

胶州湾沉积物中的磷及其环境指示意义

戴纪翠^{1,2}, 宋金明^{1*}, 李学刚¹, 郑国侠^{1,2}, 袁华茂¹

(1. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 研究了胶州湾沉积物中磷形态的地球化学分布特征、控制因素及环境意义, 将胶州湾沉积物中的磷分为可交换态磷、铝结合态磷、铁结合态磷、闭蓄态磷、自生钙磷、碎屑态磷和有机磷 7 种不同的形态, 并结合²¹⁰Pb测年法计算了不同年代各形态磷的埋藏通量, 在此基础上, 分析了胶州湾沉积物中磷所给出的环境信息。结果表明, 无机磷是胶州湾沉积物中磷的主要形态, 有机磷只占较小的比例, 无机磷中钙磷占的比例相对较大, 其中碎屑态磷是含量最高。磷的含量及埋藏通量的垂向分布受到 pH、盐度、温度、生物扰动、沉积速率等环境因子的影响。相关分析及元素的 OC/OP 比值分析证明, 近 20a, 陆源输入是胶州湾沉积物主要来源, 并且沉积速率不断增大。由于近年来采取的较为得力的治污与排放措施, 胶州湾的环境状况已有明显改观。研究还表明, Fe-P、Al-P 和 Oc-P 的含量与海域污染程度有较密切的关系, 可作为表征海洋沉积环境污染状况的指示因子之一。

关键词: 磷形态; 地球化学特征; 环境指示; 胶州湾沉积物

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)10-1953-10

Phosphorus and Its Environmental Marker Function in Jiaozhou Bay Sediments

DAI Jī-cuī^{1,2}, SONG Jīn-míng¹, Lǐ Xué-gāng¹, ZHENG Guó-xiá^{1,2}, YUÁN Huá-máo¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Phosphorus is a key biogenic element and plays an essential role in global biogeochemical cycles. The geochemical characteristics of phosphorus as well as the controlling factors and the environmental marker function in Jiaozhou Bay sediments were presented. The different forms of sedimentary phosphorus were studied in three sediment cores, which are forms of inorganic phosphorus, exchangeable phosphorus, phosphorus bound to Al-Fe, and calcium, occluded phosphorus as well as total phosphorus and organic phosphorus, respectively. The vertical profiles of various forms of phosphorus in response to ²¹⁰Pb chronological studies of sediment cores were investigated in order to reveal sedimentary environment changes. The results showed that inorganic phosphorus was the dominant form of total phosphorus and organic phosphorus was only the minor part. The detrital carbonate bound phosphorus was the largest part of total phosphorus. The concentrations and burial fluxes of phosphorus were controlled by source and environmental factors including pH, salinity, temperature and grain size of sediments etc. Moreover, the analysis of OC/OP ratios suggested that the terrestrial inputs were the dominant source of Jiaozhou Bay sediments. The sedimentation fluxes of phosphorus increased in the past two decades, as a result, the pollution was still serious from the 1980 to 2000. But the state has greatly improved since 2000. The Fe-P, Al-P and Oc-P have close relationships with the degree of pollution and may act as good indicators for environment pollution in Jiaozhou Bay.

Key words: phosphorus forms; geochemical characteristics; environmental marker function; Jiaozhou Bay sediments

近海沉积物是海洋环境中磷重要的源和汇, 由各种途径进入水体中的磷, 经过一系列复杂的沉降、矿化等过程, 最终进入沉积物中, 因此, 磷对上覆水体具有一定的净化功能。进入沉积物中的磷并不是简单地被堆积和埋藏, 而是经过与水体复杂的生物地球化学交换、再悬浮等过程, 一部分磷在条件适宜的时候, 可以通过间隙水向上覆水体释放, 从而在一定程度上发挥着源的作用, 而影响到海域的富营养化程度。从另一方面来说, 沉积物作为环境演变较为完备的信息载体, 系统地记录了整个海洋生态系统中生物、物理及化学作用过程, 保存了自然因素和人为因素对环境的影响记录。沉积物中的生源要素包

括碳、氮、磷、硅等, 都可以作为环境演变有效的指示因子, 与碳、氮和硅不同的是, 磷在常温常压下一般不会形成气态化合物, 因此它的循环相对比较简单^[1,2]。磷在沉积物中可以与铁、钙、铝等元素以晶体或无定形的形式结合, 依据其结合强度的不同, 可将沉积物中的磷分为不同的形态^[3]。磷的形态反映的不仅是早期成岩作用的动力学过程, 而且也反映

收稿日期: 2005-11-18; 修订日期: 2005-12-19

基金项目: 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX3-SW-214); 青岛市科技英才专项计划项目(04-3-JJ-03); 中国科学院“百人计划”项目(科人 2003-202)

作者简介: 戴纪翠(1977~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: daisy771109@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

了物源输入和人为影响等重要信息,如 Nelson^[4]就根据沉积物中不同结合态磷与盐度的相关性推断古海水深度来指示古气候和古环境的变化.因此,研究沉积物中磷的形态对了解物质迁移和成岩过程,建立古沉积环境演变的序列和预测未来环境变化的趋势都具有重要的意义.

磷的分级浸取(SEDEX)起源于土壤中磷的各种形态及有效性的探讨,目前方法已相对成熟^[4~6]并被广泛利用于河口、海湾及深海沉积物的研究中^[6,7].胶州湾是位于山东半岛南岸一个半封闭海域,与黄海仅以一宽 3.1km 的出口相连,平均水深 7m,最大水深 64m(如图 1 所示).环胶州湾地区约有 10 余条河流注入胶州湾,其中大沽河最大,年径流量为 $6.61 \times 10^8 \text{ m}^3$,这些河流已成为青岛市工农业和生活废水重要的排污处.近年来,人为活动对胶州湾沉积环境产生了不可忽视的影响,而磷对这种影响的响应十分显著.

目前,对胶州湾沉积物中生源要素的研究报道不多^[8,9],而对沉积物中磷的形态研究则更少.本文对胶州湾湾内、湾口和湾外的 3 个柱状样中各种形态的磷的含量及其分布特征,并结合²¹⁰Pb测年进行了研究,探讨了胶州湾现代沉积过程中,沉积时间序列上各种形态磷的地球化学特征、控制因素和环境意义.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

于 2003-09-06 乘“金星二号”科考船用重力活塞式取样器在胶州湾湾内、湾口和湾外采集沉积物柱状样,取样站位如图 1 所示.取得的样品立即以 2cm 的间隔分样,并测定其 pH, Eh 和 Es. 样品立即密封冷冻,带回实验室待测.

1.2 分析测定方法

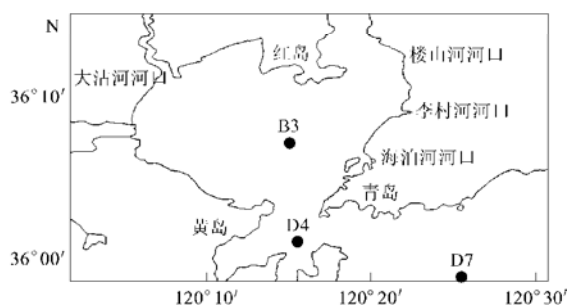


图 1 取样站位

Fig. 1 Geography of the study area and sampling sites

采集的沉积物样品用 Ruttenberg^[5,6]、Jensen^[7]和 Nguyen^[10]等的分级浸取程序进行分析测定,并对方法进行了部分改进.分别以 1.0 mol/L NaCl (pH = 8), 0.5 mol/L NH_4F , 0.1 mol/L NaOH + 0.05 mol/L Na_2CO_3 溶液, CDB 溶液 (pH = 7.6), 1.0 mol/L NaAc-HAc (pH = 4) 和 1.0 mol/L HCl 溶液为浸取液,将沉积物中无机磷分为可交换态磷(Ex-P),铝结合态磷(Al-P),铁结合态磷(Fe-P),闭蓄态磷(Oc-P),自生钙磷(ACa-P)和碎屑态磷(Det-P).

总磷的测定:称取 0.1g 左右的干沉积物,用 50g/L $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液为氧化剂,在 124 °C 的温度下在高压灭菌锅里灭菌 1h,冷却离心,取上层清液用磷钼蓝比色法测定磷酸盐含量.总磷与无机磷之差即为有机磷的含量.

沉积物中总有机碳采用的是容量法,具体的测定方法见文献[9].

本文采用²¹⁰Pb测年法测定沉积物的年龄,利用浸取法对样品进行化学处理,用²⁰⁸Po 作为示踪剂, BH1124 型 α 多道能谱仪测定²¹⁰Pb 活度,从而来计算平均沉积速率和每一层的沉积速率.

2 结果与讨论

2.1 沉积物中磷形态的垂直分布特征及控制因素

胶州湾沉积物各形态磷的垂直分布见图 2, 以下的讨论均基于图 2 和有关地球化学环境的有关数据.

2.1.1 总磷和有机磷

胶州湾沉积物中 3 个岩芯的总磷浓度分别为 0.197 ~ 0.312 mg/g (D4), 0.247 ~ 0.408 mg/g (D7), 0.167 ~ 0.309 mg/g (B3). 受多种因素的共同作用,总磷的垂直分布在湾内和湾外都比较复杂,随深度的增加而略有减小,但变化幅度不太大(图 2). D7 岩芯的总磷含量在 10cm 以上变化复杂,在 10cm 以下变化不大. B3 和 D4 岩芯中总磷的垂向分布特征大致类似,都随着深度的增加而略有减小.总的来说,总磷在 3 个站位的表层 0~2cm 处浓度都有所下降,该层沉积物所代表的年代是上世纪末和本世纪初,说明在这段时间内,由于各项治污和管理措施的加强,胶州湾的环境状况已经有较大的改观.

有机磷主要来源于陆源输入和食物链等生物过程,其含量大小会直接影响初级生产力的溶解性磷的可利用水平.有机磷可以用来粗略估计有机质的生成和降解,是一种优于总磷的可指示富营养化程度的指标^[11].对胶州湾沉积物来说,有机磷只占较小的比例,含量分别为 0.009 8 ~ 0.155 mg/g (D4),

0.009 ~ 0.171 mg/g (D7), 0.012 ~ 0.180 mg/g (B3). D4 和 B3 岩芯有机磷的含量波动较大, 但总的趋势是随着深度的增加而增加, D7 岩芯的垂向分布趋势则正好相反. 造成湾内湾外不同分布趋势的

原因可能是总磷受多种因素共同作用的结果. 在 3 个岩芯的表层, 有机磷的浓度都突然降低, 可能是由于表层沉积物基本上处于富氧的沉积环境中, 有机磷强烈的矿化作用造成的.

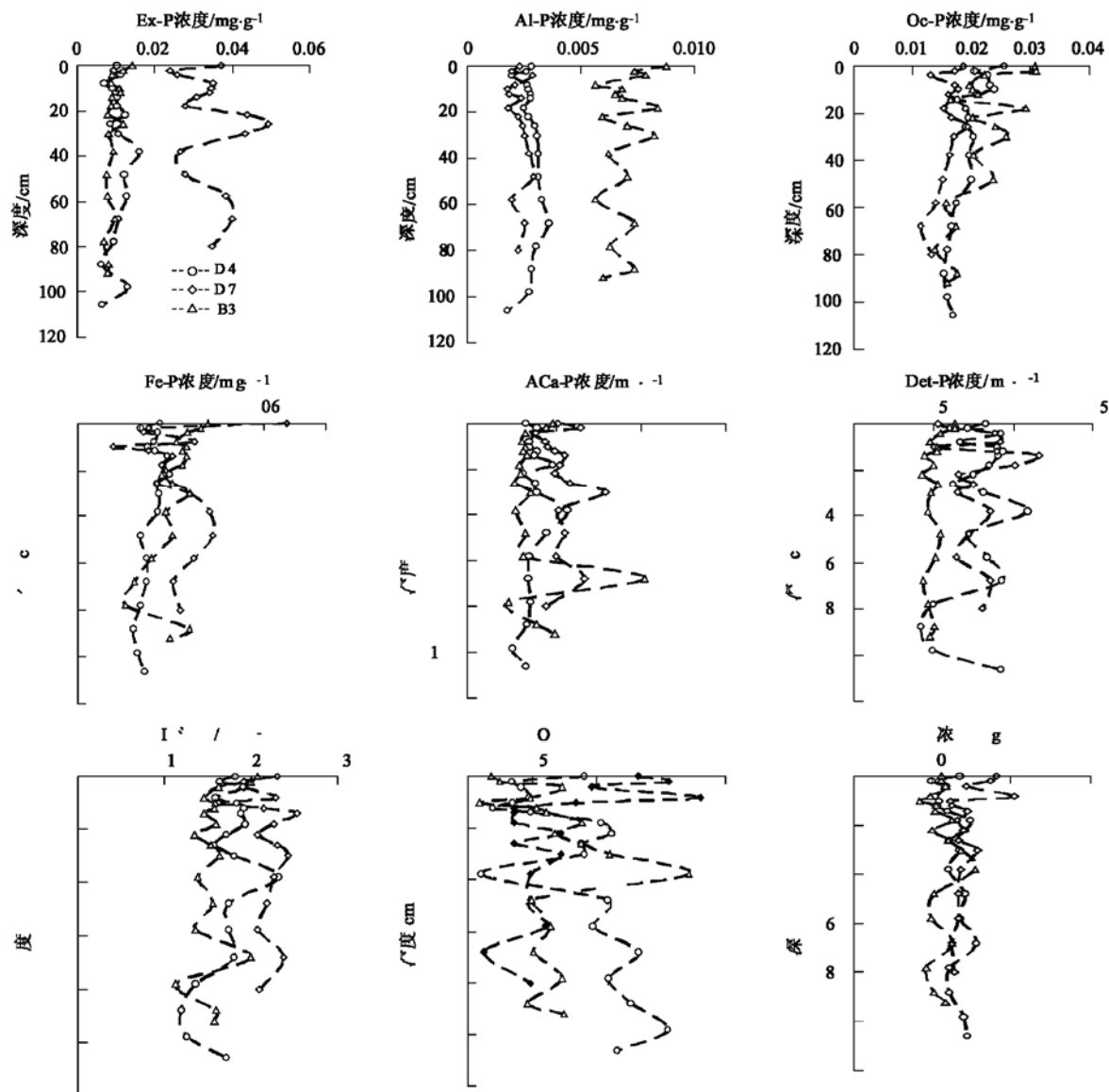


图 2 胶州湾沉积物中不同形态磷的垂向分布

Fig. 2 Vertical distributions of different forms of phosphorus in Jiaozhou Bay sediments

与世界其它河口、海湾沉积物相比(表 1), 胶州湾沉积物的总磷和有机磷处于一个相对较低的水平上, 这除了说明磷的含量受多种因素的影响外, 同时也说明了胶州湾的富营养化的程度较世界上某些海域轻.

影响沉积物中磷的含量及分布的因素很多, 如沉积物的粒度、沉积物的组成、温度、盐度等. 例如有机磷与 pH 呈正相关 ($r = 0.537$, $n = 19$, $p <$

0.05), 说明 pH 越高, 越有利于有机磷沉降到沉积物中. 但有机磷与各种形态的无机磷呈负相关(如表 2 所示), 说明有机磷和无机磷的循环机制不同, 有着相反的垂向分布模式.

元素的比值可以用来指示沉积物的来源和成岩变化, 有机碳与有机磷的原子之比 (OC/OP) 常用来指示沉积物中有机质的来源(如图 3 所示). 一般来说, 海洋浮游植物的有机 C/P 原子比为 106, 被称

表 1 胶州湾与世界其它河口和海湾沉积物中磷的浓度比较

Table 1 Comparisons concentrations of phosphorus in the sediment of some coast and Jiaozhou Bay

研究区域	TP/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	OP/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	参考文献
胶州湾湾内	0.197~0.312	0.0098~0.155	本文
胶州湾湾口	0.167~0.309	0.009~0.171	本文
胶州湾湾外	0.247~0.408	0.012~0.180	本文
东海西南部	0.4~1.1	0.1~0.3	Cha ^[12]
Seine 湾	0.16~0.65	0.002~0.25	Andrieux ^[13]
Loire 河口	0.52~1.37	0.23~0.73	Andrieux ^[14]
Gironde 河口	0.13~0.79	0.05~0.32	Andrieux ^[14]
Pomeranian 湾	0.08~0.75	—	Frankowski ^[15]
Puck 湾湾内	0.23~1.09	—	Graca ^[16]
Puck 湾湾外	0.76~2.24	—	Graca ^[16]
Baltic 中部	0.93~1.08	—	Carman ^[17]
Aarhus 湾	0.93~1.55	0.155	Jensen ^[7]
渤海	0.31~0.62	0.02~0.2	Liu ^[18]
黄海	0.23~0.56	0.01~0.16	Liu ^[18]

为 Redfield 比值^[19]. 沉积物中的该值低于 Redfield 比值说明相对于有机碳来说, 沉积物中有更多的反

应性磷, 并且对有机磷的保存较好. 高于 Redfield 比值则说明沉积物中的有机质主要是来自于物源输入.

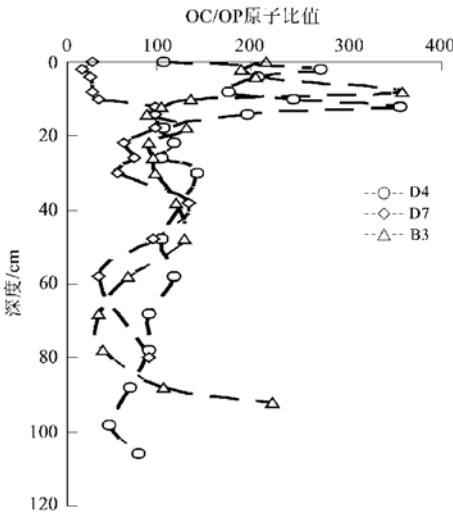


图 3 胶州湾沉积物中 OC/OP 原子比值

Fig. 3 OC/OP atomic ratios in Jiaozhou Bay sediments

表 2 磷与不同环境参数的相关系数($p < 0.05$)

Table 2 Correlation coefficients between phosphorus and environmental factors ($p < 0.05$)

	pH	Eh	Es	ϕ	Ex-P	Al-P	Fe-P	OC-P	ACar-P	Det-P	TIP	OP
Eh	-0.388	1										
Es	-0.598	0.584	1									
ϕ	0.036	-0.316	-0.058	1								
Ex-P	0.198	0.006	-0.251	-0.14	1							
Al-P	-0.274	0.509	0.371	0.002	0.385	1						
Fe-P	-0.384	0.428	0.426	-0.218	0.005	-0.097	1					
OC-P	-0.497	0.649	0.592	-0.293	0.274	-0.211	0.406	1				
ACar-P	-0.038	0.059	-0.27	0.085	0.384	0.129	0.284	0.149	1			
Det-P	-0.415	-0.092	0.029	-0.121	0.371	-0.075	0.530	0.367	0.493	1		
TIP	-0.432	0.166	0.092	-0.163	0.437	-0.043	0.646	0.600	0.647	0.922	1	
OP	0.537	-0.266	-0.415	-0.171	-0.112	0.159	-0.362	-0.591	-0.513	-0.549	-0.679	1
TP	0.323	-0.205	-0.478	-0.387	0.259	0.176	0.117	-0.240	-0.089	0.122	0.019	0.721

胶州湾 3 个柱状样的有机 C/P 比值都相对较高, 其中 D4 在 45~355, D7 在 17~129 之间, 而 B3 站位在 34~357 之间, 各层的该值大都大于 Redfield 比值, 并且从下到上 OC/OP 值逐渐增大, 说明胶州湾沉积物中的有机质主要来源于陆源输入, 并且近年来这种趋势越加明显. 由于 B3 和 D4 站分别位于湾内和湾口, 受人为活动的影响较大, 反映了近年来陆源输入对胶州湾沉积环境的影响, 如 B3 站位, 对应于青岛工农业的迅猛发展的 1994 年, 其沉积物中 OC/OP 值高达 357, 而随着治污措施的加强, 到 2001 年其 OC/OP 值已降至 202. 同样地, D4 站位在上世纪 90 年代, 其 OC/OP 值也从 173 升至 202. 3 个岩芯的平均 OC/OP 值大小顺序为 D4>B3>D7,

这可以从 2 方面得到解释: 一方面, 胶州湾湾内 (B3) 有近 10 余条河流入海, 由此带来了丰富的陆源输入, 湾口 (D4) 区域面积较小, 且有辛安河将青岛地区的工农业废水排入其中, 另外, 来往于湾口附近港口的大量船只也可能带入较多的有机质, 因而造成湾口 OC/TN 值比湾内的 B3 站的该值大, 而湾口 (D7) 的陆源输入就相对低于湾内, 所以有机质的含量就没有湾内那样丰富; 另一方面, 根据 Ingall^[20] 的研究, 沉积速率越高, 其 OC/OP 值就越大. 胶州湾湾内和湾口的平均沉积速率高于湾外, 所以湾内具有比较高的 OC/OP 值.

2.1.2 无机磷(IP)

无机磷是胶州湾沉积物中磷的主要赋存形态,

分别占总磷的 44.83% ~ 95.54% (D4), 55.09% ~ 95.20% (D7) 和 44.57% ~ 94.41% (B3). 3 个柱状样无机磷的垂向分布特征大致类似,即在表层随着深度的增加,无机磷的浓度减小.这与 Krom^[21]的研究结果类似,Krom 将其解释为在受生物扰动的表层沉积物中,由于溶解氧的消耗殆尽,致使 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 而释放到水体中,因此沉积物中 IP 随着深度的增加而减小.在次表层以下,沉积物中 IP 受多种因素的影响而出现较大的波动,但大致的趋势依然与表层的分布趋势一致.不同形态的 IP 含量在 3 个岩芯的大小顺序相同,即:碎屑态磷(Det-P) > 自生钙磷(ACaP) > 铁磷(FeP) > 闭蓄态磷(OC-P) > 可交换态(Ex-P) > 铝磷(AlP).

(1) 可交换态磷(Ex-P) 由于在一般沉积物中浓度较低,可交换态磷常被忽略不计.胶州湾 3 个柱状样的可交换态磷含量分别为 0.006 ~ 0.016 mg/g (D4), 0.024 ~ 0.049 mg/g (D7) 和 0.007 ~ 0.014 mg/g (B3),分别占总磷的 2.20% ~ 6.62% (D4), 6.85% ~ 18.50% (D7) 和 2.94% ~ 6.53% (B3).其最高值和最低值出现的沉积层没有什么明显的特征,以 B3 为例,其最高值在表层,所代表的年代是 2003 年左右的沉积情况,而最低值出现在深度较深的 78cm 处.但对于 D4 和 D7 站位来说,这种趋势并不明显,其最高值大都出现在中层沉积物,最低值则在较深的沉积层.总的来说,可交换态磷的含量从湾外到湾口,湾内逐渐减小,即: D7 > D4 > B3,并且其垂向变化较为复杂,D7 岩芯的变化波动较大,而 B3 和 D4 岩芯的变化相对平缓.

可交换态磷(Ex-P) 主要是吸附在沉积物表面的粘土矿物颗粒和氧化物,氢氧化物等,受沉积氧化还原环境的影响较大,沉积物的物理化学特征如温度、pH、水动力条件、生物扰动等因素都会影响可交换态磷的吸附和释放,最终影响到水体中营养盐的结构特征和含量变化.可交换态磷与其它环境因子的相关分析表明,Ex-P 与 pH 呈微弱的正相关($r = 0.198, n = 19, p < 0.05$) (如表 2 所示).另外,可交换态磷与沉积物的粒度有很大的关系,可能是因为较细的颗粒具有较大的比表面积,因而其吸附磷的可能性越大,Ex-P 的含量就会相应得变高.

(2) 铝结合态磷(AlP) 铝结合态磷(AlP) 是 6 种无机磷形态中含量最小的 1 种.3 个柱状样的铝磷浓度分别为 0.0018 ~ 0.0036 mg/g (D4), 0.0020 ~ 0.0030 mg/g (D7) 和 0.006 ~ 0.009 mg/g (B3),分别占总磷的 0.61% ~ 1.32% (D4), 0.51% ~

1.10% (D7) 和 2.01% ~ 4.07% (B3). AlP 的含量最高值大都出现在表层和次表层,反映了 2000 年左右胶州湾较高的 AlP 含量.除 D7 外,D4 和 B3 的最低值大都出现在沉积层的底部,对应于 19 世纪初和中叶 AlP 的沉积特征.总的来说,AlP 的浓度从湾内,湾口到湾外逐渐减小.除 B3 岩芯的垂向变化较大外,D4 和 D7 岩芯的变化幅度不大,变化范围不超过 0.001 mg/g.胶州湾湾内有近 10 条河流入海,携带了大量的工农业和生活污染物,因此污染程度一般是湾内大于湾口和湾外,所以可以用 AlP 来指示胶州湾的污染程度.

AlP 的相关分析表明,其与有机碳(OC) 呈较好的正相关($r = 0.395, n = 19, p < 0.05$) (如表 2 所示),说明 AlP 与有机质的吸附过程有关.而有机质由于受人为活动和陆源输入的影响较大,这进一步说 AlP 也可以作为沉积环境质量的一个判别标志,这在 AlP 的平面分布特点中也得以体现.以 B3 岩芯为例,虽然其垂向变化的幅度较大,但总的来说,其随着深度的增加,AlP 的含量逐渐减小.

(3) 铁结合态磷(FeP) 磷可以以不同形式与铁矿物结合,如蓝铁矿 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 粉红磷铁矿 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.铁的氧化物与磷有较为密切的关系,表层氧化层沉积物中铁的氧化物可视为上层水体中扩散的磷酸盐的一个“捕集器”.在研究区域内,3 个岩芯的 FeP 的浓度分别为 0.018 ~ 0.030 mg/g (D4), 0.012 ~ 0.067 mg/g (D7) 和 0.015 ~ 0.042 mg/g (B3),占总磷的百分比分别为 6.92% ~ 12.25% (D4), 4.70% ~ 18.66% (D7) 和 7.44% ~ 20.93% (B3). FeP 含量的最高值和最低值分布特征与 AlP 类似,即最高值一般都出现在表层和次表层,最低值除 D7 在 10cm 处外,其它 2 个站位都在沉积层的深层.从柱状样的平均浓度看,FeP 的浓度大小顺序为 B3(0.032 mg/g) > D7(0.031 mg/g) > D4(0.024 mg/g).和 AlP 类似,大致上污染程度越高的海域,FeP 的含量越高,所以 FeP 也可以作为环境污染情况的一个标志^[22].

从 FeP 的垂直分布特征来看,受早期成岩和底栖生物扰动的影响,其分布模式也非常复杂,尤其是 D7 岩芯,但总的趋势是随着深度的增加而减小.沉积物中的非晶形矿物随着深度的增加而逐渐变得有序,所以磷与铁氧化物,氢氧化物或水合氧化物等结合能力减弱,所以铁磷的浓度会随着深度增加而减小,这也从另一方面说明了胶州湾污染的状况,近年来由于较为得力的治污措施,污染状况有所减轻,但

仍较严重.

Fe-P 受物源、沉积物的粒度特征以及沉积环境的氧化还原特征的影响, 由于 Fe-P 与水体中的 Fe^{3+} (Fe^{2+}) 的含量密切相关, 受到水体中 Fe 的可溶性浓度的控制, 所以在静态水环境中, 铁的氧化还原特征就会影响磷的生物地球化学特征. 在还原条件下, Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} , 前者与磷酸盐的结合物是不溶的, 后者则是可溶的, 所以氧化条件下, Fe-P 趋向于沉降于沉积物中, 而在还原条件下则趋向于释放到水体中, 这也表现在 Fe-P 与 Eh 和 Es 的相关系数上, 分别是 $r = 0.428$ 和 $r = 0.523$ ($n = 19$, $p < 0.05$). 除此之外, pH 也是影响铁磷含量的一个重要因素 ($r = 0.384$, $n = 19$, $p < 0.05$), 当沉积物的 pH 增大时, 增强了水合氧化物和磷的竞争, 削弱了磷与水合铁氧化物之间的结合力, 使磷释放到水体中 (如表 2 所示). Fe-P 的含量还会受到盐度的影响^[23], 一般地, 盐度增加时, 水体中的 Fe^{2+} 的量迅速降低, 相应得便会削弱 Fe^{2+} 吸附磷的能力.

(4) 闭蓄态磷 (Oc-P) 闭蓄态磷 (Oc-P) 是指紧密包裹在 Fe_2O_3 胶膜内部的还原溶性磷酸铁和磷酸铝, 它的形成与土壤物理和化学风化的强度显著相关^[24], 地质意义明显, 并且很难释放和被生物利用. 胶州湾 3 个柱状样闭蓄态磷的含量分别为 $0.015 \sim 0.025 \text{ mg/g}$ (D4), $0.011 \sim 0.019 \text{ mg/g}$ (D7) 和 $0.014 \sim 0.031 \text{ mg/g}$ (B3), 占总磷的百分数分别为 $5.29\% \sim 11.17\%$ (D4), $4.19\% \sim 7.26\%$ (D7) 和 $6.53\% \sim 13.86\%$ (B3). 闭蓄态磷的含量大致是从湾内到湾外逐渐减小, 但其垂向分布特征不明显, 总的来说, 其随着深度的增加而减小, 并且最大值出现在表层和次表层沉积物中. 闭蓄态磷的这种分布特征, 也可以用来说明胶州湾污染的趋势, 所以闭蓄态磷也是胶州湾沉积环境污染状况的一个标志性因子. 李悦^[24]的研究也指出: 闭蓄态磷与 Fe-P 类似, 受到诸如 pH , Eh 和 Es 的影响较大, 闭蓄态磷与 Eh ($r = 0.649$, $n = 19$, $p < 0.05$) 和 Es ($r = 0.592$, $n = 19$, $p < 0.05$) 呈正相关, 而与 pH ($r = -0.497$, $n = 19$, $p < 0.05$) 和 OC ($r = -0.397$, $n = 19$, $p < 0.05$) 呈负相关 (如表 2), 由于闭蓄态磷和铝和铁的氧化物有关, 具体的影响机制与 Fe-P 和 Al-P 类似.

(5) 自生钙磷 (ACa-P) 和碎屑态磷 (Det-P) 钙结合态磷是沉积物中分布最广的一种磷的形态, 代表的是沉积物中磷的活性部分. 一般来说, 钙磷的分子式可表达为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, 其中 $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$,

$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$, 就是说一般的海相钙磷可以为: 羟磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、氟磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 或者氯磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 等^[25]. 一般来说, 沉积物中钙磷主要包括 2 部分: 自生钙磷和碎屑态磷. 自生钙磷主要是反应性磷, 来自与上层水体中生物颗粒的沉降和早期成岩作用所形成的氟磷灰石, 或者说是沉积物早期成岩过程中内生过程形成或生物成因的钙结合态磷 (包括生物残骸, 如鱼骨、藻类壳体等). 由于氟磷灰石只形成于 2cm 以下的沉积物, 所以海洋浮游生物是表层沉积物中磷的主要来源. 胶州湾沉积物中钙磷是无机磷的主要组成部分, 在所研究的 3 个岩芯中, D4 , D7 和 B3 的自生钙磷的浓度分别为 $0.025 \sim 0.058$, $0.039 \sim 0.079$ 和 $0.023 \sim 0.102 \text{ mg/g}$, 分别占总磷的百分比为 $9.09\% \sim 24.00\%$, $11.00\% \sim 27.03\%$ 和 $9.07\% \sim 41.05\%$. 其平均含量从湾内到湾口和湾外逐渐减小. 碎屑态磷主要来自于流域内风化侵蚀产物中磷灰石矿物晶屑, 胶州湾沉积物中碎屑态磷的浓度分别为: $0.042 \sim 0.109 \text{ mg/g}$ (D4), $0.051 \sim 0.116 \text{ mg/g}$ (D7) 和 $0.042 \sim 0.063 \text{ mg/g}$ (B3), 占总磷的百分数分别为 $20.39\% \sim 42.14\%$, $14.52\% \sim 40.28\%$ 和 $14.87\% \sim 30.96\%$, 碎屑态磷是所有无机磷形态中含量最高的. 2 种形态钙磷的分布特征较明显, 虽有波动, 但总的来说是随着深度的增加而增加, 说明胶州湾沉积物中的钙磷有被埋藏的趋势. 钙磷与早期成岩有关, 随着埋藏深度和年份的增加, 成岩作用逐渐形成自生钙磷灰石. 由于相对较高的溶度积常数, Ca-P 是沉积物中所有磷形态中较为惰性的一部分, 对上覆水体的影响较小. 虽然如此, 当外界条件如温度, pH 等环境因素变化时, 会影响到垂向分布特征. 相关研究证明, Ca-P 与无机磷 (IP) 有着较好的相关关系 ($r = 0.647$, $n = 19$, $p < 0.05$), 见表 2, 说明 Ca-P 是 IP 的主要组成部分, 并影响 IP 的垂直分布模式, 但其与总磷 (TP) 并不相关, 可以推断胶州湾沉积物中的 Ca-P 主要来自于生物碎屑.

一般来说, 沉积物间隙水中的钙和铁具有不同的反应活性. 当从淡水沉积物过渡到海洋沉积物时, 铁的反应活性降低, 而钙的反应活性加强. 因此, 淡水沉积物中 Fe-P 是其主要的存在形态, 而海相沉积物中主要是 Ca-P 占统治地位. 在胶州湾沉积物中, 无论是湾内还是湾口湾外, Ca-P 都是总磷 (TP) 主要的赋存形态, 说明胶州湾沉积物主要是海相的, 而 Fe-P 是除了 Ca-P 之外的 TP 的第 2 大组成部分, 并

且从湾外到湾口湾内,占 TP 的比例逐渐增大,说明从湾外到湾内,胶州湾沉积物接受陆源输入的淡水沉积物的比例逐渐增大,上述分析进一步说明了近年来陆源输入已经越来越成为胶州湾沉积物主要来源的事实.

2.2 胶州湾沉积物的沉积速率与磷的埋藏通量

2.2.1 胶州湾的沉积速率与沉积状况

对所取的岩芯进行了 ^{210}Pb 的分层测定,由绘图法确定 ^{210}Pb 过剩,绘制 ^{210}Pb 活度垂直分布图,利用最小二乘法计算平均沉积速率.计算公式如下:

$$D_R = \frac{H\lambda}{\ln \frac{I_0}{I_h}} \quad (1)$$

式(1)中, D_R 为平均沉积速率(cm/a), H 为深度(cm), λ 为 ^{210}Pb 的衰变常数(a^{-1}), I_0 为沉积岩芯表层的 ^{210}Pb 放射性活度(dpm/g), I_h 为深度为 H 处的 ^{210}Pb 放射性活度(dpm/g).

由于过剩的 ^{210}Pb 是总的 ^{210}Pb 减去沉积物中与 ^{226}Ra 平衡的 ^{210}Pb 而得,并且过剩的 ^{210}Pb 在沉积层中垂直分布也遵循衰变规律,借此可计算沉积物每1层的沉积速率.公式为:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{{}^{210}\text{Pb}^0}{{}^{210}\text{Pb}^1} \right], S = H/t \quad (2)$$

式(2)中 t 为沉积物的年龄(a); S 为沉积物每一层的沉积速率(cm/a); H 为沉积的深度(cm); λ 为 ^{210}Pb 的衰变常数(a^{-1}), $^{210}\text{Pb}^0$ 为上层过剩的 ^{210}Pb 的活度(dpm/g); $^{210}\text{Pb}^1$ 是下层过剩的 ^{210}Pb 活度(dpm/g).

根据给出的公式(1)和(2),分别对 B3、D4 和 D7 岩芯的平均沉积速率和每 1 层的沉积速率进行了计算.其中 B3 选取的深度为 0~ 69cm, D4 选取的深度为 0~ 79cm, D7 选取的深度为 0~ 37cm, B3 和 D4 岩芯的平均沉积速率相同,均为 0.64 cm/a , D7 的平均沉积速率为 0.45 cm/a , 3 个柱状样的沉积速率以及对应的年代如表 3 所示.

从表 3 中可以看出,虽然在某些站位和某些层,其沉积速率的变化趋势较复杂,但总的趋势是随着年代的增加,胶州湾的沉积速率呈明显的上升趋势.如 1984 年左右, B3 站位的沉积速率高达 1.17 cm/a ,而之前仅为 0.30 cm/a 左右,主要是由于 80、90 年代是环胶州湾地区工农业迅速发展的时期,各种治理和管理措施较差,城市供沙达 $1.6 \times 10^6 \text{ t/a}$,所以导致了该段时间胶州湾的沉积速率较大.这一特点在 D4 和 D7 岩芯的沉积速率也有体现, D4 和 D7 在该段时间的沉积速率分别为 2.52 cm/a 和 1.03 cm/a .在 D4 站位,不同沉积层的沉积速率明显的分为 2 段,在上世纪初,沉积速率的值都较大,可能是该段时间内沿岸入海的河流径流量的突然增大或其它因素造成的.气候变化和人类活动的影响,都可以引起输沙量的变化.如气候变化可以影响流域的植被覆盖情况和地表的风化侵蚀状况,进而造成输沙量的变化.流域人口不断增加,森林不断减少,耕地不断增多,致使水土流失逐渐严重,输沙量出现逐渐增加之势,从而使其沉积速率大大加快.

表 3 胶州湾沉积物的沉积速率及对应年代

Table 3 Sedimentation rates and corresponding years in Jiaozhou Bay sediments

B3 岩芯			D4 岩芯			D7 岩芯		
深度/cm	沉积速率/ $\text{cm} \cdot \text{a}^{-1}$	年份	深度/cm	沉积速率/ $\text{cm} \cdot \text{a}^{-1}$	年份	深度/cm	沉积速率/ $\text{cm} \cdot \text{a}^{-1}$	年份
5	1.60	2001	5	0.45	1994	5	1.03	1993
9	0.60	1994	9	2.52	1992	9	0.41	1983
13	0.60	1987	13	0.26	1977	11	0.36	1976
17	1.17	1984	17	0.26	1962	15	0.26	1960
23	0.31	1964	23	0.43	1948	21	0.26	1937
31	0.31	1938	31	0.43	1930	25	0.26	1922
39	0.30	1912	39	2.79	1927	31	0.08	1847
49	0.30	1879	49	2.79	1923	37	0.12	1797
69	0.20	1824	59	2.79	1920			
			69	4.39	1917			
			79	0.97	1907			

从以上的分析可以看出,近代以来,由于环胶州湾地区工农业的迅猛发展,沿岸输沙及倾倒垃圾已经成为胶州湾沉积物的主要来源,造成了沉积速率

有增加的趋势,但从 2000 年以来由于沿岸治理和管理措施的不断加强的,这种境况已经有所改善,沉积速率有所减小.

2.2.2 沉积物中磷的埋藏通量与控制因素

近海沉积物既是陆源磷迁移的最终归宿,也是海洋磷循环的起点.对沉积磷在海洋生态系统中循环的研究可以更好地了解磷的生物地球化学过程.沉积物中的磷释放和沉降过程受到诸如温度、海流、微生物的活性和氧化还原状态等许多因素的影响^[26],与沉积物埋藏是海洋中磷的最终归宿,磷从溶解态转化为颗粒态至转移到沉积物中至最终被埋藏是海洋磷永久的“汇”.因此,磷的循环最终会影响到初级生产力和碳循环,并且埋藏的部分在条件适宜的时候会释放到水体中,由此必须了解沉积物中有多少磷被埋藏及其影响埋藏通量的影响因素.

海洋沉积物中磷的埋藏通量主要由沉积物中磷的释放和保存来决定,磷的埋藏主要由以下几个环

境因素来决定,如沉积速率、沉积物的孔隙度、微生物的活性、生物扰动、底层水含氧量等^[27].总的来说,计算沉积物中磷的埋藏通量的公式可表达为:

$$BF = c_i S \rho_d = c_i S (1 - \phi) / [(1 - \phi) / \rho_s + \phi / \rho_w] \quad (3)$$

其中 BF 是沉积物中磷的埋藏通量 [$\mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$]; c_i 是沉积物中不同形态磷的浓度 ($\mu\text{mol}/\text{g}$); S 为沉积速率 (cm/a); ϕ 是沉积物的含水率 (%); ρ_s 是沉积物的密度 (g/cm^3),本文中都为 $2.56 \text{ g}/\text{cm}^3$; ρ_w 是水的密度 (g/cm^3),取 $1.027 \text{ g}/\text{cm}^3$. ρ_d 为干密度 (g/cm^3),可表达为:

$$\rho_d = (1 - \phi) / [(1 - \phi) / \rho_s + \phi / \rho_w]$$

表4列出的就是根据选取深度计算的沉积速率而得出的不同年代不同形态磷的埋藏通量.

表4 胶州湾沉积物中不同时期磷的埋藏通量/ $\mu\text{mol} \cdot (\text{a} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$

Table 4 Burial fluxes of phosphorus in different periods in Jiaozhou Bay sediments/ $\mu\text{mol} \cdot (\text{a} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$

站位	年代	Ex-P	Al-P	Fe-P	OC-P	ACa-P	Det-P	IP	OP	TP
B3	2000~ 2003	0.113	0.002	0.338	0.247	0.395	0.509	1.673	0.145	1.818
	1998~ 2000	0.193	0.167	0.757	0.474	0.723	1.163	3.477	1.569	5.046
	1992~ 1995	0.077	0.049	0.275	0.169	0.272	0.416	1.259	0.419	1.678
	1985~ 1989	0.098	0.057	0.296	0.183	0.277	0.456	1.367	0.464	1.831
	1972~ 1975	0.078	0.074	0.302	0.261	0.268	0.444	1.427	0.789	2.216
	1962~ 1966	0.045	0.034	0.157	0.116	0.178	0.244	0.773	0.388	1.161
	1910~ 1915	0.047	0.031	0.142	0.100	0.139	0.228	0.687	0.848	1.535
D4	2000~ 2003	0.039	0.011	0.083	0.084	0.164	0.291	0.670	0.137	0.808
	1990~ 1992	0.130	0.049	0.455	0.427	0.658	1.223	2.942	0.886	3.827
	1980~ 1982	0.092	0.027	0.230	0.243	0.359	0.909	1.860	0.349	2.209
	1970~ 1977	0.017	0.005	0.043	0.036	0.069	0.161	0.330	0.033	0.363
	1930~ 1935	0.038	0.011	0.096	0.074	0.145	0.295	0.658	0.328	0.986
	1905~ 1910	0.071	0.023	0.154	0.120	0.273	0.378	1.018	0.822	1.840
D7	1999~ 2003	0.130	0.008	0.236	0.065	0.181	0.184	0.805	0.462	1.267
	1992~ 1995	0.170	0.019	0.141	0.086	0.259	0.586	1.262	0.637	1.899
	1981~ 1984	0.105	0.006	0.113	0.052	0.135	0.276	0.688	0.543	1.231
	1974~ 1978	0.090	0.005	0.030	0.046	0.121	0.132	0.424	0.219	0.644
	1930~ 1940	0.050	0.003	0.049	0.027	0.096	0.181	0.406	0.065	0.471
	1914~ 1912	0.081	0.004	0.051	0.030	0.093	0.121	0.381	0.133	0.514

从某种意义上说,埋藏通量的变化可以反映一段历史时期内环境的变化特点和趋势.从表4可以看出,所研究的胶州湾3个柱状样磷的埋藏通量随不同的年代而呈明显且相似的分布特征.以B3站位为例,在上世纪初70年代以前,磷的埋藏通量大致在一个比较低的水平上,说明在这期间几乎没有什么大的环境改变.从80年代开始,由于沿岸工农业的迅猛发展,胶州湾海水的富营养化程度加重,使沉积物中磷的埋藏通量不断增大,这种影响在90年代中期至上世纪末期表现得尤为严重.在这期间沉

积物中磷的埋藏通量达到了近百年来最高值,反映了该段时间内胶州湾的环境污染状况.其中无机磷的埋藏通量在80年代初为 $1.367 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$,而到了90年代中末期激增到了 $3.477 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$,有机磷的埋藏通量从80年代初的 $0.464 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$ 在90年代中末期激增到 $1.569 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$,总磷的埋藏通量在这个时期也从 $1.831 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$ 增加到 $5.047 \mu\text{mol}/(\text{a} \cdot \text{cm}^2)$,而到了本世纪初,由于加大了沿岸治污措施,胶州湾的富营养化程度有所减轻,表现在这段时间内磷的

埋藏通量有了显著的降低,湾内 B3 站位的无机磷、有机磷以及总磷的埋藏通量已经分别降至 1.673、0.145 和 1.818 $\mu\text{mol}/(\text{a}\cdot\text{cm}^2)$,大致都恢复到了上世纪 80 年代的水平,其中有机磷的降幅是最大的,甚至是近百年来最低值.湾口的 D4 和湾外的 D7 磷的埋藏通量在这段时期变化趋势与 B3 类似,说明了近年来城市含磷生活污水、工农业废水以及农用含磷化肥农药的排放等已经得到了有效的遏制,胶州湾的整个生态环境有了较大的改善.

沉积环境的类型对沉积物中磷的埋藏和再循环都具有十分重要的作用^[28],沉积物的埋藏和沉降是不同环境因子共同作用的结果.沉积速率、沉积物的组成、溶解氧(DO)、pH、有机碳、沉积物的混合速度等均在此范围内.如表 5 列出的就是磷的埋藏通量和环境因子的相关系数,其中 S 为沉积速率.沉积速率是决定磷的埋藏通量最为重要的因子之一^[29],通过测定不同层的²¹⁰Pb的活度,计算了沉积物柱状样各层的沉积速率,给出沉积速率和磷的埋藏通量相关系数,证明沉积速率与不同形态磷的埋藏通量呈较好的正相关(如表 5 所示).相关分析还证明,不同形态的磷之间的埋藏通量也呈较好的正相关,说明各个形态磷的埋藏趋势大致是一致的.另外,不同形态的磷与 pH 呈微弱的相关,但 Al-P 、 Fe-P 、 Oc-P 3 种形态的无机磷与 Eh 和 Es 都呈负相关,说明氧化还原环境对这 3 种形态磷的埋藏都有影响.

表 5 磷的埋藏通量与环境因子的相关系数($n=28$, $p<0.05$)

Table 5 Correlation coefficients between phosphorus burial fluxes and environmental factors ($n=28$, $p<0.05$)

磷形态	pH	Eh	Es	OC	S
TP	0.428	-0.373	-0.505	0.731	0.74
OP	0.515	-0.290	-0.405	0.97	0.72
Ex-P	0.335	-0.182	-0.058	0.313	0.65
Al-P	0.370	-0.365	-0.342	0.501	0.76
Fe-P	0.031	-0.304	-0.393	0.355	0.55
Oc-P	-0.077	-0.327	-0.447	0.459	0.62
ACa-P	0.204	-0.187	-0.414	-0.053	0.51
De-P	-0.098	-0.284	-0.206	0.371	0.57

3 结论

(1) 用分级浸取法将胶州湾沉积物中的磷分为 7 种形态,即可交换态磷、铝结合态磷、铁结合态磷、闭蓄态磷、自生钙磷、碎屑态磷和有机磷.无机磷是胶州湾沉积物主要形态,其含量远大于有机磷.磷的垂直分布特征表明各形态磷的峰值和谷值出现的深度大体相近,说明它们在迁移转化过程中有着较为

密切的关系.有机碳(OC)、温度、pH 及氧化还原电位等是影响胶州湾沉积物中磷含量及埋藏通量重要的环境因子,其中 Al-P 、 Fe-P 、 Oc-P 3 种形态磷与污染程度有着较为密切的关系,可以作为沉积环境污染程度的指示因子.

(2) 根据沉积物磷的含量和埋藏通量的垂直分布特征,可将胶州湾的沉积环境演变分为 3 个阶段,1980 年以前、1980~2000 年及 2000 年以后,所以其在一定程度上可以说明一段时期内该地区的环境变化特点和趋势.OC/OP 原子比值的研究表明,从上世纪 80 年代到上世纪末,陆源输入仍是其沉积物的主要来源,沉积速率不断增大,但由于各种治污措施加强以及河水注入胶州湾强度的减少,2000 年以后沉积速率有所降低,胶州湾的沉积环境明显优化,其整体环境状况有了较大地改善.

参考文献:

- [1] Froelich P N, Bender M L, Luedtke N A, *et al.* The marine phosphorus cycle [J]. *Am. J. Sci.*, 1982, **282**: 474~511.
- [2] Delaney M L. Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1998, **12**: 563~572.
- [3] Song Jinming, Luo Yanxin, Lü Xiaoxia, *et al.* Forms of phosphorus and silicon in the natural grain size surface sediments of the southern Bohai Sea, China [J]. *J. Oceanol. Limnol.*, 2003, **21**(3): 286~292.
- [4] Nelson B W. Sedimentary phosphate method for estimating paleosalinities [J]. *Science*, 1967, **158**: 917~920.
- [5] Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, **37**: 1460~1482.
- [6] Ruttenberg K C, Berner R A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, **57**: 991~1007.
- [7] Jensen H, Thamdrup B. Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction [J]. *Hydrobiologia*, 1993, **253**: 47~59.
- [8] 李学刚,宋金明,李宁,等.胶州湾沉积物中氮与磷的来源及其生物地球化学特征[J]. *海洋与湖沼*, 2005, **36**(6): 82~91.
- [9] 李学刚,宋金明,袁华茂,等.胶州湾沉积物中高生源硅含量的发现-胶州湾浮游植物生长硅限制的证据[J]. *海洋与湖沼*, 2005, **36**(6): 92~99.
- [10] Nguyen L M. Phosphate incorporation and transformation in surface sediments of a sewage impacted wetland as influenced by sediment sites, sediment pH and added phosphate [J]. *Ecological Engineering*, 2000, **14**: 139~155.
- [11] Vaalgamaa S. The effect of urbanisation on Laajalahti Bay, Helsinki City, as reflected by sediment geochemistry [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **48**: 650~662.

- [12] Cha H J, Lee C B, Kim B S, *et al.* Early diagenetic redistribution and burial of phosphorus in the sediments of the southwestern East Sea (Japan Sea) [J]. *Marine Geology*, 2005, **216**: 127~ 143.
- [13] Andrieux F, Aminot A. A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France) [J]. *Continental Shelf Research*, 1997, **17**: 1229~ 1245.
- [14] Andrieux F, Aminot A. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2001, **52**: 617~ 629.
- [15] Frankowski L, Bolalek J, Szostek A. Phosphorus in bottom sediments of Pomeranian Bay (Southern Baltic Poland) [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, **54**: 1027~ 1038.
- [16] Graca B, Boldak J. Forms of phosphorus in sediments from the Gulf of Gdan'sk [J]. *Applied Geochemistry*, 1998, **13**: 319~ 327.
- [17] Carman R, Jonsson P. Distribution patterns of phosphorus in some surficial sediments of the Baltic Sea [J]. *Chemical Geology*, 1991, **90**: 91~ 106.
- [18] 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.
- [19] Redfield A C, Ketchum B H, Richard F A. The influence of organisms on the composition of sea water [A]. In: Hill M N (Eds), *The Sea* [M], Vol. 2. New York: Wiley, 1963, 26~ 87.
- [20] Ingall E D, Van Cappellen P. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1990, **54**: 373~ 386.
- [21] Krom M D, Berner R A. The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, **45**: 207~ 216.
- [22] Hisashi J. Fractionation of phosphorus and releasable traction in sediment mud of Osaka Bay [J]. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 1983, **49**(3): 447~ 454.
- [23] 岳维忠, 黄小平. 近海沉积物中氮磷的生物地球化学研究进展 [J]. *台湾海峡*, 2003, **22**(3): 407~ 414.
- [24] 李悦, 乌大年, 薛永先. 沉积物中不同形态磷提取方法的改进及其环境地球化学意义 [J]. *海洋环境科学*, 1998, **17**(1): 15~ 20.
- [25] Yen T F. *Environmental Chemistry, Chemical Principles for Environmental Processes* [M]. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1999.
- [26] Ganeshram R S, Pederson T F, Calvert S E, *et al.* Reduced nitrogen fixation in the glacial ocean inferred from changes in marine nitrogen and phosphorus inventories [J]. *Nature*, 2002, **415**: 156~ 159.
- [27] Schenau S J, Reichart G J, De Lange G J. Phosphorus burial as a function of paleoproductivity and redox conditions in Abrabian Sea sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, **69**(4): 919~ 931.
- [28] Filippelli G M. Controls on phosphorus concentration and accumulation in oceanic sediments [J]. *Mar. Geol.*, 1997, **139**: 231~ 240.
- [29] Lü X X, Song J M, Li X G, *et al.* Geochemical characteristics of nitrogen in the southern Yellow Sea surface sediments [J]. *Journal of Marine System*, 2005, **56**: 17~ 27.