

渤海南部海域沉积物中吸附态无机氮的 地球化学特征

宋金明 马红波 李学刚[†] 袁华茂[†] 李 宁[†]

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

[†](中国科学院研究生院 北京 100083)

摘要 用分相浸取的方法对采集于渤海南部海域的 29 个站位的沉积物样品(表层样站 27 个,柱状样站 2 个)中的吸附形式的无机氮(包括 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$)和总氮(TN)进行了研究,探讨了它们的地球化学分布特征及其控制因素。研究表明,在表层沉积物中, $\text{NH}_4\text{-N}$ 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,莱州湾内分布较为均匀,渤海湾南部为一低值区,向北逐渐增大。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 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。渤海南部表层沉积物中吸附态氮占 TN 的 3.28%,表层沉积物中吸附形式的氮以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为主,占 83.7%; $\text{NH}_4\text{-N}$ 主要受有机质含量(OC)、氧化还原环境(Es)、黏土矿物组成的影响; $\text{NO}_3\text{-N}$ 主要受水体 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度和分布的控制。

$\text{NH}_4\text{-N}$ 随沉积深度增加而增加, $\text{NO}_3\text{-N}$ 随深度增加而减小。TN 的分布主要受陆源物质输入及沉积物粒度控制。研究区 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。

关键词 吸附态氮,地球化学特征,渤海南部沉积物

中图分类号 P736

海洋沉积物中吸附态的无机氮(包括 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$)在氮的生物地球化学循环中具有重要作用,它是沉积物总氮中最“活跃”的部分,与水体关系密切,易受到物理、化学、生物、地质等环境的影响。海洋沉积物中吸附态无机氮即可以直接释放进入海水中循环,也可经过早期成岩作用转化为结合形态更为牢固的沉积物颗粒中的氮(宋金明,2004)。在近岸缺氧的海洋沉积物中,矿化作用产生的 NH_4^+ ,吸附于沉积物表面的部分能达到总 NH_4^+ 的 2/3 (Song *et al.*, 2002; 马红波等, 2003),有较少部分向上覆水体扩散,影响氮在沉积物-海水界面的转移通量及营养盐供给,进而对近岸海域的初级生产力具有调控作用,所以,探讨海洋沉积物中吸附态无机氮的地球化学特征对深

入研究海洋生物地球化学循环和海洋环境演变具有重要的理论意义和现实意义。已有的对吸附态氮的研究大多集中于 NH_4^+ 吸附 (Rysgaard *et al.*, 1999; Giblin *et al.*, 1997; Michaels *et al.*, 2001; 宋金明,1997;),而关于沉积物吸附形式 NO_3^- 的研究至今未见报道。

本文中作者对渤海南部 29 个站的沉积物样品中吸附态无机氮和 TN 进行了研究,探讨了其地球化学分布特征及控制因素,发现渤海沉积物中存在 NO_3^- 的吸附,而且是吸附态氮中的优势存在形式。影响沉积物氮吸附的因素很多,包括沉积物温度、盐度、pH 值、有机质含量(OC)、黏土矿物性质等。本研究结果对进一步探讨渤海沉积物中氮的生物地球化学循环奠定基础。

* 中国科学院百人计划项目,2003、中国科学院创新重大项目,KZCX1-SW-01-08 号;国家杰出青年科学基金资助项目,49925614 号。宋金明,博士、研究员、博士生导师,E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

收稿日期:2003-2-08,收修改稿日期:2003-11-15

1 采样与分析

1.1 样品的采集

1998年9月随“科学一号”考察船用抓斗式采泥器和活塞式柱样采集器在渤海南部海域采集27个站位的表层样(0—10cm)及2个站位的柱状样(M6-5和M10-1)。采集的样品(柱样立即分割)

装入塑料袋中密封,冷冻保存带回实验室用塑料刮刀分切成湿的沉积物小块后,60℃烘干,用研棒轻轻捣碎,以保持沉积物的自然粒度放入干燥器备用。沉积物多为粘土质粉砂泥或粉砂质粘土。取样站位见图1。

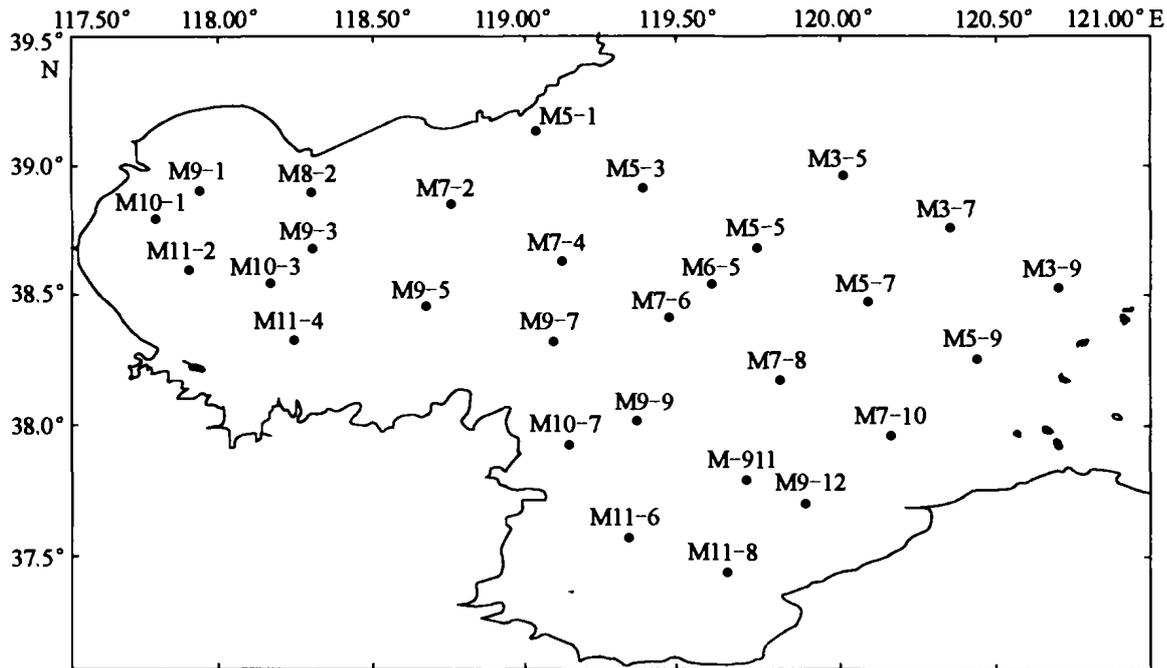


图1 采样站位

Fig.1 Sampling Stations

1.2 样品测定

1.2.1 吸附态无机氮的测定 称取自然粒度下的干样1g左右(准确至0.1mg)置于50ml塑料瓶中,加入1.0mol/L中性KCl溶液20.00ml,在室温下振荡20min(Rysgaard *et al.*, 1999),离心分离(4000r/min, 5min),平行取两份上清液用次溴酸钠氧化法测定 $\text{NH}_4\text{-N}$,用Zn-Cd还原法测定 $\text{NO}_3\text{-N}$,同时做试剂空白(宋金明, 2004)。

1.2.2 TN的测定 采用过硫酸钾氧化法(Smart *et al.*, 1983; 宋金明, 2004)。准确称取样品50—100mg置于50ml玻璃瓶中,加入20ml碱性过硫酸钾溶液($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和NaOH的浓度分别为0.074mol/L和0.24mol/L),扎紧瓶口,放入高压灭菌锅在120℃下消化40min,冷却后测定 $\text{NO}_3\text{-N}$ 。

1.2.3 其他环境参数的测定 pH、Eh(氧化还原电位)、Es(Ag-Ag₂S电极电位)分别用玻璃电极、铂片电极和Ag-Ag₂S电极在现场测定,沉积物中

的有机碳(OC)用重铬酸钾氧化法测定(宋金明, 1997)。

2 结果及讨论

2.1 沉积物中吸附态无机氮和TN的地球化学分布

表层沉积物中吸附的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 及沉积物TN的分布如图2所示。表层沉积物中吸附形式 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的浓度为1.49—35.49 $\mu\text{g/g}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 为3.65—235.40 $\mu\text{g/g}$,其平均含量分别为14.00 $\mu\text{g/g}$ 和67.12 $\mu\text{g/g}$,分别占吸附形式氮的17.3%和83.7%,也就是说 $\text{NO}_3\text{-N}$ 是可吸附形式氮的主体。吸附态氮占TN的3.28%。在平面分布上, $\text{NH}_4\text{-N}$ 在渤海中央盆地由东北向西南方向呈递增趋势,在中央区域有两个高值区,其最高值超过30 $\mu\text{g/g}$,莱洲湾内 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度变化不大,一般在12 $\mu\text{g/g}$ 左右,渤海南部为一低值区,向北逐渐增大。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 在渤海中央盆地由东西两侧向中央递增,渤海

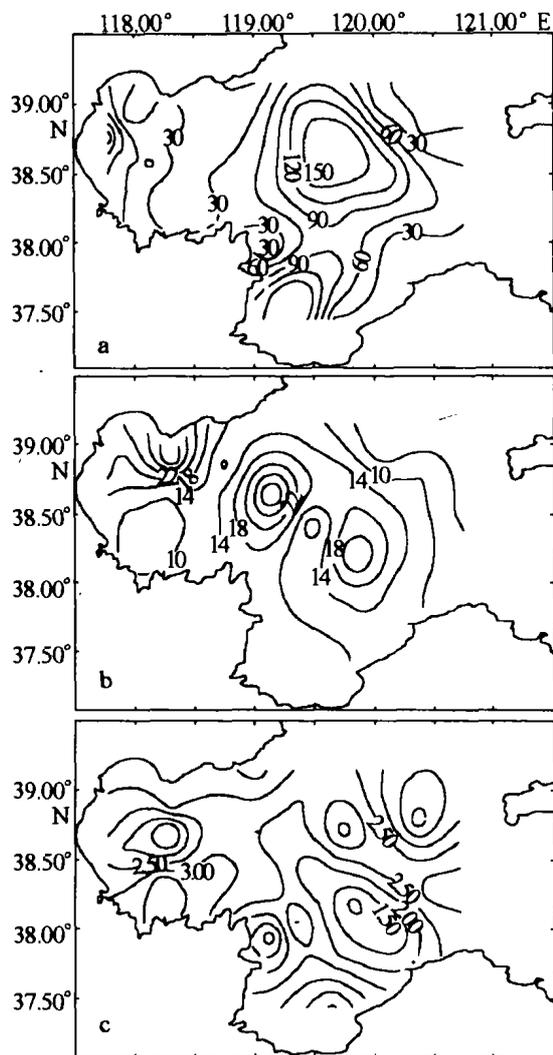


图2 渤海南部沉积物中吸附态氮及TN的平面分布
a. $\text{NO}_3\text{-N}$; b. $\text{NH}_4\text{-N}$; c. TN

Fig.2 Horizontal distributions of adsorbed nitrogen and total nitrogen in south Bohai Sea surface sediments
a. $\text{NO}_3\text{-N}$; b. $\text{NH}_4\text{-N}$; c. TN

中央是一个高值区,超过 $230\mu\text{g/g}$,渤海湾和莱州湾内均随着离岸方向递减。TN 含量在 $0.57\text{--}4.11\text{mg/g}$ 之间,平均为 2.47mg/g ,其分布特征表现为近岸沉积物中的浓度比远岸高,渤海中央东南部有一舌状低值区,渤海湾中部呈低值分布,向南北两岸递增,黄河口附近区域也呈低值分布。

图3是两个柱状样中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 及 TN 的垂直分布。M10-1 是一典型的粉砂质黏土沉积物, M6-5 是一细粉砂-粉砂质黏土沉积物。M10-1 柱吸附氮含量高于 M6-5 柱,但二者 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量在所采样品深度范围内变化趋势相同,在 150cm 以内随深度增加而减小,在 150cm 以下基本变化不

大, M10-1 稳定在 70mg/g 左右, M6-5 稳定在 50mg/g 左右; $\text{NH}_4\text{-N}$ 的变化也具有相似性,在 $0\text{--}10\text{cm}$ 的深度内浓度明显呈降低趋势,随后则随深度增加而升高,在 75cm 以下,随深度变化不大。TN 的分布随深度变化比较复杂,两柱样变化各不相同,主要是由于不同的物质来源、沉积速率、矿化作用进程的差异所致。

2.2 控制沉积物可吸附无机氮与 TN 分布的因素

2.2.1 $\text{NH}_4\text{-N}$ 分布的控制因素

$\text{NH}_4\text{-N}$ 与 OC 和 E_s 的相关关系如图4。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 OC 呈较好的正相关(图4b),而与 E_s 呈负相关(图4a)。有机质对 NH_4^+ 吸附的影响表现在两个方面:(1) 新输入的有机质在表层沉积物中矿化产生 NH_4^+ ,使吸附的 NH_4^+ 增加;(2) 沉积物中有机质矿化降解能为 NH_4^+ 吸附提供吸附位点(宋金明,2004)。在渤海湾北部沿岸,由于海河、滦河携带大量富含有机质的陆源物质入海(李凤业等,2002),OC 含量高使沉积物中吸附的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 随之呈高值分布。莱州湾内海水养殖场众多,生物代谢产生大量富含有机质的生物碎屑降解是该区域 $\text{NH}_4\text{-N}$ 呈高值分布的主要原因。而黄河口附近海域则由于贫有机质的碳酸盐沉积物使吸附的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度极低。

E_s 的大小反映了沉积物体系溶解态硫化物的多少,在一定程度上反映了硫体系的氧化还原状态。当无氧矿化以 SO_4^{2-} 还原的方式进行时,有机质矿化作用进行的程度与硫体系密切相关,矿化作用越彻底,还原产生的 NH_4^+ 越多,氧化还原环境向着还原的方向推进, $\Delta S(-II)$ 越大, E_s 越小。所以, E_s 越小愈负, NH_4^+ 的浓度必然愈高,这与在东海、渤海获得的结果完全一致(宋金明,1997)。

黏土矿物也是 NH_4^+ 吸附的控制因素之一,其影响表现在两个方面:(1) 沉积物的颗粒度;(2) 矿物本身的结构和性质。粒度越小,表面积越大,吸附量越大;矿物的结构性质则是交换(吸附)容量的决定因素。黏土矿物对阳离子的交换容量顺序为:高岭石 < 绿泥石 < 伊利石 < 蒙脱石,有机质的交换容量极大,尤其是腐质酸。在富含有机质的海洋黏土矿物中, NH_4^+ 的吸附主要由 OC 控制,而在贫有机质的黏土矿物中,矿物的性质主要控制着 NH_4^+ 的吸附(宋金明,1997)。由图2可以看出, $\text{NH}_4\text{-N}$ 吸附浓度高的区域与粒度较小的泥质沉积物对应,如渤海湾由北向南沉积物类型由

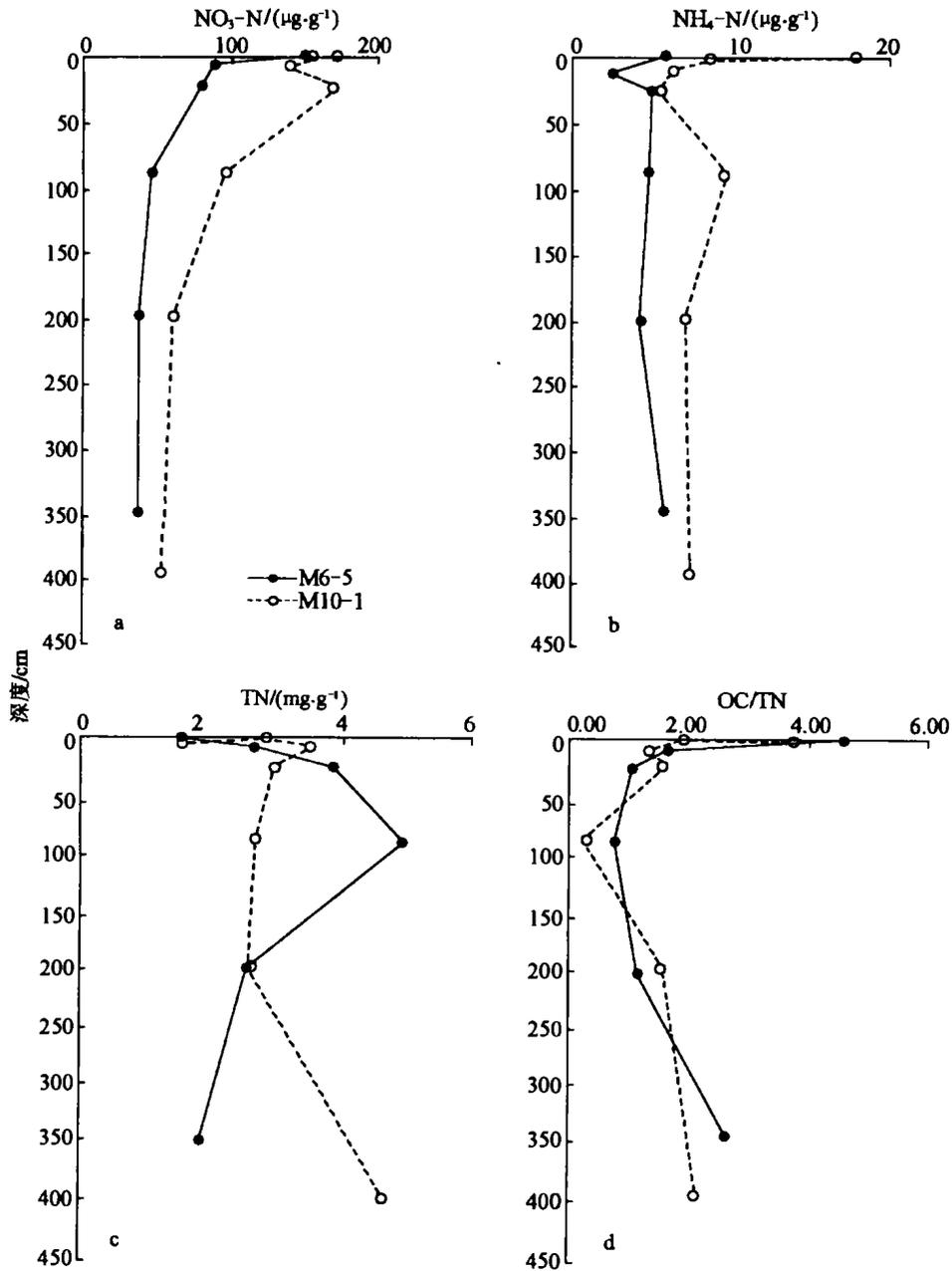


图3 柱状样中吸附态氮和 TN 的分布

a. NO_3-N ; b. NH_4-N ; c. TN; d. OC/TN 比值

Fig. 3 Vertical distributions of adsorbed nitrogen and total nitrogen in the core sediments of the south Bohai Sea

a. NO_3-N ; b. NH_4-N ; c. TN; d. OC/TN ratio

黏土质泥逐渐变化为粗粉砂和砂, NH_4-N 的分布呈现递减的趋势;渤海中央盆地黏土质泥沉积物中 NH_4-N 浓度也高于周边区域。研究还发现, NH_4-N 和 NO_3-N 的含量与重金属 Pb、Co、Cu 也具有一定相关性,说明黏土矿物吸附重金属的机制与上面所述黏土矿物吸附 NH_4-N 和 NO_3-N 机制有相似之处。

其他环境因素如温度、盐度、pH 值等有时也对 NH_4^+ 的吸附有一定影响。Danish 河口沉积物研究表明,盐度越高,吸附的 NH_4^+ 越少 (Rysgaard *et al.*, 1999)。在本研究中,研究区域海水盐度变化很小,对氮吸附的影响不大。统计分析表明, pH 与 NH_4-N 呈一定的负相关,即低 pH 值有利于 NH_4^+ 的吸附。pH 值水平分布的差异在一定程度

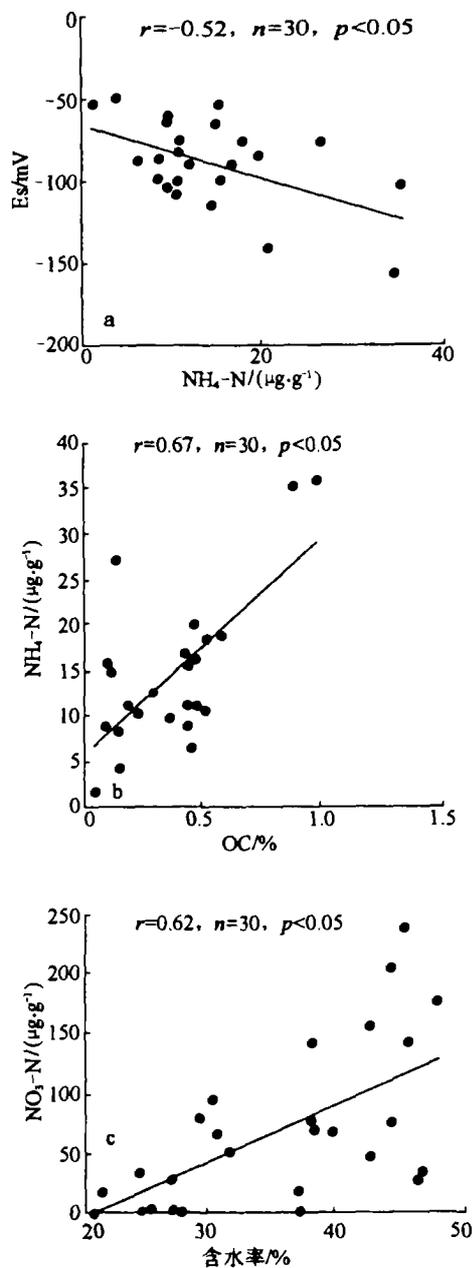


图4 吸附态氮和环境因素的相关性

- a. $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 E_s 的相关性; b. $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 OC 的相关性;
c. $\text{NO}_3\text{-N}$ 和含水率的相关性

Fig.4 Correlations of adsorbed nitrogen with ambient factors

- a. $\text{NH}_4\text{-N}$ and E_s ; b. $\text{NH}_4\text{-N}$ and OC; c. $\text{NO}_3\text{-N}$ and water content

上反映了不同入海河流输入物质的不同,输入的有机物含量越高(由于有机质的氧化造成沉积环境的还原性增强,酸度增大,pH值变小),吸附的 NH_4^+ 越多,这与OC对 NH_4^+ 吸附的影响作用是一致的。温度对 NH_4^+ 吸附的影响不大,Mackin等

(1984)等曾对南卡罗莱纳的Mud海湾沉积物中 NH_4^+ 的可交换吸附进行研究,发现在6—26℃范围内,温度对 NH_4^+ 吸附的影响很小。

2.2.2 $\text{NO}_3\text{-N}$ 分布的控制因素 目前对海洋沉积物 NO_3^- 吸附的研究较少,上述的研究结果表明,沉积物对 NO_3^- 的吸附是存在的,而且在渤海南部海域沉积物中是可吸附态氮的优势形式,其吸附机制可能是 NO_3^- 先与某些高价金属阳离子结合,再与沉积物表面发生交换吸附,具体机理有待进一步研究探讨。

不同于以上讨论的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、吸附的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与OC、 E_s 均无明显相关性,而与水体中 NO_3^- 的分布密切相关。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与沉积物含水率呈较好的正相关而与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 无相关性,说明吸附的 NO_3^- 来自上覆水体,而并非沉积物本身或由 NH_4^+ 硝化而来,因此水体 NO_3^- 的浓度及其分布状况是控制吸附 $\text{NO}_3\text{-N}$ 分布的主要因素。本文中的研究取样时间在夏末秋初,此时水中溶解氧因夏季生命活动旺盛被大量消耗,使表层沉积物呈缺氧状态,矿化产生的 NH_4^+ 无法进行硝化作用,从而以较高浓度吸附于沉积物表面。而此季节陆地降水充沛,入海径流量大,携带大量 NO_3^- 入海,当上覆水体与沉积物间隙水存在浓度梯度时, NO_3^- 便向沉积物转移。以莱洲湾为例,近年来沿岸工农业迅速发展,大量工业、农业施用化肥造成的面源污染和生活污水排入,加上海水养殖业的自身污染,使无机氮含量急剧增加,沉积物中吸附的 NO_3^- 在该海湾呈现高值区,且向着沿岸方向递增。黏土矿物及pH值等对 NO_3^- 吸附的影响类似于对 NH_4^+ 的影响,但其影响的程度不同。

2.2.3 TN 分布的控制因素 在河口及陆架区海洋沉积物中,氮的来源既有陆源输入,也有生物化学过程转化,前者一般是近海沉积物氮的主要来源(宋金明,2004)。沉积物氮的浓度除与物质来源有关外,其分布还与沉积速率、矿化作用进程、沉积物的氧化还原环境、沉积物粒度等因素有关(Mayer *et al.*, 1988)。TN分布在近岸比远岸高,泥质沉积物中比砂质沉积物中高,表明TN受陆源输入物质及沉积物粒度的影响。粒度对TN的影响包括两个方面:(1)颗粒越细,越易造成不透气的嫌氧环境,有利于有机质的保存;(2)黏土矿物阳离子与有机颗粒,特别是来自浮游生物的代谢物——蛋白质、氨基酸、糖类和类脂物质及它们

的合成产物腐质酸等牢固结合,同时还可以通过 离子交换保留无机氮(IN)。

表 1 部分海域表层沉积物中 OC 和 TN 的含量

Tab.1 OC and TN contents in surface sediments of some sea areas

海 域	含量(mg/g)		
	OC	TN	OC/TN(摩尔比)
浙江南部近岸区	5.9	0.66	10.42
长江口及邻近陆架海区	5.5	0.74	8.66
杭州湾及其邻近陆架区	5.2	0.53	11.44
温州湾浅水区域	5.8	0.70	9.67
东海近岸浅水区	7.8	0.71	12.81
东海大陆架	9.2	0.64	16.77
台湾海峡南部区域	3.0	0.20	17.49
台湾海峡中北部区域	5.1	0.62	9.59
日本七尾湾浅水区	31.3	2.40	15.20
南极普里兹湾及其邻近陆架区	4.7	0.35	15.66
太平洋中部褐色黏土沉积区	7.7	0.39	23.02
大西洋西部	6.9	0.44	18.28
印度洋南部	6.4	0.36	20.73
渤海南部海域	3.8	2.47	1.80

注:除渤海南部海域,其他数据取自文献(宋金明,2004)

表 1 是世界部分海区表层沉积物中 OC 和 TN 的平均含量。比较发现,渤海南部沉积物中 TN 含量比大部分海区要高,而 OC 的含量较低,OC/TN 值最低。宋金明(2004)研究珠江口外沉积物时发现,沉积物中高的无机氮是人为污染(主要是面源污染——农业大量使用氮肥所致)排入河流的无机氮在沉积物中积聚的结果。本研究中所得高的 TN 极有可能是同样原因所致,即渤海沿岸排入的大量无机氮有相当部分积聚在沉积物中,所以 TN 中肯定有相当部分是无机氮(IN),这一点可以从 TN 和 OC 并无相关性得到间接验证,吸附态的无机氮也很可能仅占 IN 的一小部分。当沉积物中氮主要以有机氮(ON)形式存在时,由于含氮的有机质更容易矿化,因此常用 OC/TN 来识别沉积物中有机质分解和保存的程度(吕晓霞等,2003),C/N 值越大,说明有机质越不易保存。渤海南部沉积物中 C/N 的值在 0.29—9.19 之间,平均为 1.80。由于 TN 中含有相当部分的 IN,因此不能简单用 C/N 比值的变化来表征该海区沉积物矿化作用进行的程度。本文研究结果表明,渤海海域表层沉积物有最低的 OC 值,这一方面说明渤海沉积物相对氮而言,OC 较少地积聚在沉积物中,另一方面也可能埋葬在沉积物中的 OC 较快地降解(Song *et al.*,2002)。以上的阐述隐含着另一层含义,即渤海环境富营养化的表现是氮在

其环境中的大量积聚(表现在沉积物中异常高的 TN),而非有机质浓度的升高(表现在沉积物中低的 OC)。

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,因为上述的分析已证明无机氮占 TN 的相当部分,这也阐明了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。因此,研究沉积物中氮的生物地球化学循环必须在自然粒度下,鉴别其不同的赋存形态,在此基础上才有可能确定真正参与循环的部分及其循环过程。

柱状样中,M10-1 柱沉积物吸附的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 均大于 M6-5 柱的吸附量,主要原因是受粒度影响;M6-5 柱是细粉砂-粉砂质黏土,其粒度大于 M10-1 柱的粉砂质黏土,因而吸附氮的浓度低于后者,这与前面对表层样的分析结果一致。氮在沉积物中随深度增加可使得 O_2 的含量减少而导致矿化作用 NH_4^+ 的积累,同时硝化作用减弱使 NO_3^- 减少。在所研究的渤海沉积物中, NO_3^- 随深度增加明显减小可能与近年来排入其内含氮污水比过去的量增加有关,是含氮污水中的氮在沉积物中积聚的直接表现; NH_4^+ 在 0—10cm 内明显减少是由于矿化作用减弱,此后随深度变化略有增加则是较长时期内 NH_4^+ 积累的结果。TN 随深度变化复杂,可能与其复杂的组成及沉积环境有关。

两柱样中 OC/TN 比值随深度变化趋势相同,先降低后增加,这一变化趋势是其中 ON 和 IN 变化共同作用所致,有待于进一步对其中 ON 和 IN 的形态、相对含量多少及其控制因素进行深入的研究。

3 结语

$\text{NO}_3\text{-N}$ 是渤海南部海域沉积物可吸附形式无机氮的主体,占吸附形式无机氮的 83.7%;吸附形式氮的分布, $\text{NH}_4\text{-N}$ 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,莱州湾内分布较为均匀,渤海湾南部为一低值区,向北逐渐增大。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 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。TN 含量在 0.57—4.11mg/g 之间,平均为 2.47mg/g,其分布特征表现为近岸比远岸的含量要高,渤海中央东南部有一舌状低值区,渤海湾中部呈低值分布,向南北两岸递增,黄河入海口附近也呈低值分布。渤海南部表层沉积物中吸附态氮占 TN 的 3.28%,它在氮的生物地球化学循环中具有重要的意义。

表层沉积物中吸附的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 主要来自有机质的无氧矿化,其分布受沉积物中 OC 含量和 Es 控制,pH 及黏土矿物性质亦具有重要影响;吸附的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 来自上覆水体,主要受水体中 NO_3^- 浓度和分布的控制,同时,黏土矿物等其他因素也有一定影响。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度远远大于 $\text{NH}_4\text{-N}$,说明渤海沉积物中有机质矿化作用比较弱,为初级生产力提供的营养盐很少,陆地径流携带的 NO_3^- 是营养盐的主要供给者。吸附的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 随深度而减小,而 $\text{NH}_4\text{-N}$ 是先减小后增大。

TN 则主要受陆源物质输入及沉积物粒度影响。与世界其他部分海区相比,渤海南部沉积物呈现高 TN 低 OC 的特点,渤海沿岸排入的无机氮在沉积物中积聚是造成高 TN 的重要原因之一。TN 随深度变化较为复杂,可能与其复杂的组成有关。异常低的 OC/TN 值及 TN 与 OC 不具相关性

间接说明渤海南部沉积物 TN 中有相当部分是 IN,吸附态氮是其中的一个重要部分,仅由 OC/TN 比值并不能判定有机质矿化作用进行的程度,所以研究海洋沉积物中氮的生物地球化学循环必须鉴别氮的不同赋存形态及其控制因素。

参 考 文 献

- 马红波,宋金明,吕晓霞,2003. 渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用. 地球化学, 32(1):48—54
- 李凤业,高抒,贾建军等,2002. 黄、渤海泥质沉积区现代沉积速率. 海洋与湖沼,33(4):364—369
- 宋金明,2004. 中国近海生物地球化学. 济南:山东科技出版社,1—606
- 宋金明,1997. 中国近海沉积物-海水界面化学. 北京:海洋出版社,166—170
- 吕晓霞,宋金明,2003. 南黄海表层沉积物中氮的区域地球化学特征. 海洋科学进展,21(2):174—180
- Giblin A E, Hopkinson C S, Tucker J, 1997. Benthic metabolism and nutrient cycling in Boston Harbor, Massachusetts. Estuaries, 20(2):346—364
- Mackin J E, Allwe R C, 1984. Ammonium adsorption in marine sediments. Limnol Oceanogr, 29(2):250—257
- Mayer L M, Macko S A, Cammen L, 1988. Provenance, Concentrations and Nature of Sedimentary Organic Nitrogen in the Gulf of Maine. Marine Chemistry, 25:291—304
- Michaels A F, Karl D M, Capone D M, 2001. Element stoichiometry, new production and nitrogen fixation. Oceanography, 14(4):68—77
- Rysgaard S, Thastum P, Dalsgaard T *et al*, 1999. Effects of Salinity on $\text{NH}_4\text{-N}$ Adsorption Capacity, Nitrification, and Denitrification in Danish Estuarine Sediments. Estuaries, 22(1): 21—30
- Smart M M, Rada R G, Donnermeyer G N, 1983. Determination of total nitrogen in sediments and plants using persulfate digestion. Water Res, 17(9):1207—1211
- Song Jinming, Ma Hongbo, Lü Xiaoxia, 2002. Nitrogen forms and decomposition of organic carbon in the south Bohai Sea core sediments. Acta Oceanologica Sinica, 21(1):125—133

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF ADSORBED INORGANIC NITROGEN IN THE SOUTH BOHAI SEA SEDIMENTS

SONG Jin-Ming, MA Hong-Bo[†], LI Xue-Gang[†], YUAN Hua-Mao[†], LI Ning[†]

(MEES, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071)

[†](The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100083)

Abstract The adsorbed inorganic nitrogen (including $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$) in sediments is considered as an "active" part of the total nitrogen and could be released to the water while the environment changes (such as physical, chemical, biological, geological condition). It plays an important part in the process of N transportation across the sediment-water interface and the nutrient supply, which therefore, could have influence on the primary productivity in the marginal sea and further control marine biogeochemical cycling of nutrients.

27 surface and 2 core sediment samples collected in Sept. 1998 in the south Bohai Sea were used for studying the adsorbed inorganic nitrogen (include $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$) and total nitrogen (TN). The samples were immediately sealed in plastic bags and taken to laboratory. The lab procedures are proper amount of samples and dry them for 12—14h at 60°C; obtain (1000 ± 0.1) mg for subsamples; place the subsamples in 50ml plastic centrifuge tubes; add 20.00ml 1.0 mol/L KCl solution and vibrate them for 20 min at 25°C; then centrifuge them 10min (4000r/min); extract the clear supernatant to determine the content of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$. The control was set up simultaneously; put (100 ± 0.1) mg dried sediment samples into 50ml glass tubes, add 20ml oxidative agent (0.24mol/L NaOH, 0.074mol/L $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) to the tubes, and shake them; then oxidize them for 40min at 120°C in high-pressure sterilizing utensil. After the oxidant cooled, the tubes were taken out and centrifuged. The solution was used for determining total nitrogen (TN).

Results showed that the adsorbed inorganic nitrogen account for only 3.28% of total nitrogen, including 0.56% $\text{NH}_4\text{-N}$ and 2.72% $\text{NO}_3\text{-N}$. The adsorbed $\text{NH}_4\text{-N}$ was mainly from anoxic mineralization of organism, thus, its distribution was controlled by the content of organism, Es and pH, and the characters of clay. The content of $\text{NO}_3\text{-N}$ was higher than that of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ was the predominant species of adsorbed nitrogen in this region, which showed that the mineralization of organisms was weak and couldn't provide much nutrient for primary productivity, and the terrestrial input $\text{NO}_3\text{-N}$ was the dominating nutrient source. The content of adsorbed $\text{NO}_3\text{-N}$ decreased with depth in core sediments, while $\text{NH}_4\text{-N}$ decreased with depth in 0—10cm layer then increased slightly.

TN distribution was mostly controlled by terrestrial inputs and sediment grain size. Compared with other sea regions, the content of TN was higher while the organic carbon content was little in the southern Bohai Sea sediments. The vertical distribution of TN was complex, which was maybe caused by the complicated sedimentary. The ratio of OC to TN content was abnormal low and the content of TN was not correlative with that of OC, which showed that a quite part of TN in southern Bohai Sea sediment was inorganic origin. The high inorganic nitrogen in south Bohai Sea sediments was the concentration result of coast terrestrial IN inputs. Therefore, various existence forms of nitrogen in sediments should be differentiated and their controlling factors should be judged in order to deeply study the biogeochemical cycling of nitrogen in marine environment.

Key words Adsorbed inorganic nitrogen, Geochemical characteristics, South Bohai Sea sediments