

# 海岸带表层沉积物中磷的地球化学特征

曲瑛璇,盛彦清\*,丁超锋,孙启耀 (中国科学院烟台海岸带研究所,山东省海岸带环境工程技术研究中心,山东烟台 264003)

**摘要:**通过连续提取法对莱州湾主要入海河流及近岸海域表层沉积物中 5 种形态磷进行了定量分析。结果表明,近海沉积物自生钙结合磷含量(45.6%)高于河流(37.3%),而铁结合磷(Fe-P)含量(18.2%)却低于河流(31.3%)。在近海,可交换或弱结合磷含量和粉砂比例呈正相关,表明该形态磷主要吸附于细粒粉砂。河流沉积物 Fe-P 与 Fe 浓度呈显著正相关( $P<0.01$ ),表明河流沉积物 Fe-P 分布受沉积物活性铁含量的控制。河口处 Fe-P 普遍低于相应河流,这可能与海相泥沙输入及河口厌氧区硫酸盐还原或硫化物累积有关。近海沉积物总可提取态磷平均浓度总体呈现出由海洋向河口方向递减的趋势。

**关键词:**沉积物 ; 磷形态 ; 莱州湾 ; 分布特征 ; 磷的连续提取法

中图分类号 : X142 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-6923(2014)01-0246-07

**Gochemistry characteristic of phosphorus in costal surface sediments.** QU Ying-xuan, SHENG Yan-qing\*, DING Chao-feng, SUN Qi-yao (Research Center for Coastal Environment Engineering Technology of Shandong Province, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China). *China Environmental Science*, 2014,34(1) : 246~252

**Abstract :** Five fractions of phosphorus in marine and fluvial surface sediments of Laizhou Bay were investigated by a sequential extraction method. The results indicated that the authigenic calcium-bound phosphorus (ACa-P) in marine sediments (average 45.6%) was higher than that (average 37.3%) in fluvial sediments, but iron-bound phosphorus (Fe-P) in marine sediments (average 18.2%) was lower than that in fluvial sediments (average 31.3%). In coastal zone, a positive correlation was found between exchangeable and loosely sorbed phosphorus (E&L-P) and silt (grain size), indicating that E&L-P was mainly sorbed onto fine particles. A significant correlation ( $P<0.01$ ) was observed between Fe-P and Fe concentrations in fluvial sediments, which indicates the distribution of Fe-P in fluvial sediments was determined by Fe concentration. The Fe-P concentration in estuary sediments was lower than that in corresponding river sediments. This may be attributed to the input of marine sediments and the reduction of sulfate or the accumulation of sulfide under anaerobic section (Fe fixed by sulfide). The mean values of total extracted phosphorus in sediments presents a decrease trend from offshore to estuaries.

**Key words :** sediment ; phosphorus forms ; Laizhou Bay ; distribution characteristic ; sequential extraction method of phosphorus

磷是重要的生源要素之一,也是导致水体富营养化的主要元素<sup>[1]</sup>。沉积物作为水环境中磷的“源”和“汇”,其在磷的全球生物地球循环中起着至关重要的作用<sup>[2]</sup>。在水—沉积物系统中,进入水体中的磷在经过一系列物理化学和生物过程后会以不同的形态进入沉积物中。但是沉积物中的磷并不是永久储存,当物理化学环境发生变化时会导致一部分磷再次释放到水体当中,对上覆水体造成二次污染。沉积物对磷的这种双重作用使得磷在水—沉积物系统中的变化过程更为

复杂。已有的研究表明,在渤海,通过沉积物—海水界面参与循环的磷的量占其循环总量的 86.4%<sup>[3]</sup>,所以海岸带沉积物是 P 循环关键的控制环节之一。

沉积物中的磷包括有机形态的磷和无机形态的磷,不同形态磷的提取方法主要包括 Williams 法,Hieltjes-Lijklema 法,Golterman 法,和

收稿日期 : 2013-05-31

基金项目 : 国家自然科学基金(41373100,40906045)

\* 责任作者,研究员, yqsheng@yic.ac.cn

连续提取法(SEDEX)<sup>[4]</sup>.其中 SEDEX 方法应用最为广泛,其主要具备两个优点:1)将自生碳酸氟磷灰石从氟磷灰石中分离出来;2)消除了沉积物对已提取形态磷的二次吸附造成的影响<sup>[5]</sup>.SEDEX 方法提取的磷共有 5 种形态:可交换或弱结合态磷(E&L-P)、铁结合态磷(Fe-P)、自生碳酸盐氟磷灰石+自生磷灰石+碳酸钙结合态磷(ACa-P)、碎屑磷灰石(De-P)和有机磷(Or-P).

莱州湾位于山东半岛北部,是渤海三大湾之一,同时也是一个典型的半封闭海域.近年来,随着莱州湾工农业的迅速发展,湾内河流及近岸海域水环境质量正面临着严峻挑战.莱州湾流域有包括黄河、小清河、胶莱河等超过 20 条大河最终流向海洋,并伴随着大量泥沙和工业以及生活污水.目前,沉积物中磷形态分布特征的研究区域多围绕某一流域或海域,而对于海湾这种包括海洋和流域的共同体系研究相对较少.因此,本研究通过对莱州湾近海和河流沉积物各种磷形态

分布特征,来寻找“河流—河口—近海”体系磷形态的变化规律.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域与样品采集

选取莱州湾主要入海河流、河口以及整个莱州湾海域,共设置 63 个采样站位(其中近海站位 27 个,河流站位 36 个;河流站位用河流缩写表示,HH(黄河),YHH(溢洪河),GLH(广利河),ZMG(淄迈沟),XQH(小清河),MH(弥河),DJW(大家洼),BLH(白浪河),DH(堤河),WH(潍河),JLH(胶莱河);其中 GLE,YKE,DJWE 为河口),近海区域设置 A,B,C,D,E,F 六个断面,具体站位信息见图 1.近海区域及河流表面沉积物样品采用不锈钢抓斗进行采集,采集深度为 0~20cm.样品采集后用塑料铲立即装入 250mL 聚丙烯小瓶(无顶空),密封并且立即放入冰箱冷冻保存.分析前,所有沉积物样品在厌氧箱内用玻璃棒搅拌均匀.

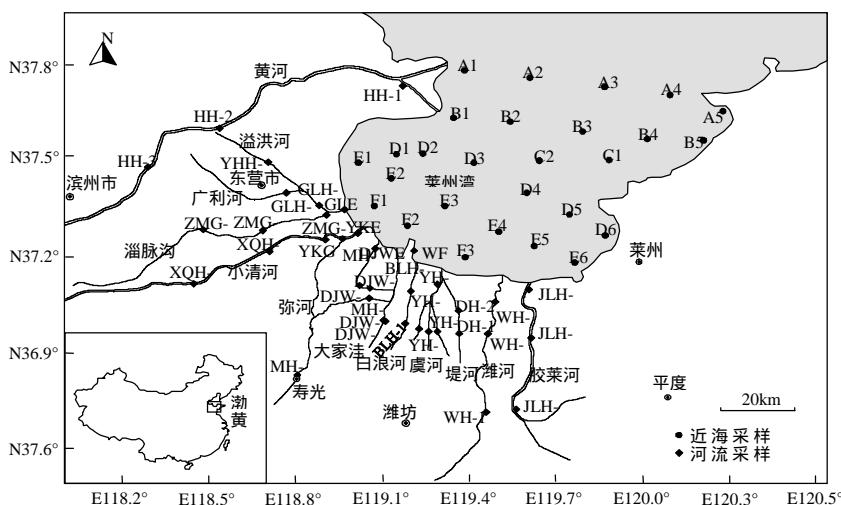


图 1 研究区域及采样站位示意

Fig.1 Schematic graph showing the studying area and sampling sites

### 1.2 材料与分析方法

沉积物在分析之前,将石子、树枝、贝壳等大颗粒物除去后分成两份,其中一份直接用于粒度分析(Malvern Mastersizer 2000),依次按照黏土( $d<4\mu\text{m}$ )、粉砂( $4\mu\text{m}<d<63\mu\text{m}$ )、砂砾( $d>63\mu\text{m}$ )进行分级.另一份经冷冻干燥后用研钵研成均匀

粉末(100 目左右).沉积物中总有机碳(TOC)采用 Shimadzu TOC-V<sub>CPH</sub>/SSM-5000A 仪器进行测定(误差<3%).沉积物中活性铁采用菲咯嗪方法测定<sup>[6]</sup>.沉积物各形态磷用 SEDEX 方法进行提取,SEDEX 方法所用提取剂为 E&L-P:1mol/L MgCl<sub>2</sub> 溶液(pH=8),Fe-P:0.33mol/L C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-

1mol/L NaHCO<sub>3</sub>溶液,ACa-P:1mol/L NaAc-HAc缓冲溶液(pH4),De-P:1mol/L HCl溶液,Or-P:550煅烧2h后,用1mol/L HCl溶液提取.提取后的磷酸盐溶液采用钼锑抗方法测定.SEDEX法各步相对误差(3个平行试验)分别是为E&L-P 3.62%,Fe-P 6.59%,ACa-P 3.78%,De-P 3.99%,Or-P 5.87%.其中Fe-P提取后先通过CDB-MAGIC方法<sup>[7]</sup>去除过量的CDB,再用钼锑抗方法测定,避免剩余的柠檬酸还原钼酸盐络合物<sup>[8]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 表层沉积物磷形态分布特征

莱州湾主要入海河流及近岸海域沉积物磷形态分布情况见图2.在近海区域,沉积物中E&L-P,Fe-P,ACa-P,De-P,Or-P的平均浓度分别为42.28,162.78,412.47,84.90mg/kg.在5种磷形态中,ACa-P的平均含量最高,表明在莱州湾近海沉积物中磷主要以ACa-P形态存在.在河流下游及河口,沉积物中E&L-P,Fe-P,ACa-P,De-P,Or-P分别为83.47,390.77,413.34,174.43,58.20mg/kg.总体而言,河流区域沉积物中五种磷形态浓度之和的平均值为1120.2mg/kg,这个浓度比较接近于California海湾Guaymas流域沉积物中总磷的平均浓度<sup>[9]</sup>(约1209mg/kg),表明莱州湾河流区域与Guaymas流域磷污染程度相似,同时也说明磷污染具有全球性.

近海沉积物5种磷形态浓度之和的平均值为865.03mg/kg,而河流沉积物的平均值为1120.21mg/kg,表明近海沉积物中的磷主要来自于河流.沉积物中的磷与上覆水之间存在着吸附—解吸的动态平衡,所以沉积物中磷浓度的高低可直接反映上覆水体的磷污染负荷.由于莱州湾的入海河流受纳大量的工业和生活污水,其中生活污水携带大量的磷,这些废水或污水进入河道后,其中的含磷物质会通过自然吸附或底泥再悬浮等自然过程被沉积物吸附固定,从而造成河流沉积物中出现较高浓度的磷酸盐.对于同一条河流,上游(潮间带以上)沉积物总可提取磷往往低于下游及河口.如堤河及大家洼河下游站位总可提取磷要高于上游站,这表明磷的累积效应.而对

于小清河,其上游站位XQH-2的总活性磷明显高于下游站位XQH-1,这是由于上游站位位于小清河济南段,小清河作为济南市城区的排污河道,有大量工业废水和生活污水的排放,并且流域内农药、化肥使用形成面源污染,造成小清河济南段水质污染非常严重.其中绝大部分监测断面水质已超过V类标准,而下游站位位于淄博段,虽然也有工业及生活污水的排放,但总体污染情况并没有上游严重.对于近岸海域,站位A2,B1,B2形成了沉积物磷的相对高值区,这个区域与Qiao等<sup>[10]</sup>研究黄河河口泥沙分布发现的泥沙沉积区相重合,该区域泥沙主要来自黄河和随洋流迁移的其他河流的泥沙,因泥沙对磷有较强的吸附,所以高磷区与泥沙沉积区相重合.黄河富含大量泥沙,主要来自流域内黄土的流失<sup>[11]</sup>,所以黄土中磷的含量也是影响黄河及其在近海沉积区的沉积物磷含量的重要因素.黄河河口形成泥沙沉积区,说明在黄河河口水域上覆水体中悬浮颗粒数也是分布不均的,在悬浮颗粒较多的水域,水体中的磷被大量吸附,而在悬浮颗粒少的水域,吸附的磷又释放到水体中,使得整个河口水域磷含量变化很小<sup>[12]</sup>.河口这种泥沙分布的地球化学特征形成了对上覆水体磷含量的缓冲机制(上覆水的磷与颗粒相或沉积物中的磷存在动态平衡).

由表1可见,莱州湾近海六个采样断面各磷形态浓度的标准差普遍较大,这说明同一断面各磷形态浓度在不同站位上的离散程度较大,这是因为同一断面不同站位之间的实际距离较远(约20km),地理位置的差异导致各磷形态浓度差异较大.通过比较各磷形态平均浓度在不同断面上的变化规律,发现Fe-P与总可提取态磷浓度总体上呈现出由海洋向河口方向递减的趋势.原因可能主要有两点:1)莱州湾北部沉积物组成主要以黏土和粉砂为主,其对磷有着较强的吸附和固定作用,而南部(除E1、E2、E3)主要以砂为主;2)在莱州湾存在沿着海岸的逆时针环流<sup>[10]</sup>,而大部分河口位于西南海岸,这些河流输送到海洋的泥沙中的粗颗粒会沉积在河口附近,而吸附磷的细颗粒会随逆时针环流迁移,在湾口外围渤海环流的共同作用下形成细颗粒泥沙的沉积区,也就是高

磷区.因此,大断面 Fe-P 与总可提取态磷平均浓度总体上呈现出由海洋向河口方向递减的趋势.

表 1 近海采样断面不同磷形态浓度平均值与标准差(mg/kg)

Table 1 The mean values and standard deviations of P fractions in different sampling sections of offshore area (mg/kg)

断面	E&L-P		Fe-P		ACa-P		De-P		Or-P		总可提取磷	
	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差
A	44.63	13.61	144.14	81.61	570.69	597.68	128.47	67.28	95.97	27.59	983.90	571.03
B	42.25	19.40	257.39	399.46	482.69	366.90	158.21	68.64	84.27	47.20	1024.81	486.92
C	35.21	16.12	252.45	215.94	239.87	67.28	208.65	31.54	121.44	2.10	857.62	328.77
D	39.34	4.63	123.88	98.94	434.62	202.81	160.75	77.76	58.50	39.51	817.09	190.99
E	48.26	32.01	135.43	41.53	321.80	136.59	166.37	77.13	87.24	40.07	759.10	158.64
F	37.03	10.03	108.93	1.33	283.81	76.10	192.30	101.61	91.21	51.91	713.28	217.48

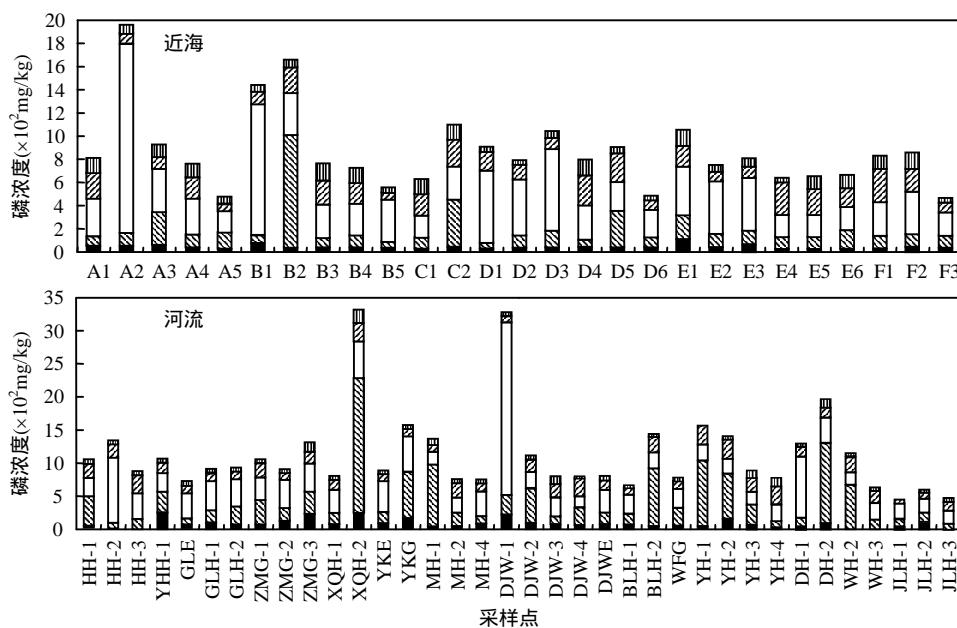


图 2 表层沉积物磷形态分布

Fig.2 The distribution of P fractions in the surface sediments

■■■■■Or-P ■■■■■De-P ■■■■■ACa-P ■■■■■Fe-P ■■■■■E&L-P

## 2.2 Fe-P 分布情况

Fe-P 是沉积物中与还原性铁氧化物和铁氢氧化物结合的磷,因此 Fe-P 与沉积物 Fe 含量可能会有一定相关性.相关分析结果表明在河流沉积物中,Fe 和 Fe-P 之间有良好的正相关( $r=0.550$ ,  $P<0.01$ ,表 3),表明河流沉积物 Fe-P 一定程度上受沉积物活性铁含量控制.Fe-P 对于氧化还原电位、pH 值等物理化学条件较为敏感<sup>[13]</sup>,当沉积物处于还原环境下,Fe 矿物会释放到水体中,同时伴随磷的释放<sup>[14]</sup>.从图 2 可以看出,河流区域 WH-2,YH-1,YH-2,MH-1,BLH-2,XQH-2,DH-2?

站点的 Fe-P 含量较其他站位更高,可能与水体污染有关<sup>[15]</sup>.Fe-P 受外源磷输入影响较大,包括生活污水、工业废水以及农业面源污染.Fe-P 含量高说明水体污染情况严重,这个结果与 Zhang 等<sup>[16]</sup>的结果一致.相关分析表明,莱洲湾河流沉积物中,Fe-P 与 TOC 呈正相关( $r=0.703$ , $P<0.01$ ,表 3),原因可能是:1) TOC 可能通过影响硫酸盐还原过程影响 Fe-P,Fe-P 在还原状态下会释放到水体中,并且被释放的  $\text{Fe}^{2+}$  可以与  $\text{S}^{2-}$  结合生成  $\text{FeS}$ ;2)Fe-P 可以反映上覆水体污染情况,TOC 也可一定程度反映污染情况,因为 TOC 除了来自上

覆水体的污染还有水体中生物活动代谢产生的有机质.对比河流各站位的 Fe-P 与 TOC,发现站位 XQH-2 的 Fe-P 和 TOC 均明显高于其他河流站位,这应该是小清河重度污染所致.

表 2 近海沉积物各形态磷与粒度、总铁及 TOC 相关系数

Table 2 The correlation coefficients of P fractions and grain sizes, total iron concentrations and TOCs in the sediments of offshore area

项目	E&L-P	Fe-P	ACa-P	De-P	Or-P	黏土	粉砂	砂砾	总铁	TOC
E&L-P	1									
Fe-P	0.055	1								
ACa-P	0.449 <sup>*</sup>	-0.108	1							
De-P	-0.163	0.229	-0.361	1						
Or-P	0.180	-0.012	-0.199	0.458 <sup>*</sup>	1					
黏土	0.456 <sup>*</sup>	0.209	0.558 <sup>**</sup>	-0.413 <sup>*</sup>	-0.059	1				
粉砂	0.609 <sup>**</sup>	0.124	0.566 <sup>**</sup>	-0.470 <sup>*</sup>	-0.165	0.765 <sup>**</sup>	1			
砂砾	-0.585 <sup>**</sup>	-0.165	-0.597 <sup>**</sup>	0.476 <sup>*</sup>	0.133	-0.903 <sup>**</sup>	-0.967 <sup>**</sup>	1		
总铁	0.764 <sup>**</sup>	0.246	0.440 <sup>*</sup>	-0.339	0.008	0.678 <sup>**</sup>	0.707 <sup>**</sup>	-0.738 <sup>**</sup>	1	
TOC	0.587 <sup>**</sup>	0.245	0.599 <sup>**</sup>	-0.235	-0.031	0.699 <sup>**</sup>	0.769 <sup>**</sup>	-0.788 <sup>**</sup>	0.813 <sup>**</sup>	1

注:<sup>\*</sup>显著性水平为 0.05,<sup>\*\*</sup>显著性水平为 0.01,下同

表 3 河流沉积物各形态磷与粒度、总铁及 TOC 相关系数

Table 3 The correlation coefficients of P fractions and grain sizes, total iron concentrations and TOCs in fluvial sediments

项目	E&L-P	Fe-P	ACa-P	De-P	Or-P	黏土	粉砂	砂砾	总铁	TOC
E&L-P	1									
Fe-P	0.338 <sup>*</sup>	1								
ACa-P	0.357 <sup>*</sup>	-0.042	1							
De-P	-0.169	0.350 <sup>*</sup>	-0.226	1						
Or-P	0.420 <sup>*</sup>	0.470 <sup>**</sup>	0.016	0.088	1					
黏土	0.406 <sup>*</sup>	0.374 <sup>*</sup>	0.074	-0.241	0.430 <sup>**</sup>	1				
粉砂	0.375 <sup>*</sup>	0.219	0.175	0.019	0.168	0.638 <sup>**</sup>	1			
砂砾	-0.410	-0.274	-0.162	0.045	-0.247	-0.776 <sup>**</sup>	-0.981 <sup>**</sup>	1		
总铁	0.407 <sup>*</sup>	0.550 <sup>**</sup>	0.027	-0.139	0.581 <sup>**</sup>	0.490 <sup>**</sup>	0.319	-0.386 <sup>*</sup>	1	
TOC	0.745 <sup>**</sup>	0.703 <sup>**</sup>	0.273	0.096	0.602 <sup>**</sup>	0.492 <sup>**</sup>	0.345 <sup>*</sup>	-0.409 <sup>*</sup>	0.598 <sup>**</sup>	1

河口站位 GLE 的 Fe-P 相对于 YHH-1, GLE-1, GLE-2, ZMG-1, ZMG-2, ZMG-3 的 Fe-P 要偏低,原因可能有两方面:1)与沉积物来源有关,GLE 所在区域泥沙来源主要有广利河、淄脉河和溢洪河径流挟运的陆相泥沙,以及从口外涨潮所挟运的海相泥沙,GLE 站位所对应近海站位?

为 F1,其 Fe-P 比这三条河流上各站位的 Fe-P 都要低,所以 GLE 处沉积物 Fe-P 低于河流沉积物 Fe-P 可能是受到了海相泥沙输入的影响.2)与河口厌氧区硫酸盐还原或硫化物累积有关.其他靠近河口的站位例如 YKE, JLH-3, DJWE 的 Fe-P 相对于所在河流的上游站位 Fe-P 要低.所以河口处的 Fe-P 浓度普遍要比河流上游的 Fe-P 低,可以认为是海相泥沙的输入以及河口厌氧区硫酸盐还原或硫化物累积共同影响的结果.而近海区域除了个别站位 Fe-P 偏高外,大部分站位 Fe-P 浓度要比河流区域的 Fe-P 要低,所以可以认为莱州湾沉积物 Fe-P 含量的地理变化规律为“河流>河口>近海”,这也反映了水体污染程度从河流到河口再到近海逐渐降低,空间上呈现了梯度变化.

### 2.3 ACa-P 分布情况

ACa-P 主要是指沉积物早期成岩过程中形成的和水体生物成因的钙结合态磷(包括鱼骨、藻类壳体等生物骸)<sup>[17]</sup>.研究表明铁结合磷是淡水沉积物的主要磷形态,而钙结合磷是海洋沉积物的主要磷形态<sup>[18]</sup>.这与本研究结果基本相符,莱州湾近海沉积物 Fe-P 的含量(18.21%)低于河流沉积物 Fe-P 的含量(31.26%),而 ACa-P 含量(45.6%)高于河流沉积物 ACa-P 含量(37.3%).导致这种结果可能有以下原因:海洋富含大量浮游生物以及各种鱼类贝类,这些生物的生物过程代谢形成了大量有机质,而相关研究表明,在水—沉积物界面,高有机质通量会促进 ACa-P 的形成,而在低有机质通量和高 O<sub>2</sub> 通量的条件下,利于 Fe-P 的形成<sup>[19]</sup>; ACa-P 含量与盐度有关<sup>[20]</sup>,在河流和湖泊沉积物中,PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 主要与 Fe<sup>3+</sup> 结合,但在海洋沉积物中,PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 主要与 Ca<sup>2+</sup> 结合.盐度会影响 Ca<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的转化,海洋的盐度高于河流和湖泊,则 Ca<sup>2+</sup> 浓度相对较高,Fe<sup>3+</sup> 浓度较低,进而影响 Fe-P 的形成;海洋中 ACa-P 高于河流 ACa-P 与海洋较高的初级生产力有关.Liu 等<sup>[21]</sup>分析表明,渤海沉积物 ACa-P 的分布与叶绿素 a 的分布情况一致,说明 ACa-P 的形成与浮游植物的光合固定有一定联系.

### 2.4 TOC 与有机磷

有机磷是河流沉积物中含量最少的磷形态,

在近海沉积物中含量相对铁结合态磷和钙结合

态磷来说也较少。有机磷通过表面吸附作用吸附在颗粒表面,包括难降解有机磷和可降解有机磷,可降解有机磷主要是来自于生物过程,并且可以通过微生物的矿化作用再次释放到水体中<sup>[22]</sup>。难降解有机磷主要来自于陆源排放有机磷物质,SEDEX方法提取的Or-P属于难降解有机磷。在河流沉积物中,TOC与Or-P之间存在显著相关关系( $r=0.602, P<0.01$ ,表3)。近海沉积物的有机磷相对于河流沉积物Or-P较高,可能是因为莱州湾近海由于大量黄河泥沙以及其他河流泥沙的运输迁移,富集了部分难降解有机磷,并且难降解有机磷相对稳定,会随河水和泥沙的运输而流

入海洋;河流沉积物中有机磷相对较高的站位是DJW-3,YH-3,YH-4,MH-1,ZMG-3,XQH-2,DH-2,发现这些站位大多位于河流上游,这可能与当地污染情况有关,例如XQH-2位于小清河济南段,有大量工业废水以及生活污水及农药、化肥排入,导致水体中大量难降解有机磷被泥沙吸附沉入河流底部。黄河上的站位HH-1、HH-2、HH-3的Or-P相对于其他河流的Or-P要低,原因可能是黄河流量以及泥沙量较其他河流要大得多,大部分有机磷随泥沙流入海洋,只有部分有机磷沉入河流底层。

## 2.5 沉积物粒度与磷形态

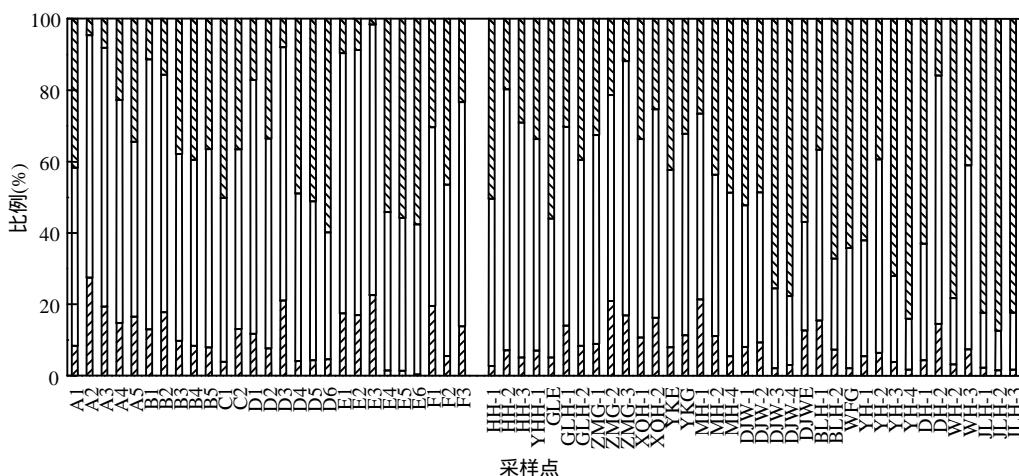


图3 表层沉积物粒度分布示意

Fig.3 The distribution of grain size in the surface sediments

■ 砂砾 □ 粉砂 △ 黏土

莱州湾近海和河流各采样点沉积物的粒度组成见图3。在近海区域,粉砂是沉积物的主要组成成分,砂砾是次要组成成分。沉积物中各磷形态的含量与沉积物粒度组成有关<sup>[23]</sup>。各种磷形态的含量与微粒的吸附解吸密切相关,而微粒的吸附解吸能力与微粒的粒度有关<sup>[24-25]</sup>。为研究各种磷形态的含量与沉积物粒度的关系,对二者进行相关分析,结果表明,在近海区域,E&L-P的含量和粉砂的比例呈正相关( $r=0.609, P<0.01$ ,表2),而与砂砾的比例呈负相关( $r=-0.585, P<0.01$ ,表2)。ACa-P与粒度也有类似关系(表2),ACa-P包括自生碳酸盐氟磷灰石,生物磷灰石以及与碳酸钙

相结合的磷,通过吸附作用结合在微粒的表面。ACa-P更容易与细粒颗粒结合,因为比表面积更大,吸附能力更强。De-P与粒度之间关系与E&L-P和ACa-P与粒度关系相反(表2),De-P与粘土( $r=-0.413, P<0.05$ ,表2)以及粉砂组分( $r=-0.470, P<0.05$ ,表2)均呈反相关关系,而与砂砾组分呈正相关关系( $r=0.476, P<0.05$ ,表2)。碎屑磷灰石结合态磷形成于风化作用,本身存在于沉积物颗粒内部,它更容易与粗粒颗粒结合。在莱州湾河流区域,E&L-P与粒度之间同样存在着与近海区域类似的相关关系,E&L-P是吸附在沉积物颗粒表面的溶解态磷,易与细粒颗粒结合。

### 3 结论

莱州湾河流沉积物中,Fe-P 与 TOC 呈正相关关系( $r=0.703, P<0.01$ ),原因可能与 TOC 影响硫酸盐还原过程有关.河流沉积物 Fe-P 与 Fe 浓度呈显著正相关( $r=0.550, P<0.01$ ),表明河流沉积物 Fe-P 分布受沉积物活性铁含量的控制.河口处 Fe-P 普遍低于相应河流,这可能与海相泥沙输入及河口厌氧区硫酸盐还原或硫化物累积有关.近海沉积物总可提取态磷平均浓度总体呈现出由海洋向河口方向递减的趋势.

### 参考文献 :

- [1] 孙士权,邱 媛,蒋昌波,等.原位技术控制湖泊沉积物中磷释放的研究 [J]. 中国环境科学, 2011,31(5):845–851.
- [2] 周小宁,姜 霞,金相灿,等.太湖梅梁湾沉积物磷的垂直分布及环保疏浚深度的推算 [J]. 中国环境科学, 2007,27(4):445–449.
- [3] 宋金明,李学刚,邵君波,等.南黄海沉积物中氮、磷的生物地球化学行为 [J]. 海洋与湖沼, 2006,37(4):370–376.
- [4] Ruban V, Lo'pez-Sánchez J F, Pardo P, et al. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment [J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999,1:51–56.
- [5] Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1992,37(7):1460–1482.
- [6] Wallmann K, Hennies K, Klnig I. A new procedure for determining reactive Fe (II) and Fe (III) minerals in sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1993,38(8):1803–1812.
- [7] Huerta-Díaz M A, Tovar-Sánchez A, Filippelli G, et al. A combined CDB-MAGIC method for the determination of phosphorus associated with sedimentary iron oxyhydroxides [J]. Applied Geochemistry, 2005,20:2108–2115.
- [8] 王雨春,马 梅,万国江,等.贵州红枫湖沉积物赋存形态及沉积历史 [J]. 湖泊科学, 2004,16(1):21–27.
- [9] Lyons G, Benítez-Nelson C R, Thunell R C. Phosphorus composition of sinking particles in the Guaymas Basin, Gulf of California [J]. Limnology and Oceanography, 2011,56(3):1093–1105.
- [10] Qiao S, Shi X, Zhu A, et al. Distribution and transport of suspended sediments off the Yellow River (Huánghe) mouth and the nearby Bohai Sea [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2010,86:337–344.
- [11] 张宏伟,潘 纲,陈 瀚,等.黄河沉积物磷形态沿程分布特征 [J]. 环境科学学报, 2009,29(1):191–198.
- [12] 周俊丽,刘征涛,孟 伟,等.长江口营养盐浓度变化及分布特征 [J]. 环境科学研究, 2006,19(6):139–144.
- [13] 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.
- [14] House W A, Denison F H. Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments [J]. Water Research, 2000,34:1187–1200.
- [15] Hisashi J. Fractionation of phosphorus and releasable traction in sediment mud of Osaka Bay [J]. Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, 1983,49(3):447–454.
- [16] Zhang R J, Zhang G, Zheng Q, et al. Occurrence and risks of antibiotics in the Laizhou Bay, China: Impacts of river discharge [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012,80:208–215.
- [17] 尹 然,汪福顺,梅航远,等.乌江流域不同营养水平的梯级水库沉积物中磷形态特征 [J]. 生态学杂志, 2010,29(1):91–97.
- [18] Meyerson A L. Pollen and paleosalinity analyses from a Holocene tidal marsh sequence, Cape May County, New Jersey [J]. Marine Geology, 1972,12(5):335–357.
- [19] Tsandev I, Reed D C, Slomp C P. Phosphorus diagenesis in deep-sea sediments: Sensitivity to water column conditions and global scale implications [J]. Chemical Geology, 2012,330–331: 127–139.
- [20] Kitano Y, Okumura M, Idogaki M. Uptake of phosphate ions by calcium carbonate [J]. Geochemical Journal, 1978,12:29–37.
- [21] Liu S M, Zhang J, Li D J. Phosphorus cycling in sediments of the Bohai and Yellow Seas [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2004,59:209–218.
- [22] Chambers R M, Fourqurean J W, Hollibaugh J T, et al. Importance of terrestrially derived particulate phosphorus to phosphorus dynamics in a west coast estuary [J]. Estuaries, 1995, 18(3):518–526.
- [23] Hedges J I, Keil R G. Sedimentary organic matter preservation: An assessment and speculative synthesis [J]. Marine Chemistry, 1995,49:81–115.
- [24] Zhang C, Wang L, Li G, et al. Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats of Bohai Bay China [J]. Applied Geochemistry, 2002,17:59–68.
- [25] 王而力,王嗣淇.西辽河不同粒级沉积物对磷的吸附特征 [J]. 中国环境科学, 2012,32(6):1054–1061.

**作者简介:**曲瑛璇(1989-),女,辽宁丹东人,中国科学院烟台海岸带研究所硕士研究生,主要从事河道底泥污染治理研究.发表论文 2 篇.