

鸭绿江口潮滩沉积物间隙水中的营养盐

叶曦雯, 刘素美, 张经(青岛海洋大学化学化工学院, 青岛 266003, E-mail: yexiwen@263.net)

摘要: 通过对鸭绿江口潮滩区 2 个采样点采集的柱状样分析、培养实验, 测定了沉积物间隙水中的营养盐和沉积物中的 S^{2-} 。结果表明, 鸭绿江口潮滩区沉积物间隙水中的 NO_3^- 含量平均值为 $3.0 \mu\text{mol/L}$, 垂直分布变化不大。 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的含量范围分别为 $0.8 \sim 70.4 \mu\text{mol/L}$, $111.6 \sim 1054.3 \mu\text{mol/L}$, 且两者垂直变化类似, 随沉积物深度的增加先增加后下降。沉积物中硫化物的分布是随深度增加, 含量升高。鸭绿江口潮滩区沉积物 Eh、pH 的测定结果显示, 在 13cm 以下, Eh 降为负值, 沉积物还原性逐渐增强。而 pH 自上而下变化不大。由分子扩散公式计算结果表明, 鸭绿江口潮滩区营养盐均由沉积物向上覆水扩散。

关键词: 鸭绿江口; 潮滩区; 沉积物; 间隙水; 氮; 磷; 硅

中图分类号: X141 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)03-05-0092

Nutrients in Sediment Pore Water in Tidal Flat Area in Yalujiang Estuary

Xiwen Ye, Sumei Liu, Jing Zhang(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003, China)

Abstract: The concentrations of NO_3^- , PO_4^{3-} and SiO_3^{2-} in sediment pore waters from tidal flat area in Yalujiang Estuary were determined. The concentration of NO_3^- in sediment pore waters was almost stable, the average NO_3^- was $3.0 \mu\text{mol/L}$. The concentration of PO_4^{3-} and SiO_3^{2-} were $0.8 \sim 70.4 \mu\text{mol/L}$ and $111.6 \sim 1054.3 \mu\text{mol/L}$, respectively. The depth distribution of PO_4^{3-} and SiO_3^{2-} increased with depth at first and then decreased further down. The content of S^{2-} in sediment raise with depth. Under the depth of 13cm, Eh decreased into minus. pH did not obviously change with depth. The diffusion of nutrients in tidal flat area in Yalujiang estuary was from pore water into overlying water.

Keywords: Yalujiang estuary; tidal flat sediment; pore waters; nitrogen; phosphate; silicon

河口是一个海-陆交汇区域, 其中来自于陆地的径流与海水相互混合。对于近岸生态系, 河口输入是生源要素外源通量的主要构成, 极大地影响着近岸生态系的组成^[1]。河口区域的沉积物主要来源于陆地的河流泥沙和工业、农业、生活等排污染物。由于河口特殊的地理位置和水文条件, 产生着比海洋更为剧烈的物理化学和生物作用。河口区发生的吸附、絮凝和沉淀常常导致化学物质在该区的大量沉积^[2], 因而研究河口沉积物的化学成分及其特征, 可以了解该区化学元素的迁移和环境污染状况。陆源物质进入海洋后而沉积, 其中的有机物分解是沉积物变质作用的能量来源。河流大量输入有机物, 由于有机物的氧化使沉积环境的还原性增强, 酸度发生变化。描述这些变化, 除常用的测试其化学元素含量外, 还有表征沉积物特性参数 pH、Eh、硫化物含量等的变化^[3]。

鸭绿江流域面积为 $61\ 889\text{km}^2$, 年径流量为 $25.0 \times 10^9\text{m}^3$, 流域平均降雨量为 1050mm 。流域植被发育良好, 相应地河流含沙量仅为 $5 \sim 10\text{mg/dm}^3$ 。在北方诸河流中非常特殊^[4]。本文是根据鸭绿江口潮滩区 1994 年采集的柱状样中营养盐的分析和培养结果, 对鸭绿江口潮滩沉积物中硫化物以及间隙水中的营养盐含量的垂直分布进行初步分析, 并根据 Fick 扩散定律估算了沉积物-水界面营养盐通量。同时, 描述了表征沉积物特性参数 pH、Eh 的变化。

1 材料和方法

1.1 样品的采集

培养实验所用的样品于 1994-08 在辽宁省

基金项目: 国家基础研究发展规划项目(G1999043705); 国家杰出青年基金项目(49525609); 山东省自然科学基金项目(Y98E06077)

作者简介: 叶曦雯(1978~), 女, 硕士, 浙江丽水人, 主要研究方向为海洋生物地球化学。

收稿日期: 2001-07-12; 修订日期: 2001-09-13

东港市新沟乡小四养殖一厂(东经 124.1°, 北纬 39.9°)堤边及离堤 200 m 处,用有机柱插入潮滩泥样中采得.其中,用玻璃缸培养的样品是从离堤 200 m 处采集的 0~10 cm 泥样及 10~20 cm 泥样回来后基本保持原样先放入 10~20 cm 泥样,再放入 0~10 cm 泥样,以维持现场柱样,然后加入现场采的水样进行培养.采样后立即取离堤 200 m 处采集的样品进行切割测 pH、Eh,同时制间隙水,测定培养前的 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 含量,以及沉积物中 S^{2-} 含量.其余的样品放入培养箱中,加上覆水进行培养.在培养 1 d 2 d 5 d 时间点测上覆水、间隙水营养盐以及沉积物中 S^{2-} 含量.

1.2 分析方法

沉积物中硫化物用碘量法,检出限 4 mg/kg,标准偏差 3.0%^[5];上覆水和间隙水中 NO_3^- 用 Cr-Cd 还原法, PO_4^{3-} 用磷钼蓝法, SiO_3^{2-} 用硅钼蓝法,分析偏差均小于 5%.pH 用精密 pH 计,直接将复合电极插入泥样测得,测 Eh 以 Ag/AgCl 电极为参比,铂电极直接插入泥样测量.

2 结果与讨论

2.1 沉积物中 pH、Eh、 S^{2-} 的分布特征

对离堤 200 m 所采集的沉积物进行分割现场测定其 pH、Eh 及硫化物,根据沉积物的 pH、Eh、 S^{2-} 垂直分布图可大体看出鸭绿江口潮滩区沉积环境和陆源物质对其影响(图 1).

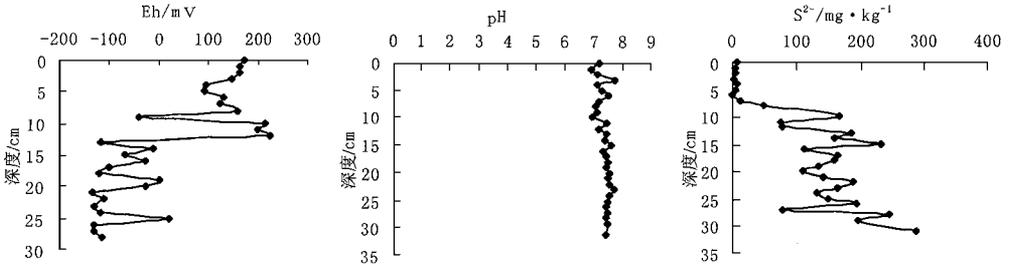


图 1 鸭绿江口潮滩区离堤 200 m 沉积物中 Eh、pH、 S^{2-} 的垂直分布

Fig.1 The depth distribution of Eh, pH and S^{2-} in sediment 200 meters from bank

从不同深度的 pH 分布可知,在 0~11 cm 之间 pH 在 6.92 到 7.75 间波动,11 cm 以下, pH 值基本稳定在 7.5 左右. pH 的最大值(7.75)出现在 3~4 cm,最小值(6.92)位于 1~2 cm.从 1 cm 到 4 cm 沉积物间隙水的 pH 值从最小值突变到最大值.可见表层 pH 变化较大.从整体看,0~11 cm 层次的 pH 略低,愈往下,随着沉积深度的增加, pH 有增大趋势. pH 的这种垂直分布差异反映了深层矿化作用程度的增加.

从上至下沉积物的 Eh 值有逐渐降低的趋势.在 0~13 cm 层次间,除 9~10 cm 层次 Eh < 0 外,其它层次 Eh 皆大于 90 mV,呈现较强的氧化性.13 cm 是 Eh 的突变层,在 13 cm 以下, Eh 由正值降为负值,沉积物还原性愈趋增强.

沉积物中 S^{2-} 浓度自上向下呈垂直增高分布.表层至 7 cm S^{2-} 含量较低 < 10 mg/kg,从 7 cm 起含量迅速增高,从 7 cm 的 12.8 mg/kg 增至 10 cm 的 164.8 mg/kg.其后,除 11~13 cm 及

27~28 cm 层次浓度在 70~80 mg/kg 外,其它含量皆大于 100 mg/kg.这和 pH 的分布相似,与 Eh 的分布恰好相反.表明在 11 cm 以下的沉积物中,在细菌作用下 SO_4^{2-} 被有机质还原产生 H_2S 的趋势增强,使 S^{2-} 含量增大,愈往下,沉积物还原性愈强,而氧化性愈弱.

综上所述,鸭绿江口潮滩区沉积环境在 13 cm 以下 Eh 由正值降为负值.硫化物随深度增加含量趋于增大,沉积物的还原性由上而下逐渐增强. pH 值表层低,深层(11 cm 以下)高.

2.2 间隙水中营养盐垂直分布

沉积物间隙水中 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的垂直分布如图 2 所示.

沉积物间隙水中 NO_3^- 的含量垂直分布变化不大,平均含量为 3.0 $\mu\text{mol/L}$,含量较低.沉积物间隙水中 N 存在 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 3 种形态间转化,由测得的 Eh 数据显示,沉积物还原

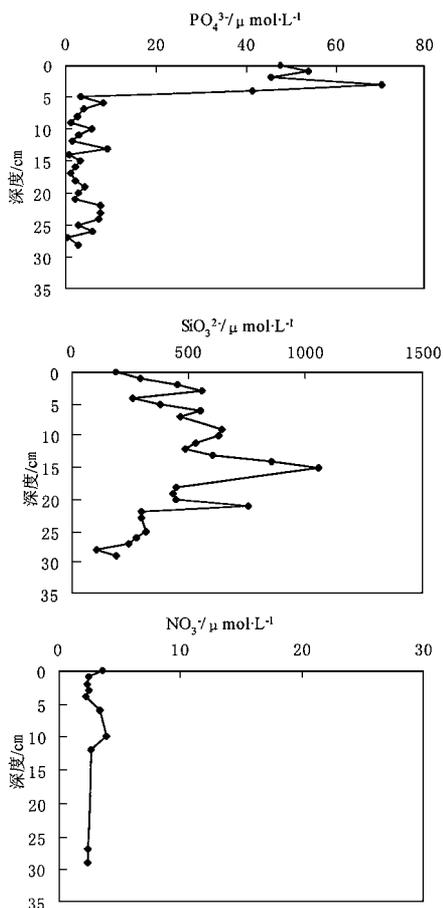


图2 离堤 200 m 样间隙水中的营养盐

Fig.2 The depth distribution of nutrients in pore water

性较强, NH_4^+ 进一步氧化成 NO_3^- 、 NO_2^- 的反应受到一定限制, 致使 NO_3^- 含量不能很高。

间隙水中 PO_4^{3-} 的含量范围为 $0.8 \sim 70.4 \mu\text{mol/L}$, 平均含量为 $12.3 \mu\text{mol/L}$ 。在垂直分布上, 磷含量开始随深度的增加而增加, 在 3cm 左右达到最大值 ($70.4 \mu\text{mol/L}$) 后, 磷的含量随深度有减少的趋势。Williams 等报道, 在沉积物-水界面以下的氧化带中, 有一层没有完全结晶的铁的氢氧化物, 这些氢氧化物对磷有很强的吸附能力, 因此间隙水磷的含量偏低, 到一定深度时, 环境由氧化转变为还原条件, 由于铁的氢氧化物的还原作用, 使可溶性磷克服了沉积物的吸附而溶入间隙水中, 这个作用促使了间隙水中磷含量的增高。在更深处, 沉积物中可溶入间隙水中的磷在数量上已经大大减少, 而

且间隙水中磷的饱和浓度也会因压力增加而降低, 这样使得间隙水中的部分磷可以再次被沉积物所吸附^[6]。

SiO_3^{2-} 含量在间隙水中的垂直变化范围为 $111.6 \sim 1054.3 \mu\text{mol/L}$, 平均含量为 $455.6 \mu\text{mol/L}$ 。硅酸根浓度的垂直变化与磷酸根类似, 随沉积物深度的增加先增加后下降。从表层以下, 缓慢增加, 大约在 15cm 深处达最高值 ($1054.3 \mu\text{mol/L}$), 更深处则随深度增加而迅速降低。大陆径流是海洋中 SiO_3^{2-} 的主要来源之一, SiO_3^{2-} 在潮滩间隙水中的分布受到鸭绿江输入的很大影响。鸭绿江水体中的 SiO_3^{2-} 基本来自于流域盆地风化过程的输送, 含量显著较高。再加上无定型 SiO_2 的溶解度比磷酸钙大得多, 大量的悬浮硅沉积后继续溶解以及生物体的分解, 使得此区域间隙水中 SiO_3^{2-} 的平均浓度为海水平均值的 32.5 倍。

表 1 比较了若干不同海区沉积物间隙水中营养盐的垂直变化范围。结果说明, 鸭绿江口潮滩区沉积物间隙水中 NO_3^- 的浓度范围比其他海区低, 而磷酸根, 硅酸根的含量在鸭绿江口潮滩区较高。

表 1 鸭绿江口潮滩区沉积物间隙水中 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 含量与其他海域的比较 / $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 Comparison of NO_3^- 、 PO_4^{3-} and SiO_3^{2-} contents

in pore water in tidal flat of Yalujiang estuary and other sea

地区	NO_3^-	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
黄河口附近海区 ^[7]	0.5 ~ 41	0.76 ~ 1.6	52 ~ 139
大亚湾 ^[8]		1.0 ~ 24.5	91 ~ 462
南海东北部 ^[9]	0.41 ~ 11.05		10.17 ~ 12.51
东海 ^[3]		1.25 ~ 29.40	190 ~ 1760
鸭绿江口潮滩区	2.2 ~ 5.0	0.8 ~ 70.4	111.6 ~ 1054.3

2.3 培养前后沉积物中 S^{2-} 以及间隙水中的营养盐含量变化

从整个柱状分布来看 (图 3), 培养后沉积物中 S^{2-} 以及间隙水中 NO_3^- 的含量较培养前要高, 而间隙水中的 SiO_3^{2-} 含量与之相反, 是培养前高于培养后的, PO_4^{3-} 的变化较特殊, 培养前 $0 \sim 5\text{cm}$ 的含量远远高出培养后的结果, 在这以下深度, 培养前后变化不大。

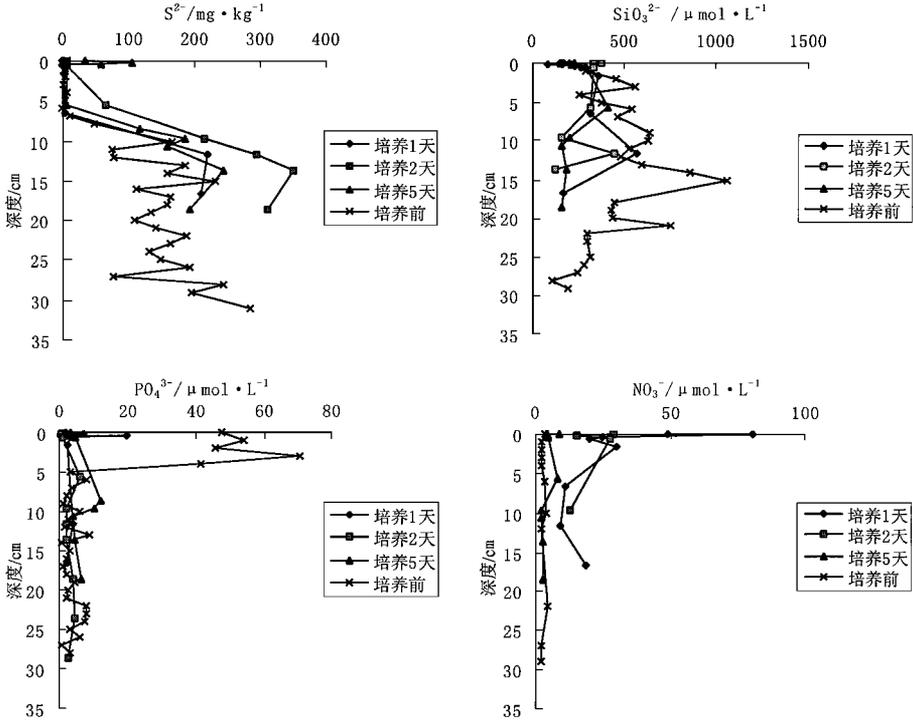


图 3 培养前后沉积物中 S²⁻ 以及间隙水中的 NO₃⁻、PO₄³⁻ 和 SiO₃²⁻ 浓度

Fig. 3 The concentrations of S²⁻ in sediment and NO₃⁻, PO₄³⁻ and SiO₃²⁻ in pore water before and after incubation

S²⁻ 的变化可反映沉积物的氧化还原特性.

培养 5d 后, Eh 值从 9cm 深度开始变为负值,而在培养前, 9 ~ 13cm 层次 Eh 为正值,也正是从这一层次开始,培养过程中沉积物的 S²⁻ 含量迅速增大.培养后 S²⁻ 的含量增大,反映了沉积物还原性的增强.有关 NO₃⁻ 含量的变化是受 NH₄⁺、NO₂⁻、NO₃⁻ 3 者之间的形态转变以及有机物分解作用影响的结果.从培养前后 SiO₃²⁻ 的变化看,沉积物中有机物分解产生的 Si 通过吸附和自生矿物沉淀发生了转移.培养过程中间隙水中的 SiO₃²⁻ 含量远远高于其上覆水中含量,表明 SiO₃²⁻ 在沉积物中有一迅速再生过程. Wu 等对中国西南高原湖的研究得出了相同的结果^[10].研究指出当间隙水中 PO₄³⁻-P 为 0.1 mg/L, pH 7 ~ 8 时,部分方解石就可能化为磷灰石^[3].在培养前 0 ~ 5cm 深度的间隙水中磷的含量 (0.286 ~ 0.436 mg/L) > 0.1 mg/L, pH 值在 6.92 ~ 7.75 范围内,所以培养过程中这一深度范围的磷绝大部分是以磷灰石形式发生了

转移.

2.4 沉积物-海水界面附近 N、P、Si 的化学质量转移

水中营养物质 N、P、Si 是支持水中生物生存繁殖的重要成分.研究由浓度梯度产生的沉积物-海水界面附近 N、P、Si 的扩散通量,对于研究沉积物中 N、P、Si 的再生、转移及其与生物间的关系、早期成岩作用等有重要意义.

根据 Fick 第一扩散定律和文献^[11]:

$$F = - \varphi D_s \frac{\partial c}{\partial X}$$

$$D_s = D_0 \varphi^{m-1} \left| \begin{array}{l} \text{当 } \varphi \leq 0.7 \text{ 时 } m = 2 \\ \varphi > 0.7 \text{ 时 } m = 2.5 \sim 3 \end{array} \right|$$

式中, φ 为沉积物孔隙度, D_s 为沉积物中扩散系数, $\frac{\partial c}{\partial X}$ 为界面浓度梯度, D_0 为无限稀溶液中溶质的扩散系数, m 为指数因子. 25 °C 时 NO₃⁻、HPO₄²⁻、H₄SiO₄ 无限稀溶液中溶质的扩散系数^[3]分别为: 19.0×10^{-6} 、 7.34×10^{-6} 、 $10.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 根据含水量数据可得鸭绿江口潮

滩区表层沉积物 $\varphi = 0.38$, $\frac{\partial c}{\partial X}$ 用表层沉积物(0 ~ 6 mm) 间隙水浓度与上覆水浓度差估算求得.

计算结果(表 2)表明,鸭绿江口潮滩区营养盐均由沉积物向上覆海水扩散. NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 H_4SiO_4 的平均扩散通量分别为 $82.0 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $11.9 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $719.8 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. 鸭绿江河口溶解态 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 的含量分别为 50.3 、 0.20 、 $95.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 河口中 SiO_3^{2-} 的含量高于北方河流(除黄河外),接近于南方河流水水平. 而 NO_3^- 则相差不大^[12,13]. 与中国和世界上一一些河流的溶解态磷含量比较,鸭绿江是一低磷河流^[14]. 河流输送对潮滩区的营养盐物质迁移与转化有着很大的影响. 从通量计算结果看出, H_4SiO_4 的扩散通量远远大于 NO_3^- , 而 NO_3^- 的扩散通量又是 HPO_4^{2-} 的近 8 倍. 这一结果表明鸭绿江口潮滩区中 H_4SiO_4 的再生过程比 NO_3^- 强, 而 NO_3^- 又比 HPO_4^{2-} 强. 这与 Jellyfish 湖^[15] 和中国西南高原湖泊^[10] 的研究结果相一致.

表 2 鸭绿江口潮滩区沉积物-水界面营养盐的扩散通量/ $\mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$

Table 2 The diffusion fluxes of nutrients between sediment and water in tidal flat of Yalujiang estuary

采样点	NO_3^-	HPO_4^{2-}	H_4SiO_4
离堤 200 m 样	82.0	5.2	579.4
玻璃缸样		12.2	971.4
堤边样		18.4	608.6
平均值	82.0	11.9	719.8

3 结论

潮滩区特殊的地理环境决定其表层沉积物受水体的冲刷与水体物质交换以及暴露于空气中受空气氧化 2 个过程作用. 沉积物中这一表层氧化层的厚度受以上 2 个过程的综合作用控制. 由鸭绿江口沉积物中 Eh、 S^{2-} 完全相对的分布特征表明:在鸭绿江口潮滩区存在一个约 5 cm 厚的表层氧化层. 鸭绿江口潮滩区营养物质含量受陆源输入影响显著. 特别是受水体中 SiO_3^{2-} 高含量的输入影响,使沉积物间隙水中的 SiO_3^{2-} 平均浓度为海水平均值的 32.5 倍. 潮滩区营养盐物质的扩散通量研究表明,此地区

H_4SiO_4 较 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 而言有更强的再生能力. 总之,潮滩区有着对水体中营养物质的贮存与输送功能.

致谢 本文的样品采集得到了国家海洋局第二海洋研究所李炎和青岛海洋大学栾刚同学的帮助,特表谢忱!

参考文献:

- 1 Billen G, M Somville, E De Becker, P Servais. A nitrogen budget of schidt hydrographical basin. Netherlands J of Sea Res., 1985, 19(3-4): 223 ~ 230.
- 2 蓝先洪. 珠江口沉积物的地球化学研究. 见:张经主编. 中国主要河口的生物地球化学研究. 北京:海洋出版社, 1996. 37 ~ 53.
- 3 宋金明著. 中国近海沉积物-海水界面化学. 北京:海洋出版社, 1997. 142 ~ 152.
- 4 张经. 盆地风化作用对河流化学成分的控制. 见:张经主编. 中国主要河口的生物地球化学研究. 北京:海洋出版社, 1996. 205 ~ 217.
- 5 国家海洋局. 海洋监测规范. 北京:海洋出版社, 1991. 393 ~ 395.
- 6 Williams L D, Jaquet J M, Thomas R L. Forms of phosphorus in the surficial sediments of lake. Erie J Fish Res Bd Can., 1976, 33: 413 ~ 429.
- 7 沈志良, 陆家平, 刘兴俊. 黄河口附近海区沉积物间隙水中的营养盐. 海洋学报, 1991, 13(3): 407 ~ 411.
- 8 顾德宇, 汤学坤, 余群. 大亚湾沉积物间隙水的无机磷硅氮营养盐化学. 海洋学报, 1995, 17(5): 73 ~ 80.
- 9 陈绍勇, 韩舞鹰. 南海东北部沉积物间隙水氮和硅的研究. 热带海洋, 1994, 13(2): 56 ~ 60.
- 10 Wu F, Qing H, Wan G. Regeneration of N, P and Si near the sediment/ water interface of lakes from south western China plateau. Water Research, 2001, 35(5): 1334 ~ 1337.
- 11 Ullman W J, R C. Aller. Diffusion coefficients in nearshore marine sediment. Limnology and Oceanography, 1982, 27: 552 ~ 553.
- 12 熊辉, 于志刚, 李斌, 刘敏光, 张经. 鸭绿江口的溶解无机氮. 海洋环境科学, 1998, 17(3): 35 ~ 39.
- 13 熊辉, 于志刚, 陈洪涛, 张经. 鸭绿江口溶解态 P、Si 的地球化学研究. 海洋环境科学, 1999, 18(2): 1 ~ 5.
- 14 华冬, 张经, 刘素美, 刘敏光. 鸭绿江口溶解态磷的行为. 海洋环境科学, 1994, 13(1): 7 ~ 14.
- 15 Lyons W B, Lent R M, Orem W H. Jellyfish lake, palau: regeneration of C, N, Si and P in anoxic marine ecosystem. eds Neilson B J and Cronin L E, In Estuaries and Nutrients, Totowa, NJ: Humana press, 1996, 111 ~ 138.