

渤海南部海域柱状沉积物中 磷与硅的形态特征*

宋金明 罗延馨

(中国科学院海洋研究所)

磷与硅作为重要的生源要素,其生物地球化学循环直接与海洋资源的可持续利用及全球变化密切相关。大量的研究表明,磷、硅等生源要素某一项的缺乏,都可限制该海域生物的繁殖生长,而成为生物生长繁殖的限制性因素(宋金明,1997; Conley *et al.*, 1992; Riebesell *et al.*, 1993; Thomposon *et al.*, 1996);而某一生源要素的大量过剩,又可引起严重的富营养化,赤潮就是其典型的结果之一(齐雨藻等,1994; Eigenher *et al.*, 1996)。所以研究海洋环境中磷、硅等生源要素的来源、转化和循环规律具有重要意义。

海洋沉积物是海洋环境中磷、硅的重要储库,沉积物中的磷占海洋中总磷的96.2%,硅的绝大部分也存在于海洋沉积物中(宋金明,1997; 宋金明,2000),海洋沉积物对海洋中磷、硅的循环起着至关重要的作用。研究表明,海洋沉积物中虽然含有大量的磷、硅,但能参与循环的量可能仅占其总量的一小部分,所以,沉积物中能参与循环的磷、硅的量是海洋生物地球化学研究中至关重要的。海洋沉积物中磷、硅的结合形态各异,某些较弱结合的形态在环境有较大变化时可参加循环,而结合牢固的部分就不能参加循环,因而沉积物中磷、硅形态的研究是研究其循环的基础。以往的研究均是把沉积物研磨到非常细的粒度,而后进行分相浸取,测定各形态的磷(对硅形态研究很少),这种研究方法对研究沉积物中磷形态的背景值是必要的,但从循环的角度看,这种全粒度浸取的形态研究不能获得有关磷循环的任何有价值的结果。沉积物的颗粒一般较大,较大的颗粒即使在较强的环境变化时也不可能被破碎或溶出,能参与循环的只能是其颗粒外层的磷,如经研磨成为细颗粒后再浸取,就不能获得能参与循环的磷的量。所以我们提出了“自然粒度下形态研究”的概念(宋金明,2000),即研究沉积物自然粒度下的磷、硅,其结合较弱的形态可以参加循环。基于以上,本文研究了渤海南部5个柱样(100—410cm)自然粒度下沉积物中磷、硅的形态特征,并探讨了这些形态变化

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第4005号。

国家杰出青年科学基金(No.49925614)与国家自然科学基金(No.49776300)资助项目。

收稿日期:1999年10月20日。

的机制。

一、材料与方法

1. 柱状沉积物的采集

1998年9月“科学一号”考察船用柱状沉积物采样器在渤海南部海域的5个站位采集柱状沉积物样品(图1),除M9-12站采集深度为100 cm外,其余4站均在200 cm以上,大多在400 cm左右。采到的样品立即装入塑料袋中密封,带回陆地实验室,在实验室内60℃烘干,用研棒轻轻捣碎,以保持沉积物的自然粒度,放于干燥器中备用(宋金明,2000)。

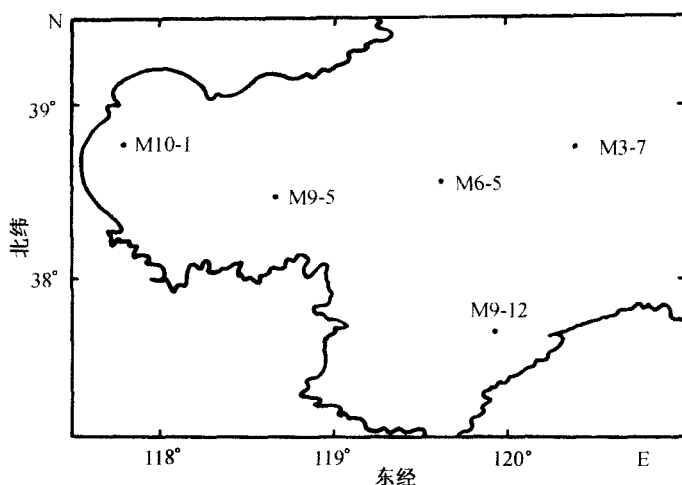


图1 渤海南部柱状沉积物采样站位

2. 磷、硅形态的测定方法

准确称取1 g左右的沉积物样品两份,用改进的Ruttenberg(1992)分相浸取法(宋金明,2000)测定磷(P)、硅(Si)的形态,分别得到沉积物自然粒度下离子交换态(IEF)、碳酸盐结合态(CF)、铁锰氧化物结合态(IMOF)、有机物硫化物结合态(OSF)和硅酸盐碎屑态(SIF),沉积物全分解得到总量(T)。另外称取200 mg左右的样品两份,用Mortlock(1989)方法浸取生源态的P与Si(B),浸取液中P, Si分别用磷钼蓝和硅钼蓝分光光度法测定其含量(宋金明,2000)。

二、结果与讨论

(一) 自然粒度下柱状沉积物中P, Si的形态分布特征

渤海南部海域5个柱状自然粒度下沉积物中各形态P, Si的含量(表1, 2)及其垂向分布(图2, 3)所显示的地球化学特征如下:

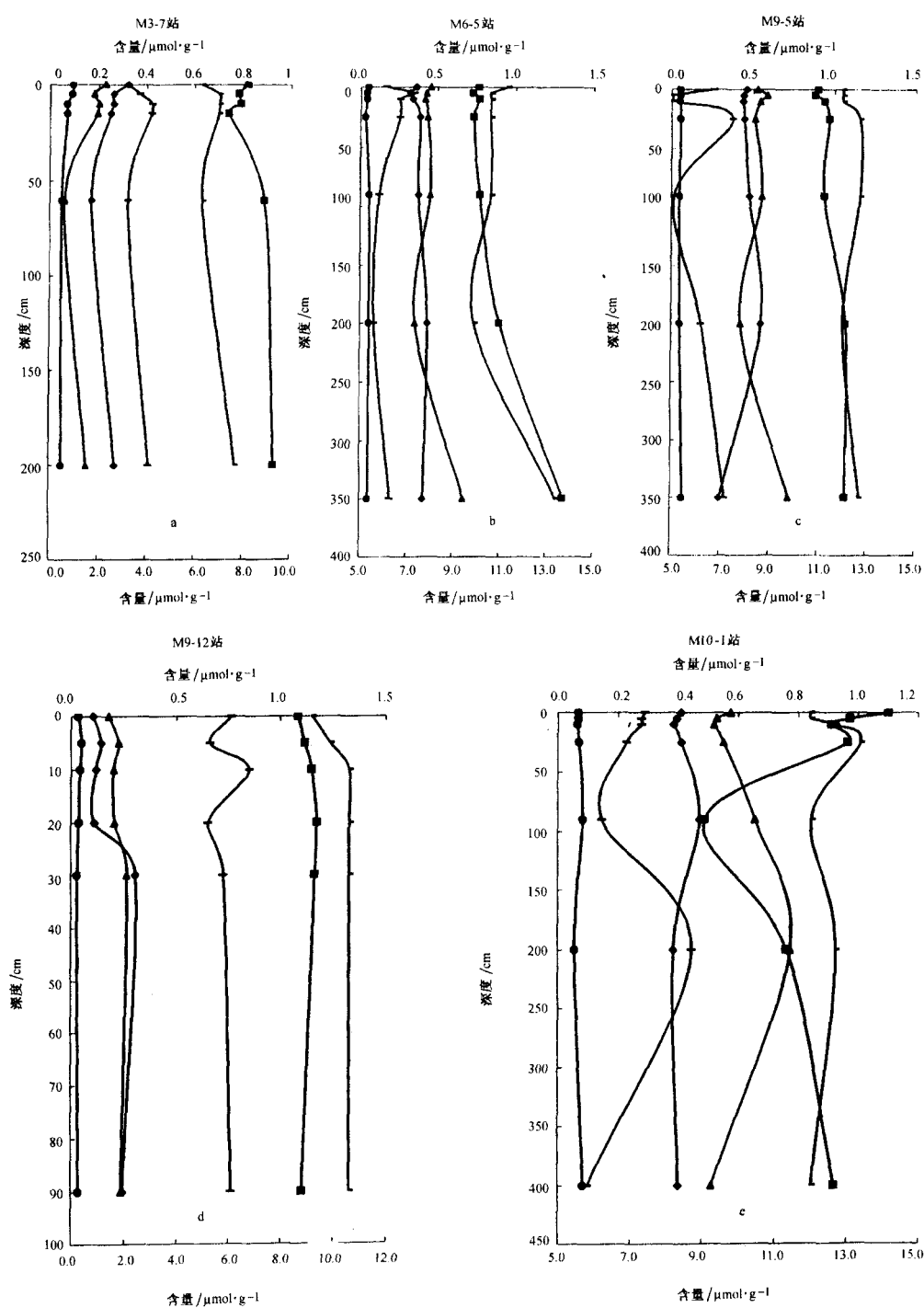


图2 柱状沉积物中各形态磷的垂直分布

● IEF; ◆ CF; ▲ IMOF; ■ OSF; - TP; — BP

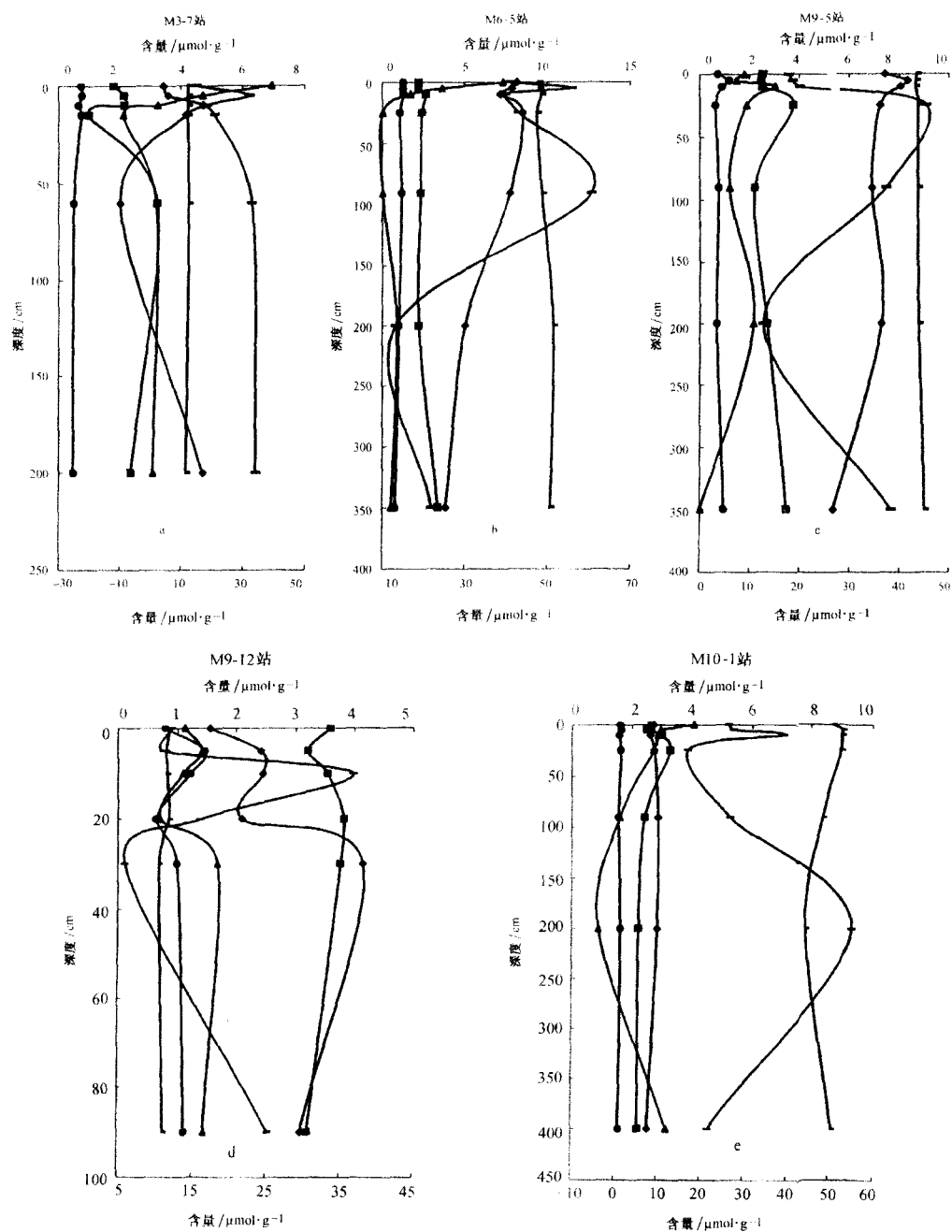


图3 柱状沉积物中各形态硅的垂直分布

● IEF; ◆ CF; ▲ IMOF; ■ OSF; — TSi ($\times 1000$); — BSi

1. M3-7, M6-5, M9-5, M9-12, M10-1 柱样中 TP, TSi 的含量从表层到取样的底层变化不大。就 100 cm 与表层相比, 每个站的 TP 随深度变化分别为 3.2%, -6.2%, 0%, 15.2%, 0%, TSi 分别为 -2.4%, 2.1%, 0%, -6.7%, -4.2%, 以上结果表

表 1 柱状沉积物各形态磷的含量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 及占总磷的百分比/%

站位	深度/ cm	可转化态磷								生源态	总量	
		离子交换态		碳酸盐结合态		铁锰氧化态		有机态				
M3-7	0—5	0.093	(1.5)	0.32	(5.1)	0.23	(3.6)	0.82	(12.9)	3.2	(50.6)	6.3
	5—10	0.088	(1.3)	0.26	(3.7)	0.18	(2.6)	0.78	(11.1)	3.7	(52.9)	7.0
	10—15	0.068	(1.0)	0.26	(3.7)	0.20	(2.9)	0.79	(11.3)	4.2	(60.0)	7.0
	15—20	0.07	(1.0)	0.25	(3.6)	0.20	(2.9)	0.74	(10.6)	4.2	(60.0)	7.0
	60—70	0.048	(0.8)	0.17	(2.7)	0.06	(0.9)	0.89	(14.1)	3.2	(50.8)	6.3
	200—210	0.049	(0.6)	0.27	(3.5)	0.15	(1.9)	0.93	(12.1)	4.1	(53.2)	7.7
	平均百分比	1.0		3.7		2.5		12.0		54.6		
M6-5	0—5	0.051	(0.5)	0.36	(3.2)	0.45	(4.0)	0.76	(6.7)	6.1	(54.3)	11.3
	5—10	0.039	(0.4)	0.32	(3.0)	0.42	(4.0)	0.73	(6.9)	7.3	(68.9)	10.6
	10—15	0.039	(0.4)	0.33	(3.1)	0.41	(3.9)	0.76	(7.2)	6.7	(63.2)	10.6
	25—30	0.030	(0.3)	0.38	(3.6)	0.43	(4.1)	0.73	(4.1)	6.7	(63.2)	10.6
	90—100	0.055	(0.5)	0.37	(3.5)	0.45	(4.2)	0.77	(7.3)	5.8	(54.7)	10.6
	200—210	0.056	(0.6)	0.43	(4.3)	0.35	(3.5)	0.90	(9.1)	5.6	(56.6)	9.9
	350—360	0.052	(0.4)	0.41	(3.1)	0.67	(5.0)	1.31	(9.8)	6.3	(47.0)	13.4
	平均百分比	0.4		3.4		4.1		7.7		58.3		
M9-5	0—5	0.052	(0.4)	0.46	(3.8)	0.52	(4.3)	0.90	(7.5)	6.7	(56.3)	12.0
	5—10	0.052	(0.4)	0.44	(3.7)	0.58	(4.8)	0.88	(7.3)	5.1	(42.5)	12.0
	10—15	0.049	(0.4)	0.43	(3.6)	0.54	(4.5)	0.93	(7.8)	5.1	(42.5)	12.0
	25—30	0.054	(0.4)	0.44	(3.5)	0.51	(4.0)	0.96	(7.6)	7.5	(59.1)	12.7
	90—100	0.049	(0.4)	0.47	(3.9)	0.55	(4.6)	0.93	(7.8)	5.1	(42.5)	12.0
	200—210	0.052	(0.4)	0.54	(4.5)	0.42	(3.5)	1.07	(8.9)	6.2	(51.7)	12.0
	350—360	0.072	(0.6)	0.30	(2.4)	0.72	(5.7)	1.07	(8.4)	7.2	(56.7)	12.7
	平均百分比	0.4		3.6		4.5		7.9		50.2		
M9-12	0—5	0.033	(0.4)	0.10	(1.1)	0.18	(2.0)	1.08	(11.8)	6.1	(66.6)	9.2
	5—10	0.048	(0.5)	0.14	(1.4)	0.22	(2.2)	1.12	(11.3)	5.3	(53.5)	9.9
	10—15	0.041	(0.4)	0.12	(1.1)	0.20	(1.9)	1.15	(10.8)	6.8	(64.2)	10.6
	20—25	0.036	(0.3)	0.11	(1.0)	0.20	(1.9)	1.17	(11.0)	5.2	(49.1)	10.6
	30—40	0.028	(0.3)	0.30	(2.8)	0.26	(2.5)	1.16	(10.9)	5.8	(54.7)	10.6
	90—100	0.034	(0.3)	0.24	(2.2)	0.24	(2.3)	1.10	(10.4)	6.1	(57.5)	10.6
	平均百分比	0.4		1.6		2.1		11.0		57.6		
M10-1	0—5	0.066	(0.6)	0.41	(3.4)	0.57	(4.8)	1.01	(9.2)	7.4	(61.9)	12.0
	5—10	0.066	(0.6)	0.39	(3.2)	0.53	(4.4)	0.97	(8.1)	7.3	(60.8)	12.0
	10—15	0.061	(0.5)	0.38	(3.0)	0.52	(4.1)	0.91	(7.2)	7.3	(57.4)	12.7
	25—30	0.068	(0.5)	0.41	(3.1)	0.55	(4.6)	0.97	(7.2)	6.9	(51.5)	13.4
	90—100	0.080	(0.7)	0.47	(3.9)	0.65	(5.4)	0.49	(4.1)	6.2	(51.7)	12.0
	200—210	0.055	(0.4)	0.38	(3.0)	0.77	(6.1)	0.76	(6.0)	8.7	(68.5)	12.7
	400—410	0.082	(0.7)	0.40	(3.3)	0.51	(4.3)	0.92	(7.7)	5.8	(48.3)	12.0
	平均百分比	0.6		3.3		4.7		7.1		57.2		

注：括号内的数值表示该形态占总量的百分数(下表同)。

表 2 柱状沉积物各形态硅的含量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 及占总硅的百分比/%

站位	深度/ cm	可转化态硅								生源态		总量/ × 10 ³
		离子交换态		碳酸盐结合态		铁锰氧化态		有机态				
M3-7	0—5	0.73	(0.006)	3.43	(0.03)	6.92	(0.06)	1.82	(0.01)	15.2	(0.1)	12.3
	5—10	0.78	(0.006)	3.60	(0.03)	4.72	(0.04)	2.15	(0.02)	32.2	(0.3)	12.3
	10—15	0.64	(0.005)	4.71	(0.04)	3.24	(0.03)	2.15	(0.02)	18.3	(0.1)	12.2
	15—20	0.73	(0.006)	4.17	(0.04)	2.12	(0.02)	0.99	(0.008)	20.9	(0.2)	12.2
	60—70	0.50	(0.004)	2.02	(0.02)	3.20	(0.03)	3.24	(0.03)	32.8	(0.3)	12.5
	200—210	0.47	(0.005)	4.70	(0.05)	3.09	(0.03)	2.37	(0.02)	34.1	(0.3)	11.4
	平均百分比	0.005		0.04		0.04		0.02		0.2		
M6-5	0—5	1.24	(0.01)	8.14	(0.08)	7.29	(0.08)	2.20	(0.02)	40.9	(0.4)	9.46
	5—10	1.24	(0.01)	7.85	(0.08)	3.63	(0.04)	2.21	(0.02)	55.9	(0.6)	9.48
	10—15	1.28	(0.01)	7.13	(0.01)	1.71	(0.02)	2.65	(0.03)	39.8	(0.4)	9.64
	25—30	1.04	(0.01)	8.48	(0.09)	—	(—)	2.37	(0.02)	43.0	(0.4)	9.33
	90—100	1.16	(0.01)	7.72	(0.08)	—	(—)	2.31	(0.02)	60.6	(0.6)	9.65
	200—210	1.01	(0.01)	5.02	(0.05)	0.85	(0.008)	2.20	(0.02)	13.2	(0.1)	10.33
	350—360	0.76	(0.007)	3.85	(0.04)	0.53	(0.005)	3.37	(0.03)	22.0	(0.2)	10.17
平均百分比	0.01		0.07		0.03		0.02		0.4			
M9-5	0—5	0.70	(0.008)	7.42	(0.08)	1.79	(0.02)	2.52	(0.03)	17.9	(0.2)	8.69
	5—10	1.16	(0.01)	8.32	(0.1)	1.47	(0.02)	2.48	(0.03)	18.7	(0.2)	8.65
	10—15	0.88	(0.01)	8.04	(0.09)	3.04	(0.03)	2.54	(0.03)	20.1	(0.2)	8.64
	25—30	0.60	(0.007)	7.21	(0.08)	1.86	(0.02)	3.76	(0.04)	45.3	(0.5)	8.72
	90—100	0.74	(0.008)	6.89	(0.08)	1.18	(0.01)	2.21	(0.02)	37.3	(0.4)	8.72
	200—210	0.66	(0.008)	7.27	(0.08)	2.15	(0.02)	2.70	(0.03)	12.8	(0.1)	8.75
	350—360	0.93	(0.01)	5.35	(0.06)	—	(—)	3.48	(0.04)	38.3	(0.4)	8.98
平均百分比	0.009		0.08		0.02		0.03		0.3			
M9-12	0—5	0.79	(0.008)	1.55	(0.01)	1.12	(0.01)	3.59	(0.03)	12.2	(0.1)	11.9
	5—10	1.46	(0.01)	2.42	(0.02)	1.41	(0.01)	3.21	(0.03)	11.1	(0.1)	11.5
	10—15	1.21	(0.01)	2.44	(0.02)	1.09	(0.01)	3.53	(0.03)	36.8	(0.4)	11.6
	20—25	0.64	(0.005)	2.10	(0.01)	0.71	(0.007)	3.82	(0.04)	16.1	(0.1)	11.8
	30—40	0.99	(0.009)	4.14	(0.04)	1.68	(0.01)	3.76	(0.04)	5.9	(0.06)	10.5
	90—100	1.12	(0.01)	3.09	(0.03)	1.44	(0.01)	3.21	(0.03)	25.3	(0.3)	11.1
平均百分比	0.009		0.02		0.01		0.03		0.2			
M10-1	0—5	1.17	(0.01)	8.88	(0.01)	4.03	(0.04)	2.64	(0.03)	26.4	(0.3)	8.72
	5—10	1.47	(0.02)	8.31	(0.01)	2.94	(0.03)	2.48	(0.03)	27.6	(0.3)	9.00
	10—15	1.03	(0.01)	8.12	(0.01)	2.85	(0.03)	2.98	(0.03)	39.1	(0.4)	8.99
	25—30	1.37	(0.02)	9.05	(0.01)	2.71	(0.03)	3.26	(0.04)	16.9	(0.2)	8.97
	90—100	0.85	(0.001)	10.00	(0.01)	1.59	(0.02)	2.42	(0.03)	26.8	(0.3)	8.35
	200—210	1.30	(0.02)	9.82	(0.01)	0.88	(0.01)	2.21	(0.03)	54.9	(0.7)	7.78
	400—410	1.01	(0.01)	7.64	(0.01)	3.15	(0.03)	2.20	(0.03)	21.7	(0.3)	8.65
平均百分比	0.01		0.01		0.03		0.03		0.4			

明沉积物对 P, Si 的保存效率较高, 即颗粒物中的 P, Si 沉降到沉积物-海水界面后, 大部分在一定时间内不能再参与循环, 成为相对稳定的惰性态。

2. CF-P 的垂向分布反映了两类不同的沉积特征, 在柱样的上层部分 (0—10 cm), CF-P 的含量出现较大变化, M3-7, M6-5, M9-5, M10-1 站呈减小趋势; 5—10 cm 层比表层分别降低 19%, 11%, 7%, 7%; M9-12 呈增大趋势, 增大 29%, 且其含量较其他 4 站低 3—4 倍, 它的反常可能与其位于莱州湾内有关, 因黄河每年输入大量富含碳酸盐的无机碎屑。10 cm 以下, CF-P 的含量变化未呈现明显规律。CF-Si 是柱状沉积物中可交换态 Si 的主要赋存形态, 其含量分布在整个柱样中均存在较大变化, 在 0—10 cm 的深度内, M3-7, M9-5, M9-12 站 5—10 cm 层比表层含量分布呈增大趋势, 分别增大 27%, 11% 和 36%; 而 M6-5, M10-1 站呈降低趋势, 分别降低 12%, 11%。10 cm 以下, CF-Si 的含量变化未呈现明显的规律性。

3. IMOF 受界面氧化还原环境突变的影响, 其含量在 0—5 cm 层与取样的最底层相比变化较大, 其中在 M3-7, M6-5, M10-1 站 IMOF-P 的含量呈降低趋势, 分别降低 22%, 9%, 9%; 在 M9-5, M9-12 站呈增大趋势, 分别增大 12% 和 18%。总体上, M3-7, M6-5, M9-5 站的 IMOF 垂直分布呈降低趋势, 这是由于随着沉积深度的增加, 其环境愈趋还原, 造成 Fe-P 释放的结果, 而 M9-12, M10-1 站趋于增高。IMOF-Si 在 M3-7, M6-5, M10-1 站的整个柱样中均呈降低分布, 在 0—10 cm 内呈显著降低; 5—10 cm 层比表层分别降低 32%, 50% 和 27%。

4. OSF-P 是柱状沉积物可转化态 P 的主要赋存形态。在 M3-7, M6-5, M9-5, M9-12 站, 其垂向分布基本呈增大趋势; 在 M10-1 站则呈降低趋势, 该站的反常可能与其位于的渤海湾近岸塘沽-歧口一带的异常沉积 (清淤) 有关。OSF-Si 的垂向分布存在较大变化, 并未呈现明显的规律性, 反映其基本保持原沉积时的特征。

5. 生源磷、硅的含量远高于可转化态磷、硅, 表明沉积物中的成岩作用很活跃。其垂向分布呈很大的波动性, 这与沉积环境 (特别是生物沉积环境) 密切相关。

(二) P 的形态转化特征

在整个柱样中, P, Si 总量随深度变化不大, 但各形态 P, Si 的量变化显著, 不同形态间有可能相互转化。

1. CF-P 和 OSF-P 的相互转化

HAc-NaAc 缓冲液浸取获得的 CF-P 实质有 3 种: 自生磷灰石、生源磷灰石和 $\text{CaCO}_3\text{-P}$, 这 3 种 CF-P 在条件合适时均可以转化为 OSF-P; 反之, CF-P 也可能是由 OSF-P 转化而来。如在 M3-7 站, 次表层 (10 cm 以下) OSF-P 和 CF-P 呈镜像关系 (图 2), 因此可以认为, OSF-P 可能是由 CF-P 转化而来的。微生物对生源磷灰石 (CF-P 主要形式) 的再成矿作用导致 CF-P 向间隙水的释放, 最终以 OSF-P 的形式保存, OSF-P 中的大部分不易被细菌降解。Ingall 等 (1990) 用 ^{31}P NMR 分析过沉积物中 P_{org} 的化学特性 (图 4), 0 吸收峰表明存在磷酸酯和磷酸二酯混合物, 25×10^{-6} 处较小吸收峰表明存在磷酸化合物。这说明 P_{org} 主要由正磷酸酯和正磷酸二酯 (如磷脂) 组成, 但几乎所有的样品也包含小部分的磷酸化合物 (phosphonates)。磷酸化合物代表了直接和 C 相连的 P,

C-P 键的高强度,使这种化合物能抗酸、碱的水解,并且可以抗细菌降解,磷酸化化合物的存在有助于解释 M3-7 站 OSF-P 被保存的特征,同时,进一步证实 OSF-P 埋藏通量的提高是由于惰性磷化合物在沉积物中的不断聚集。

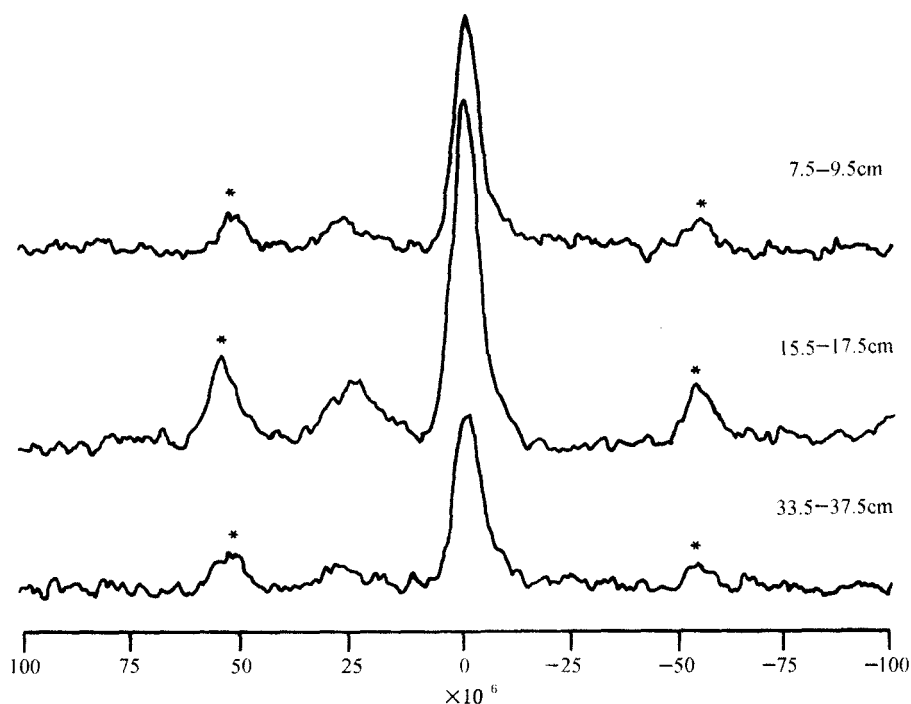


图4 沉积物中有机 P 的 NMR 谱

CF-P 的降低和 OSF-P 的增加,在理论上可以定量给出 P 在两种形态间的沉积-转换尺度。单从垂直分布上看(图 2),OSF-P 的增加高于 CF-P 的减小,表明 P 从 CF-P 向 OSF-P 的转移并不是惟一起作用的过程,其他可转化态的 P,如 IMOF-P,可能也参与 P 的再分配。

表层沉积物(0—10cm)中 CF-P 和 OSF-P 的分布并未表现出镜相关系,而是均呈降低趋势,这可能是由于微生物对表层生源磷灰石和 OSF-P 的共同降解作用所致,同时说明界面扩散作用的影响,溶解 P 的损失是比较大的。M3-7 站表层沉积物中应存在较高的扩散通量。次表层 P 从 CF 态向 OSF 态的转移表明在界面以下扩散损失是比较小的。

尽管 M10-1 站和 M3-7 站 CF 与 OSF 形态的 P 呈相反的分布,但都是 CF-P 与 OSF-P 相互转化的结果。有机物的再成矿作用引起 OSF-P 向间隙水的释放,溶解 P 的钙化使生源磷灰石增加。OSF-P 减少量远高于 CF-P 的增加量,其结果是溶解 P 从间隙水中的扩散损失影响了 P 的再保存。

2. P 的再分配对 P 最终埋藏的意义

成岩再分配提高了 P 在沉积物中的保存,对 P 的最终埋藏有重要影响。OSF-P 和 CF-P 之间的相互转化表明, P 的保存机制包括 P 各形态间成岩的再分配。对 P 扩散通量的模拟及埋藏通量的估算表明,一般情况下 P 从沉积物向上覆水释放。在 M3-7 站,表

层沉积物中 P 的扩散转移对在较深层发生的成岩转移几乎没有影响；但在 M10-1 站，则产生了一定程度的影响。综合 M3-7 站和 M10-1 站 P 从表层沉积物中的扩散转移和深层成岩再分配的埋藏情况，表明 P 的有效保存深度分别在 60 cm 和 90 cm 左右，在这两个站在 60 cm 和 90 cm 深度之下，间隙水中的 P 开始向再分配的区域提供，而不再向上覆水释放。

P 的成岩再分配导致 P 最终埋藏形态的量和它的初始沉积形态的量之间存在差异，这一过程就是沉积转化，这对修正通过沉积物 C_{org}/P_{org} 比计算 P_{org} 的埋藏通量很有意义。通常将沉积物中 C_{org}/P_{org} 比的平均值作为估算值，并通过 C_{org} 的埋藏值估算 P_{org} 的埋藏值 (Froelich *et al.*, 1982; Mach *et al.*, 1987; Delaney *et al.*, 1988; 李鹏程等, 1997)，如果这一估算值取在沉积物-海水界面下，就可能反映不出 P_{org} 最初的埋藏特性。如 M3-7 站，沉积物被埋藏后，由于 P_{org} 再成矿的影响，10 cm 和 60 cm（有效保存深度）处的 C_{org}/P_{org} 比显然就与其他处有差异，根据柱状沉积物中平均 P_{org} 的浓度推测， C_{org}/P_{org} 比将不能真实反映最初沉降的 OSF-P 的实际量。

(三) CF-Si 的转化模式

CF-Si 是沉积物中可交换态 Si 的控制形态，研究其转移模式，对了解可交换态 Si 的迁移、转化有重要作用。

CF-Si 主要包括 3 部分：自生矿物、碎屑 $CaCO_3$ -Si 和生源硅，如硅藻、硅鞭藻纲，放射虫、有孔虫等。 SiO_2 在上覆水和间隙水中硅的量是不饱和的，所以硅酸盐的风化作用和含硅物质的溶解常引起硅向上覆水和间隙水的释放，而溶解硅酸盐在某些条件下也可被粘土吸附，继而形成自生矿物而沉淀 (宋金明等, 1991)。所以，控制沉积物中 CF-Si 成岩的过程主要有硅的溶解、吸附与沉淀、平流等。

根据一维“扩散-平流-反应”稳态数学模型

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (Uc) + \sum R_i = 0$$

式中， c 为沉积物中 CF-Si 的浓度， U 为沉积速率， x 为沉积深度， R_i 为反应速率，沉积物-海水界面以下为正。

在固体沉积物中，组分的扩散是异常缓慢的，可以忽略，故

$$-\frac{\partial}{\partial x} (Uc) + \sum R_i = 0$$

假设沉积物中 CF-Si 分解及自生矿物沉淀均为一级反应，则沉积物中

$$\sum R_i = -K \cdot Si$$

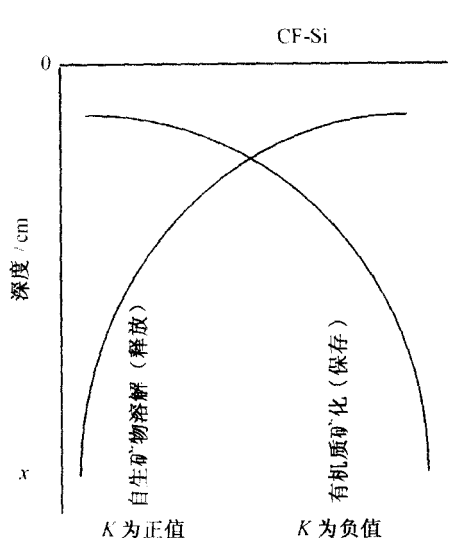
代入上式，则

$$-\frac{\partial}{\partial x} (Uc) - K \cdot Si = 0$$

式中， Si 为沉积物中 CF-Si 浓度， K 为 CF-Si 分解一级动力学反应常数或自生矿物沉淀的一级动力学常数

当

$$x = 0 \text{ 时, } c = c_0$$

图5 $Si = f(x)$ 所确定的曲线

解上述方程得

$$Si = Si_0 \cdot \exp\left(-\frac{K}{U}x\right)$$

该方程对应的曲线见图5。

M9-12 站的 CF-Si 呈近似指数增加的垂直分布是图5的典型例子,说明其成岩过程主要通过有机质的矿化而被保存,从 CF-Si 与 Corg 的相关关系也证实了这一点。

M3-7 站、M9-5 站、M6-5 站、M10-1 站 CF-Si 的垂直分布反映出两种不同的特征。M3-7 站和 M9-5 站的表层(1—10 cm)呈近似指数增加的分布特征,较深层(10 cm)呈近似指数降低的分布特征,说明 CF-Si 的成岩作用既有有机质矿化的沉淀保存,又有含硅碳酸盐矿物的溶解转移作用;M6-5 和 M10-1 站的分布则相反。

(四) 沉积物中可转化的 P 与 Si

一般地说,除硅酸盐碎屑态(SIF)外,IEF, CF, IMOF, OSF 等4态在环境变化较大时,都可经转化进入再循环,由此可计算出每个站可转化态占其总量的比例(表3)。

表3 沉积物中可转化的磷、硅占其总量的百分数/%

站 位		M3-7	M6-5	M9-5	M9-12	M10-1
P	表 层	23.1	14.4	16.0	15.3	18.0
	总平均	19.2	15.6	16.4	15.1	15.7
Si	表 层	0.106	0.190	0.138	0.058	0.090
	总平均	0.105	0.130	0.139	0.069	0.080

通常,表层沉积物中可循环的 P 与 Si 应比下层占其总量的比例要高,这是由于深层沉积物经过成岩转化成为更稳定的形态,可循环的部分减少,在 M3-7, M10-1 站的 P, Si 均是如此,但 P 在 M6-5, M9-5 站反常,而 Si 在 M9-5, M9-12 站反常,这反映了沉积环境的差异。从表3中5个站的分布看,这5个站沉积物的来源主要受黄河、滦河、海河等河流输入物的影响;就其陆源输入物来说,海河、滦河远比黄河少,所以这5个站沉积物的来源主要受黄河陆源输入物的影响。黄河输入物是整个海域的主要陆源物质供给源,从黄河对这5个站的影响程度看, $M9-5 > M9-12 \approx M6-5 > M3-7 \approx M10-1$, 即黄河对 M9-5 站影响最大,因此沉积物中可转化的 P, Si 表层均比平均值小;M9-12, M6-5 站次之,所以, P 在 M6-5 站, Si 在 M9-12 站会出现反常。黄河输入物带有大量的

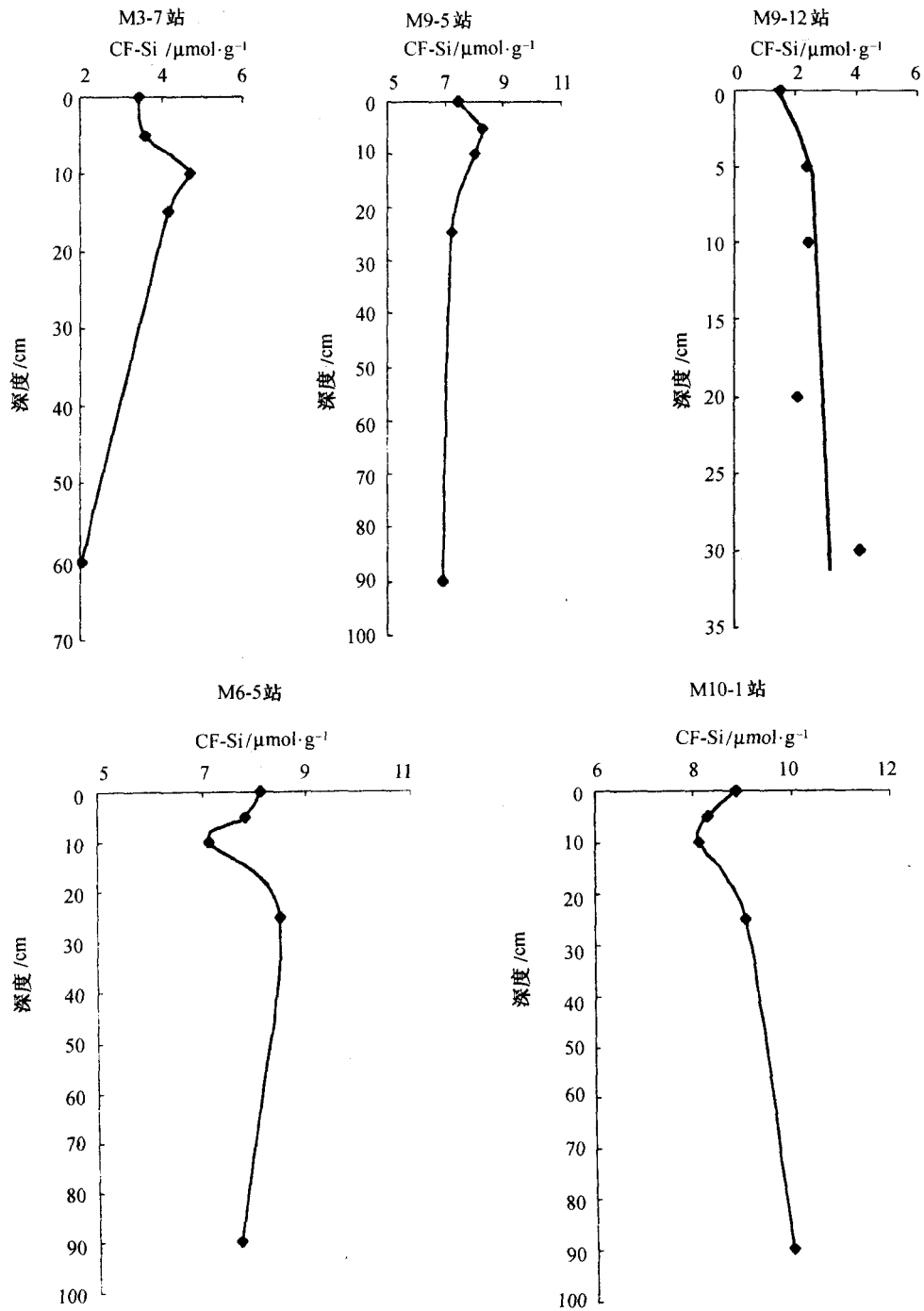


图6 CF-Si 垂直分布

有机物质, 在沉积的较深层, 经过早期成岩作用形成的较“惰性”的固体 P 与 Si 可能再活化, 有部分的“惰性态”可能转化为可转化态, 这是 P 在 M6-5, M9-5 站, Si 在

M9-5, M9-12 站出现异常的根本原因。以往的研究表明,在该海域深层沉积物中“活性”亚铁浓度明显比表层沉积物高,证明这种深层的活化现象存在(宋金明, 1997),实际上上面阐述的 P 的形态转化特征就是这种“活化”现象之一。

表 3 中的数据还表明,在渤海南部表层沉积物中可转化的磷占其总量的 15.3%—23.1%, 平均为 17.4%, 即在表层可转化的磷约为 $1.7 \mu\text{mol/g}$ 。表层沉积物中可转化的硅占其总量的 0.058%—0.190%, 平均为 0.116%, 即表层可转化的硅约为 $11.9 \mu\text{mol/g}$ 。

三、结 语

渤海南部海域自然粒度下的柱状沉积物中,有机态结合的 P 是可转化态 P 的主要赋存形态,碳酸盐态是 Si 的主要赋存形态。表层沉积物中可转化的 P 占总 P 的 17.4%, Si 占 0.116%, 说明沉积物中的 P, Si 仅有少部分参与循环,大部分不能参与循环,特别是 Si, 99.8% 以上部分都不能参与循环。在整个柱状样中, P, Si 可转化的形态随深度有较大的变化,一方面可能是保存了原沉积时的形态特征,另一方面可能是形态间发生转化,如在沉积深层,厌氧微生物作用下碳酸盐结合态的无机 P 可能转化为有机态结合的 P (M3-7 站),在某些站位可能这种转化还比较明显,在黄河径流影响严重的区域,这种作用尤为明显。在较深层的沉积物中,经早期成岩作用后的较稳定形态可能“活化”,造成较深层可交换态的 P, Si 比表层沉积物都高(如在 M6-5, M9-5 站的 P; M9-5, M9-12 的 Si)。

参 考 文 献

- 齐雨藻、洪英、吕颂辉等, 1994, 南海大鵬湾海洋褐胞藻赤潮及其成因, 海洋与湖沼, 25 (2): 132—138。
- 李鹏程、宋金明, 1997, 南沙群岛珊瑚礁潟湖化学与生物学研究, 海洋出版社, 55—63。
- 宋金明, 1992, 东海沉积物间隙水中磷酸盐的转移模式, 海洋环境科学, 11 (3): 45—51。
- 宋金明, 1997, 中国近海沉积物-海水界面化学, 海洋出版社, 1—222。
- 宋金明、李延, 1991, 东海沉积物间隙水中硅酸盐与硫酸盐“扩散-平流-反应”模式的研究, 海洋科学, 1: 27—34。
- 宋金明, 2000, 黄河口邻近海域沉积物中可转化的磷, 海洋科学, 24 (7): 42—45。
- 林荣根、吴景阳, 1992, 黄河口沉积物中无机磷酸盐的存在形态, 海洋与湖沼, 23 (4): 387—395。
- Conley, D. J. and T. C. Malone, 1992, Annual cycle of dissolved silicate in Chesapeake Bay: Implication for the production and fate of phytoplankton biomass, *Mar. Eco. Pro. Ser.*, 81: 121—128。
- Delaney, M. L. and E. A. Boyle, 1988, Tertiary paleoceanic chemical variability: Unintended consequences of simple geochemical models, *Paleoceanography*, 3: 137—156。
- Eigenher, A., W. Kuhn and G. Radach, 1996, On the sensitivity of ecosystem box model simulation on mixed layer depth estimates, *Deep-Sea Res.*, 43(7): 1011—1027。
- Froelich P. N. et al., 1982, The marine phosphorus cycle, *Amer. J. Sci.*, 282, 474—511。
- Ingall, E. D., P. A. Schroeder and R. A. Berner, 1990, The nature of organic phosphorus in marine sediments: New insights from ^{31}P NMR, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2617—2620。
- Mach, D. L., A. Ramirez and H. D. Holland, 1987, Organic phosphorus and carbon in marine sediments, *Am. J. Sci.*, 278: 429—441。
- Mortlock, A. R. and P. N. Froelich, 1989, A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine

- sediments, *Deep-Sea Res.*, 36(9):1415—1426.
- Riebesell, U., D. A. Wolf-Gladrow and V. Smetacek, 1993, Carbon dioxide limitation of marine phytoplankton growth rates, *Nature*, 361:249—251.
- Ruttenberg, K. C., 1992, Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 37:1460—1482.
- Thompson, P. A. and W. Hosja., 1996, Nutrient limitation of phytoplankton in the Upper Swan River estuary, Western Australia, *Marine. Freshwater Research.*, 47:659—667.

FORM CHARACTERISTICS OF PHOSPHORUS AND SILICON IN SOUTHERN BOHAI SEA CORE SEDIMENTS *

Song Jinming, Luo Yanxin

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences*)

ABSTRACT

A new concept, “Form of element in natural grain size sediments (FNG)”, was used studying the existence forms of phosphorous and silicon in five southern Bohai sea core sediments. FNG can yiled the information which part of these biogenic matter contained in marine particulates can really participate in the cycling and what functions they have in the cycling, which are two key issues dealt with in research on the cycling of marine biogenic elements. FNG provides a sound basis for research of transferable form biogenic elements contained in particulate matter.

In the studied southern Bohai Sea core sediments, P exists mainly in the form of organic matter, Si exists mainly in the form of carbonate-boned. Transferable phosphorus accounts for only 17.4% (about 1.7 $\mu\text{mol/g}$) of total phosphorus and transferable silicon accounts for 0.116% (about 11.9 $\mu\text{mol/g}$) total silicon in surface sediments, which show that only a small part of P and Si in sediments can participate in the biogeochemical processes. The transferable P and Si in natural grain size marine sediments are in leachable forms, different from previously known leachable P and Si obtained from total fine grain sediments.

The transferable forms of P and Si have clearly different characteristics because of rediagenesis in the total core sediments. In the deep layer of the core sediments, the stable forms can activate and become transferable forms. Therefore, the transferable P and Si in the deep layer are more than those in the shallow layers at some sites such as M9-5, M6-5, M9-12.

* Contribution No.4005 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.