是海湾,生源硅可指示以往初级生产力和营养状况变化,所以,沉积物生源硅在一定程度上反映了海域生态系统的变动情况,但生源硅的深层次生物地球化学意义还远未搞清,值得人们去探索。

2.4 氮-磷-硅的耦合与影响因素

无论是海水中还是沉积物中,每种营养盐都不可能单独起作用,它们之间具有耦合关系且相互影响,同时又受各种外在因素作用。胶州湾冬季异养细菌数量分布与铵氮浓度呈显著性正相关,相关系数为 0.73 ($P < 0.01$),与硝酸盐和磷酸盐浓度呈显著性正相关,相关系数分别为 0.50 和 0.48 ($P \leq 0.05$),冬季营养盐水平分布可能与异养细菌矿化有机质产生营养盐有关^[45]。长江营养盐含量高,特别是 $\text{NO}_3^- \text{N}$ 最高浓度可超过 $100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 。除了冲淡水、暖流和近岸水的影响外,营养盐在沉积物-海水界面的交换作用、大气湿沉降作用等也影响着该海域营养盐的时空分布^[46]。对渤海湾三年的监测表明,无机氮与叶绿素的关系在枯水期、丰水期呈正相关;活性磷酸盐与叶绿素关系显著性不明显,且其含量较低,限制了初级生产力^[47]。

与海洋浮游生物体 N/P 的正常值 12~22 相比,珠江口海域可溶态的 N/P 远远超出此范围,尤其是 DIN/DIP 平均达 122.4, TN/TP 也达 38.9,属于高 N/P 的区域,表明磷是主要限制因素。于水体层化稳定的区域,氮和磷的生物地球化学作用在真光层以浮游生物吸收占优势,在下层以有机物的降解和

可溶无机态的再生为主,但层化消失,上下水体充分混合则可完成循环。在可溶无机氮浓度大且高 N/P 的海域,磷的再生可成为水华的诱发因素,而氮被耗尽却是水华消亡的原因。总体上夏季该区水体氮的迁出率比磷高^[27]。对哑铃湾网箱养殖水体来说,如果从 TN/TP 来看,P 是浮游植物生长的限制因子;如果从 DIN/DIP,则 N 是浮游植物生长的限制因子。从总体看,该区 P 是比较缺乏的,但从浮游植物可利用的角度看,可利用 N 又相对不足^[48]。

2001~2002 年柘林湾海区大量营养盐的平面分布呈由湾内向湾外、近岸向离岸递减的基本格局,而湾内则表现为西部高于东部的趋势。N:P 和 Si:P 比值的年平均值分别为 27.61 和 46.47,且其浮游植物生长受控于单一营养盐限制因子死亡出现率为氮 2.4%、磷 85.0%、硅 3.4%,即柘林湾浮游植物的主要生长限制因子是磷^[29]。柘林湾表层沉积物中的含水量与有机质、凯氏氮、氨态氮、总磷、岩屑磷和有机磷含量均呈显著正相关关系。凯氏氮的平均含量为 $1\,060.3 \mu\text{g}/\text{g}$,氨态氮在凯氏氮中所占的比例小于 4.0%。总磷的平均含量为 $526.0 \mu\text{g}/\text{g}$,自生钙结合磷含量最高,占总磷的 47.5%。氮、磷的平面分布基本呈现出湾内高于湾外、养殖区高于非养殖区的总体趋势。有机质、氮、磷含量的季节变化相对显著,夏季呈上升趋势,秋季有所下降,而后处于较稳定的平衡状态^[36]。

大鹏湾海区夏季的氮、磷营养盐水平较低,N/P 比值介于 7~30 之间。1993~2003 年无机氮和无机磷均没有超过富营养的域值。但沉积物中营养盐受到海流、潮汐和厄尔尼诺气候等的影响,向海水中释放一定量的营养物质,补充海水的营养盐。表层 $\text{PO}_4^{3-} \text{P}$ 含量处于相对稳定低水平,而 TIN 含量有年际变化;在 $\text{NH}_4^+ \text{N}$, $\text{NO}_3^- \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{N}$ 中, $\text{NO}_3^- \text{N}$ 对 TIN 的贡献率大^[49]。用 2002 年 4 个航次的数据估算,桑沟湾沉积物全年向上覆水扩散的 $\text{NH}_4^+ \text{N}$ 的通量为 $376.33 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, $\text{NO}_3^- \text{N}$, $\text{NO}_2^- \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} \text{P}$ 的通量分别是 33.02, 6.41, 10.08 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。估算桑沟湾全年由沉积物扩散进入上覆水的总无机氮的量为 281.7 t,以 $\text{NH}_4^+ \text{N}$ 形式进入上覆水的通量占无机氮通量的 90.4%,释放的无机磷的总量为 416.2 t^[50]。

3 我国海洋生物地球化学过程研究的发展展望

显而易见,2004 年中国海洋生物地球化学研究取得了较大进展,在方法学上,建立改进了一些生源

要素的测定方法,在一定程度上体现了这方面的原始创新;同时,在其发展过程中更加注重与多学科交叉融合,用大科学的理论与方法解决重大关键科学问题,例如更加注意与生态系统的耦合关系;另外,更加注重研究的系统性和海洋区域特色,对人为影响下海湾及河口的系统就是其典型例证。当然,海洋生物地球化学的研究任重而道远,需要科学家持续不断的努力,方能在推动其发展上实现跨越,具体应在以下几个方面作出更多的努力:

(1) 应特别关注近海碳源汇强度的变化及循环机制研究。重点突破其薄弱环节,如海水中溶解无机碳行为及功能的系统研究、近海生物固碳的强度及机理、海-陆-气系统(特别强调人为影响)下的碳循环等,用系统的理论和方法对阐明近海碳循环过程。

(2) 加强营养盐动力学与生物资源持续利用关系的研究。近海营养物质的循环过程直接决定了海域初级生产力的规模与强度,也就决定了生物资源量,所以,海洋生物地球化学的研究应在营养盐循环和生物资源量的关系上多下功夫,为最终实现人为调节和修复奠定基础。

(3) 应强化研究海洋生源要素循环与陆地气候变化的耦合关系。生源要素特别是碳的海洋行为对气候变化的影响巨大,深入探讨海洋储存转移碳的能力及影响机制是阐明预报气候大尺度变异的基础,这是海洋生物地球化学过程研究除生物资源持续利用外的另一落脚点。

参考文献:

- [1] 李明,侯春梅,张志强,等.地球科学系统中海洋研究:未来10年海洋全球变化研究前景[J].地球科学进展,2004,19(6):918-920.
- [2] 杨永亮,李悦,潘静.海洋碳循环系统——开放的复杂巨系统的特点[J].复杂系统与复杂性科学,2004,1(1):68-77.
- [3] 肖天,李洪波,赵三军,等.海洋浮游细菌在碳循环中的作用[J].海洋科学,2004,28(9):46-48.
- [4] 陈立奇,高众勇,杨绪林,等.北极地区碳循环研究意义和展望[J].极地研究,2004,16(3):171-180.
- [5] 徐小锋,宋长春.全球碳循环研究中“碳失汇”研究进展[J].中国科学院研究生院学报,2004,21(2):145-152.
- [6] 吴自军,彭晓彤,王虎,等.海洋混浊层的成因及其对海洋碳循环过程的影响[J].海洋科学进展,2004,22(3):364-369.
- [7] 戴民汉,翟惟东,鲁中明,等.中国区域碳循环研究进展与展望[J].地球科学进展,2004,19(1):120-130.
- [8] 徐永福,赵亮,浦一芬,等.二氧化碳海气交换通量估计的不确定性[J].地质前沿(中国地质大学,北京)2004,11(2):565-571.
- [9] Chen L Q, Gao Z Y, Yang X L, et al. Comparison of air-sea fluxes of CO₂ in the southern Ocean and the western Arctic Ocean[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2004, 23(4): 647-653.
- [10] Li X G, Li N, Gao X L, et al. Dissolved inorganic carbon and CO₂ fluxes across Jiaozhou Bay air-water interface[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2004, 23(2): 297-308.
- [11] 高全洲,陶贞,姚冠荣,等.增江颗粒有机碳同位素的AMS研究初报[J].第四纪研究,2004,24(4):474-475.
- [12] 郑佩如,郭卫东,胡明辉,等.南沙渚碧礁生态系有机碳的分布及周日变化特征[J].2004,23(2):13-18.
- [13] 宋金明,赵卫东,李鹏程,等.南沙珊瑚礁生态系的碳循环[J].海洋与湖沼,2003,34(6):586-592.
- [14] 刘子琳,潘建明,陈忠元.南大洋浮游植物现存量对颗粒有机碳的贡献[J].海洋科学,2004,28(5):44-49.
- [15] 何葵,谢远云.湖泊沉积物有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 古气候解释的研究现状[J].哈尔滨师范大学自然科学学报,2004,20(6):90-94.
- [16] 叶瑛,柳志卿,陈宁华,等.南海表层沉积物浮游有孔虫的氧碳同位素及其海洋学意义[J].浙江大学学报:理学版,2004,31(1):114-120.
- [17] 张同钢,储雪蕾,张启锐,等.扬子地台灯影组碳酸盐岩中的硫和碳同位素记录[J].岩石学报,2004,20(3):717-724.
- [18] 王金权.皖南震旦系蓝田组沉积岩有机碳同位素记录[J].古生物学报,2004,43(3):424-432.
- [19] 王宏,李凤林,范昌福,等.环渤海海岸带 ^{14}C 数据集[J].第四纪研究,2004,24(6):602-613.
- [20] 史跃中,胡超涌,方念乔,等.富钴结壳中有机碳同位素组成特征及其古海洋意义[J].地球科学:中国地质大学学报,2004,29(2):148-150,156.
- [21] 宋金明,李学刚,李宁,等.一种海水中溶解无机碳的准确简易测定方法[J].分析化学,2004,32(12):1689-1692.
- [22] 李学刚,李宁,宋金明.海洋沉积物中不同结合态无机碳的测定[J].分析化学,2004,32(4):425-429.
- [23] 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,2004.1-591.
- [24] 刘巧梅,刘敏,许世远,等.长江口滨岸潮滩柱样沉积物与孔隙水中氮的垂直分布特征[J].海洋科学,2004,28(9):13-19.
- [25] 宋金明,马红波,李学刚,等.渤海南部海域沉积物中吸附态无机氮的地球化学特征[J].海洋与湖沼,2004,35(4):315-321.
- [26] 刘敏,侯立军,许世远,等.盐度变化对崇明东部河口

- 潮滩氮营养盐循环影响实验模拟研究[J]. 海洋环境科学, 2004, 23(4): 6-9.
- [27] 林以安, 苏纪兰, 扈传昱, 等. 珠江口夏季水体中的氮和磷[J]. 海洋学报(中文版), 2004, 26(5): 63-73.
- [28] 黄长江, 杜虹, 陈善文, 等. 2001~2002 年柘林湾大量营养盐的时空分布[J]. 海洋与湖沼, 2004, 35(1): 21-29.
- [29] 丁新, 王锋, 李玉环. 靛酚蓝光度法测定海水中痕量氨氮[J]. 理化检验: 化学分册, 2004, 40(5): 293-294.
- [30] 孙国铭. 氨氮和亚硝酸氮快速准确测定方法研究[J]. 水产养殖, 2004, 25(1): 37-40.
- [31] 曹勇, 李道季, 陈吉余, 等. 长江口区磷限制的现场实验[J]. 海洋环境科学, 2004, 24(2): 1-4.
- [32] 李曰嵩, 杨红. 长江口沉积物对磷酸盐的吸附与释放的研究[J]. 海洋环境科学, 2004, 23(3): 39-42.
- [33] Zhang L B, Ye Y, Zhou H Y. Phosphorus forms in sediments of the East China Sea and its environmental significance[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2004, 14(1): 113-120.
- [34] 张路, 范成新, 池俏俏, 等. 太湖及其主要入湖河流沉积磷形态分布研究[J]. 地球化学, 2004, 33(4): 423-432.
- [35] 金相灿, 王圣瑞, 庞燕. 太湖沉积物磷形态及 pH 值对磷释放的影响[J]. 中国环境科学, 2004, 24(6): 707-711.
- [36] 李金, 董巧香, 杜虹, 等. 柘林湾表层沉积物中氮和磷的时空分布[J]. 热带海洋学报, 2004, 23(4): 63-71.
- [37] 董浩平, 姚琪. 水体沉积物磷释放及控制[J]. 水资源保护, 2004, 6: 20-23.
- [38] 翁焕新, 张兴茂, 吴能友, 等. 海洋沉积物中铁-磷积累的环境生物地球化学过程[J]. 科学通报, 2004, 9(9): 898-904.
- [39] Yu Z G, Raabe T, Henken G, et al. Continuous flow analysis of dissolved total phosphorus in seawater by UV-K₂S₂O₈ online digestion method[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2004, 23(4): 637-645.
- [40] 江锦花, 柯世省, 梁华定. 微波消解法测定湖泊和海洋沉积物中总磷含量[J]. 台州学院学报, 2004, 26(6): 62-64.
- [41] 叶曦雯, 刘素美, 赵颖翡, 等. 东、黄海沉积物中生物硅的分布及其环境意义[J]. 中国环境科学, 2004, 24(3): 265-269.
- [42] 李超, 蓝东兆, 石学法, 等. 东海陆架与冲绳海槽晚第四纪沉积硅藻的对比研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2004, 43(6): 836-841.
- [43] 王汝建, 陈荣华. 白令海表层沉积物中硅质生物的变化及其环境控制因素[J]. 中国地质大学学报, 2004, 29(6): 685-690.
- [44] 赵立波, 黄凌风, 潘科, 等. 内湾沉积物中生物硅的测定方法及其应用初探[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2004, 43(sup): 153-158.
- [45] 白洁, 张昊飞, 李蔚然, 等. 胶州湾冬季异养细菌与营养盐分布特征及关系研究[J]. 海洋科学, 2004, 28(12): 31-34.
- [46] 孙霞, 王保栋, 王修林, 等. 东海赤潮高发区营养盐时空分布特征及其控制要素[J]. 海洋科学, 2004, 28(8): 28-32.
- [47] 沈艳玲, 张洪, 马兴, 等. 渤海湾无机氮、活性磷酸盐的变化对海洋初级生产力(叶绿素)的影响[J]. 中国环境监测, 2004, 20(1): 52-55.
- [48] 舒廷飞, 温琰茂, 贾后磊, 等. 哑铃湾网箱养殖水体中 N、P 的形态特征及其季节变化调控机制[J]. 海洋环境科学, 2004, 23(3): 12-15.
- [49] 黎广媚, 林洪瑛, 陈凯彪, 等. 大棚湾海区营养盐年际变化及富营养化研究[J]. 海洋通报, 2004, 26(3): 61-65.
- [50] 蔡立胜, 方建光, 董双林. 桑沟湾养殖海区沉积物—海水界面氮、磷营养盐的通量[J]. 海洋水产研究, 2004, 25(4): 57-65.

(本文编辑: 张培新)