

南海越南上升流区沉积物中溶解氧、锰和铁的垂直分布特征

许昆明¹, 邹文彬¹, 司靖宇^{1,2}

(1. 厦门大学环境科学研究中心, 福建 厦门 361005; 2. 合肥学院化学与材料工程系, 安徽 合肥 230022)

摘要: 2007年夏季航次对南海越南上升流区的三个站位进行现场采样, 利用微电极技术测定了沉积物间隙水中的溶解氧(DO 溶解氧分子)、锰(Mn^{2+})、铁(Fe^{2+})的浓度和氧化还原电位, 估算了 DO 的通量、消耗速率和有机碳的消耗速率。在沉积物间隙水中 DO 浓度随深度的增加而迅速降低, 渗透深度为 9—48mm。在沉积物深处还检测到 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 。采用元素分析仪测定了沉积物中总有机碳(TOC)含量和总氮(TN)含量, 三个站位沉积物中的 TOC 含量为 0.7%—1.03%, TN 含量为 0.052%—0.10%, C/N 为 10.5—16.0。从 C/N 可以看出, 该研究区域沉积物中的有机物有部分来源于陆源输入, 其中一个站位位于湄公河冲淡水区域, 其 C/N 最大。从氧化还原电位来看, 三个站位的沉积环境都属于还原性环境。此研究首次测量了南海越南上升流区沉积物的氧化还原化学成分, 对于认识该海区海底生物地球化学具有重要意义。

关键词: 沉积物; 铁; 锰; 有机碳; 溶解氧

中图分类号: P736.2 文献标识码: A 文章编号: 1009-5470(2010)05-0056-09

Vertical distributions of dissolved oxygen, manganese, and iron in the sediments from Vietnam upwelling zone of South China Sea

XU Kun-ming¹, ZOU Wen-bin¹, SI Jing-yu^{1,2}

(1. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Chemical and Materials Engineering, Hefei University, Hefei 230022, China)

Abstract: Sediments were sampled at three sites in the Vietnam upwelling zone of the South China Sea during a summer cruise in 2007. Microelectrodes were applied to measure the concentrations of dissolved oxygen molecules (DO), Mn^{2+} , Fe^{2+} , and redox potentials in the pore water of the sediments. The fluxes and consumption rates of DO and the consumption rates of total organic carbon (TOC) were estimated. It was found that DO concentration decreased with increasing depth in the sediments and that its penetration depths were between 9 to 48 mm. Mn^{2+} and Fe^{2+} were also detected in the sediments. TOC and total nitrogen (TN) were measured by an elemental analyzer. TOC values at the three sites were between 0.7%—1.03%, TN values were between 0.052%—0.10%, and C/N ratios were between 10.5—16.0. From the C/N ratios, it can be seen that the sediments in the region had terrestrial origins. The sampling site located at the freshwater plume of the Mekong River had maximum C/N ratios. The redox potentials indicated that all sediments belonged to reducing environments. This study measured the redox chemical species in sediments from the Vietnam upwelling zone of the South China Sea for the first time and provided vital clues to the biogeochemistry of the sediments in the region.

Key words: sediment; Fe; Mn; organic carbon; dissolved oxygen molecules

海水中的陆源碎屑、自生矿物、自生碎屑等颗粒通过不断沉降而进入沉积物, 不仅在沉降过程中会发生一系列变化, 而且还发生着沉积层后作用,

即早期成岩作用, 如有机物的降解、矿物组分的溶解和新矿物的生成等, 其结果导致某些元素组分的重新分布^[1]。对有机物来说, 成岩过程是沉积物中有

收稿日期: 2009-06-02; 修订日期: 2009-07-30。卢冰、马云开编辑

基金项目: 国家自然科学基金(40476035); 教育部留学回国基金(2004)

作者简介: 许昆明(1965—), 男, 福建省厦门市, 副教授, 博士, 研究方向: 海洋生物地球化学。E-mail: kunmingx@xmu.edu.cn

*致谢: 感谢 OCG(海洋碳循环)组的其他成员对本实验的支持和帮助, 特别是郭香会、陈君慧和张丽平的大力帮助。

机化合物的生物地球化学变化。在沉积物表层, 这种成岩过程使沉积物和间隙水的物理化学性质发生剧烈变化, 氧气的渗透深度往往控制着沉积物中的多种氧化还原反应, Di Tore 等^[2]认为氧气的渗透深度可以看作反硝化作用模型的临界参数。此外, 氧气的渗透深度还强烈地影响着一些金属及其氧化物的命运。例如, Mn 和 Fe, 在氧气渗透深度之上是以高价态 MnO_2 和 FeOOH 存在于固相中, 而在渗透深度以下, 则是以溶解态 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 存在^[3]。沉积物间隙水中的 DO(溶解氧分子)、Fe 和 Mn 是构成沉积物氧化还原体系的重要元素, 加之 DO、Fe 和 Mn 的氧化还原行为典型, 在沉积物中成岩反应明显。近年来, Fe、Mn 及伴生元素在海水和沉积物中的行为已引起人们的关注。因此研究沉积物的成岩过程, 揭示元素的生物地球化学循环有重要意义^[4]。

1 样品的采集与分析

1.1 样品的采集与保存

图 1 是本实验的采样站位, 它位于南海越南上升流区。具体站点是, 2Y90 站的经度为 $110^{\circ}00'04''\text{E}$, 纬度为 $12^{\circ}59'52''\text{N}$, 水深是 1990m; Y10 站的经度为 $110^{\circ}00'03''\text{E}$, 纬度为 $12^{\circ}00'06''\text{N}$, 水深是 1947m; Y20 站的经度为 $110^{\circ}02'33''\text{E}$, 纬度为 $11^{\circ}29'41''\text{N}$, 水深是 1018m。用箱式采泥器取沉积物, 沉积物大多为灰色软泥, 选表层泥样完好的沉积物, 立即取直径为 5cm 的柱状样, 每个站位取 3 个平行样, 其中一个在现场利用金汞齐微电极测定沉积物间隙水中的 DO、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的浓度垂直分布; 一个在现场用于测定其氧化还原电位; 另一个则以每层 10mm 切割分层装入密实袋, 在 -20°C 条件下冷冻保存, 最

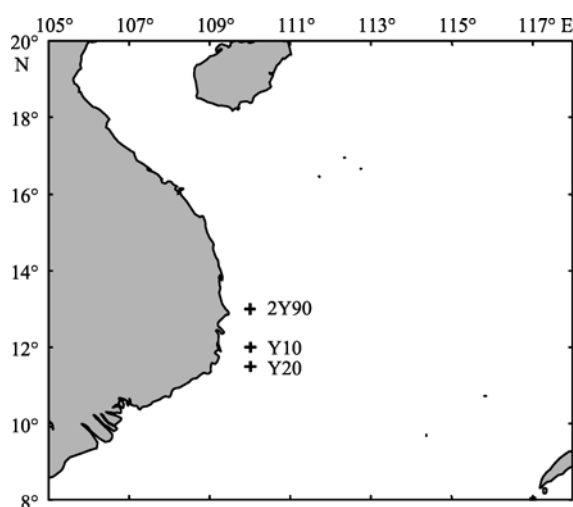


图 1 采样站位图

Fig. 1 Map of sampling sites

后带回实验室用于测定沉积物中的 TOC 和 TN。海水深度、盐度以及温度用 CTD(Conductivity - Temperature-Depth 911)测定; 不同深度海水中的 DO 含量在现场用 Winkler 碘量法测定。

1.2 沉积物间隙水中 DO 、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度垂直分布的测定

为了避免沉积物中的氧化还原成分发生改变, 沉积物中 DO、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的测定, 在船上实验室就立即进行^[5]。虽然测量时沉积物上覆水会受到大气的影 响, 但是沉积物在上覆水之下在短时间内所受到的影响可以忽略。对于沉积物上覆水的溶解氧我们采用的数值是水柱底层水的数值, 即通过采水器采水用 Winkler 碘量法测定的溶解氧浓度。由于测量时微电极直接插入沉积物深度位置不会造成氧气入侵, 所以测量 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和氧化还原电位时不受氧气的影响。整个测量过程由 $\mu\text{Autolab II}$ 恒电位恒电流仪(Metrohm China, Ltd.)完成, 以金汞齐电极为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂电极为对电极组成三电极体系^[5]。

测定前需准备好金汞齐电极, 其制作过程是: 首先, 截取 20cm 铝硅玻璃管(内径 3mm, 外径 4mm), 拉制成两根同样的毛细管。其次, 截取直径约 $100\mu\text{m}$ 的金丝 5cm 及直径为 0.5mm 的铜丝 10cm, 用导电银胶将其二者连接起来。最后, 将金丝端穿过毛细管的尖端用环氧树脂胶黏剂密封。铜线端作为引出端, 制成金微电极。用微研磨机按从粗到细顺序打磨金电极尖端, 使之露出光亮横截面。将金电极放在水中用超声波清洗 40s, 再依次用 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 和水清洗。将上述的金微电极放在 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 的电解液中, 在电势为 -0.10V (相对于饱和甘汞电极)的条件下电镀 5min, 直到电流达到 80nA 左右。这时在金丝上就镀上一层汞膜, 此时电极制作完毕, 然后再进行调试。

测定时, 沉积物柱状样被固定在自制的实验装置上, 固定在升降杆上的金汞微电极通过微调升降杆旋钮可以使金汞微电极以每次 0.3mm 距离下移。采用方波伏安法在 $-0.10 \sim -1.75\text{V}$ 的电势范围内扫描, 来进行沉积物间隙水中 DO、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的测量。电势的控制可以由恒电位恒电流仪配套的软件 GPES 来完成。

1.3 总有机碳和总氮含量的测定

海洋沉积物是大气二氧化碳的最终归宿之一, 当条件合适时, 沉积物中的碳又可被释放而重新进入水体乃至大气中, 因此, 研究海洋沉积物中的碳

是碳循环研究的重要一环^[6]。沉积物中的有机碳含量及其变化是研究海洋地球化学过程、海洋碳循环、海洋环境、全球变化的重要测量参数或内容之一,因此,如何对其进行准确的分析测定一直为许多海洋生物地球化学工作者所关注。于雯泉等^[7]通过对海洋沉积物有机碳分析方法中干燥预处理过程人为误差的研究,认为目前国际通用的有机碳测定方法中对沉积物进行热烘干的前处理步骤会造成较大的有机碳丢失,解决这一问题的有效方法是在样品预处理过程中应用冷冻真空干燥。因此,本实验过程中采用冷冻真空干燥。

1.3.1 实验室器皿处理

所有的试验器皿均用 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 浸泡 24h,并用 milli-Q 超纯水冲洗 3 次,然后放入烘箱在 60 条件下烘干。所有用到的所有金属制品均在使用前用丙酮擦洗并放置风干。

1.3.2 样品干燥

3 个沉积物样品均在干燥处理前置于 -20°C 下冷冻 24h^[8-9],随后取各沉积物样品放入冷冻真空干燥机(FD1 型,北京博医康试验仪器有限公司)中在 -44°C 和抽真空(真空度 5Pa)条件下冷冻干燥约 48h,直至水分完全冻干、样品质量不再随冷冻时间变化。冻干后的样品用玛瑙研钵研磨成粉末,过 100 目筛,再次冻干后放入玻璃瓶中保存于室温下的干燥器中。

1.3.3 样品无机碳酸盐的去除

将约 0.2g 的干燥样品放入事先称重过的玻璃瓶中,并进行称重,然后加入 2mL 的 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl ,放置 18h^[10],以确保样品中无机碳酸盐被彻底有效地酸化去除,使得样品中的碳全部为有机碳,加入的酸量足以酸化样品中无机碳酸盐。

1.3.4 酸化样品的干燥

将酸化后的样品放入冷冻干燥机在 -44°C 下抽真空(真空度 5Pa)处理 48h,随后对干燥后的样品进行称重,再将样品从小瓶中取出(粘在瓶壁上的样品也要刮出)研磨后放入干燥器中保存。

1.3.5 样品总有机碳和总氮测定

取约 10mg 经过无机碳酸盐酸化去除并干燥(冷冻干燥或烘干)后的样品放入锡纸包,然后应用 CHN 元素分析仪(PE2400 Series II, Perkin Elmer, 燃烧温度 920°C 下加 99.995% 的纯氧)测定沉积物样品的总有机碳和总氮含量。

1.3.6 质量校正

在沉积物总有机碳和总氮的检测过程中,由于酸的加入和碳酸盐的去除会导致样品质量发生变化,

所以必须对其进行质量校正。在本次试验中,采用文献方法进行质量校正^[11-12]。

$$\text{TOC(TN)} = \text{CHN}(W_r / W_i) \quad (1)$$

其中, TOC(TN)为样本的总有机碳(总氮)含量值; W_r 为酸化后的沉积物总干重; W_i 为酸化前的沉积物总干重; CHN 为元素分析仪所检测到的碳、氮含量值。

1.4 氧化还原电位(E_h)的测定

氧化还原电位是用来表征海洋沉积物氧化还原特性的最基本参数,由惰性电极铂电极相对于 Ag/AgCl 参比电极,在无外加电流的情况下测得的。

2 结果与讨论

2.1 海水中溶解氧、温度及盐度垂直分布

采样站点位于越南上升流区域,其水深均大于 1000m。水体表层 DO 浓度较高,约 $203\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。随着深度增加,水体中的 DO 浓度迅速降低,温度的变化趋势与 DO 类似,随着深度增加,水体温度也显著降低,但盐度随深度的变化不明显,表层稍微低一些。

图 2 是 2Y90 站位海水中 DO、温度及盐度垂直分布图。该站位水深为 1990m。表层 DO 的浓度 $202.9\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,随着深度增加,溶解氧迅速消耗,至 800m 左右时达到最低值 $82.0\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,随后又有所增大,至 1500m 处达到 $94.4\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 水体温度变化随深度增加而降低,由表层温度 29.04°C 降低至底层的 2.90°C ,变化明显;与溶解氧和温度变化不同,海水盐度随深度变化不明显,在 0—75m 范围内随深度增加,略有升高,由表层的 33.7‰ 增加至

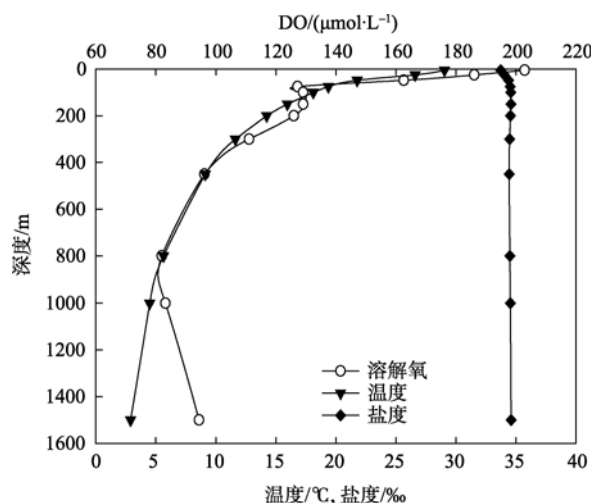


图 2 2Y90 站位海水溶解氧、温度及盐度垂直分布图

Fig. 2 Vertical profiles for salinity, temperature, and dissolved oxygen in seawater at Site 2Y90

75m处的34.5‰, 75 m以下, 盐度稳定在34.5‰左右。

图3是Y10站位海水中溶解氧、温度及盐度垂直分布图。该站位水深为1947m。与2Y90站位相似, 表层溶解氧的浓度 $203.5\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 随着深度增加, 溶解氧迅速降低, 至800m左右时达到最低值 $83.8\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 之后随深度略有所增大, 至1500m处达到 $95.6\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 水体温度变化随深度增加而降低, 由表层温度29.22降低至底层的2.86, 变化显著; 海水盐度随深度变化不明显, 趋势与2Y90站位相似。

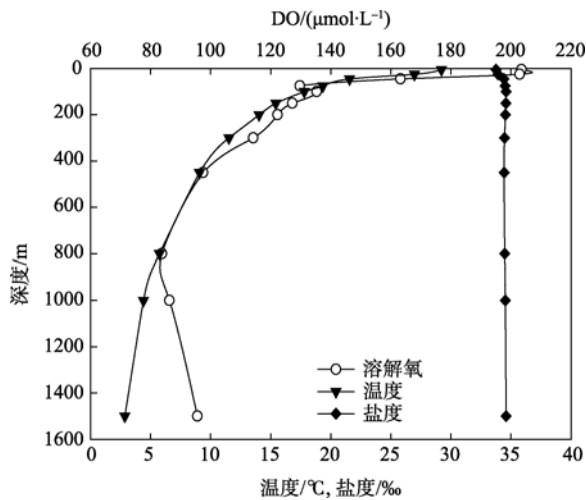


图3 Y10 站位海水溶解氧、温度及盐度垂直分布图
Fig. 3 Vertical profiles for salinity, temperature, and dissolved oxygen in seawater at Site Y10

图4是Y20站位海水中溶解氧、温度及盐度垂直分布图。该站位水深为1018m。表层溶解氧的浓度 $203.6\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 随着深度增加, 溶解氧迅速消耗降低, 至700m左右时达到最低值 $82.5\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 水体温度变化随深度增加而降低, 由表层温度28.35降低至底层的6.57, 变化明显; 溶解氧和温度变化趋势一致, 均随着深度增加而降低, 与2Y90和Y10站位相比较, 底层温度明显要高, 这是由于该站位的水深较浅, 太阳辐射的能量较多地传递至底层所致。海水盐度随深度的变化不明显, 趋势与2Y90和Y10站位相似。

2.2 沉积物间隙水中 DO 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 浓度垂直分布

海洋沉积物含有丰富的锰和铁, 在沉积物表层有氧化条件下, 它们通常以氧化物或氢氧化物的形式存在。在次表层, 随着有机物的氧化分解, DO 被消耗的速率大于其向下渗透的速率, 此时微生物依次

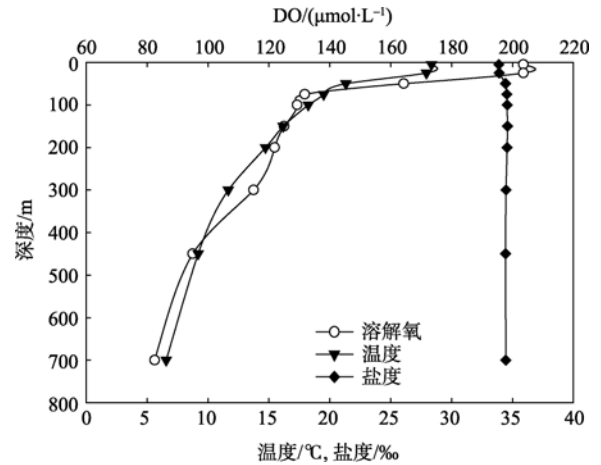


图4 Y20 站位海水溶解氧、温度及盐度垂直分布图
Fig. 4 Vertical profiles for salinity, temperature, and dissolved oxygen in seawater at Site Y20

转向利用 NO_3^- 、 MnO_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 SO_4^{2-} 进行无氧呼吸以获取能量^[13], 锰和铁氧化物或氢氧化物作为氧化有机物的电子受体被还原为 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 而溶解于间隙水中或吸附于颗粒物上。这种优先顺序的形成是因为微生物总是倾向于利用较高电位的电子受体来氧化有机物以获得相对高额的能量和效率^[14], 由此形成了 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度在沉积物中的垂直梯度分布, Mn^{2+} 出现在较浅处, 而 Fe^{2+} 位于较深处^[15]。本实验也有着类似的发现, 在沉积物间隙水中 DO 、 Mn^{2+} 及 Fe^{2+} 相继被检测出, 且 Fe^{2+} 出现在 DO 浓度为零的时候。

图5为用金汞齐微电极实测2Y90站位沉积物间隙水中 DO 、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度垂直分布图。该站位所采沉积物长度约为11cm, 实验结果表明在海水-

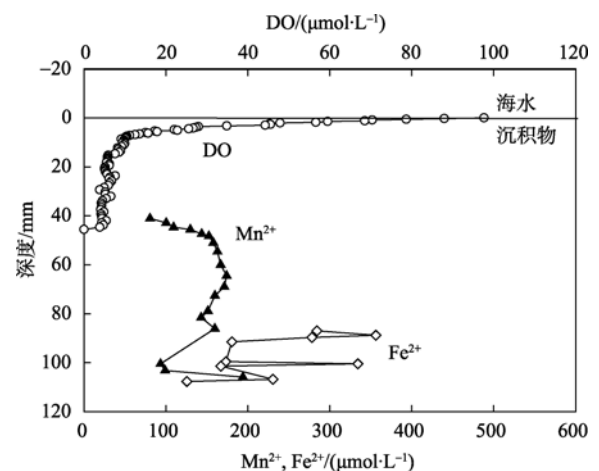


图5 2Y90 站沉积物间隙水中 DO 、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度垂直分布图

Fig. 5 Concentration profiles for DO , Mn^{2+} , and Fe^{2+} in sediment pore water at Site 2Y90

沉积物界面 DO 浓度变化剧烈, 从沉积物上覆水中其浓度约为 $94.0\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 直至消耗殆尽, 其渗透深度约为 43mm。

随着 DO 浓度逐渐降低, Mn^{2+} 被检测到, 且随深度增加, 逐渐出现峰值。该站位峰值出现在 68mm 左右处, 最大值为 $170\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 在约 90mm 处, Fe^{2+} 在氧气完全耗尽, 且继 Mn^{2+} 出现之后被检测到。

图 6 为用金汞齐微电极实测 Y10 站位沉积物间隙水中 DO、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度垂直分布图。该站位所采沉积物长度约为 5.5cm。在海水—沉积物界面 DO 浓度变化剧烈, 沉积物中 DO 消耗较快, 其渗透深度较浅约为 9mm。

DO 完全耗尽后, 金汞齐微电极在继续下移的一段距离内(9—13mm), 没有检测到其他离子, 在约 13mm 处检测到 Mn^{2+} , 随深度增加逐渐增大至出现峰值, 峰值出现在约 35mm 处, 对应峰值浓度为 $320\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 在约 30mm 处, Fe^{2+} 继 Mn^{2+} 出现之后被检测到。

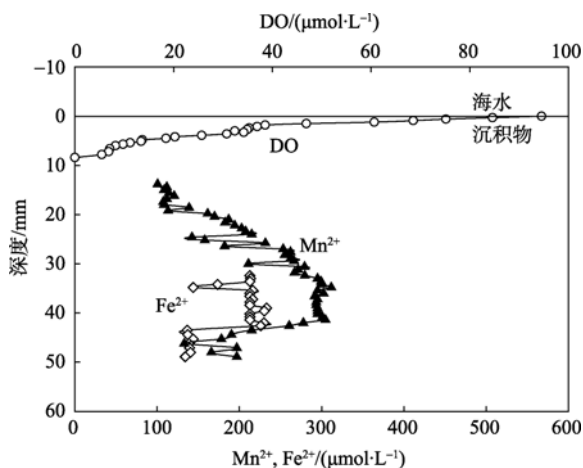


图 6 Y10 站沉积物间隙水中 DO、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度垂直分布图

Fig. 6 Grads of concentration profiles for DO, Mn^{2+} , and Fe^{2+} in sediment pore water at Site Y10

图 7 为用金汞齐微电极实测 Y20 站位沉积物间隙水中 DO、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度垂直分布图。该站位所采沉积物长度约为 10cm, 实验结果显示 DO 渗透深度约为 48mm。随着 DO 浓度逐渐降低, Mn^{2+} 被检测到, 且随深度增加而逐渐出现峰值, 该站位峰值出现在 58mm 左右处, 最大值为 $520\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 在约 49mm 处, Fe^{2+} 在 DO 完全耗尽, 且继 Mn^{2+} 出现之后被检测到, Fe^{2+} 浓度较 2Y90 和 Y10 要高, 这可能与该站位的 Fe^{2+} 的局部浓度较高有关, 另外该站位沉积物呈现明显的红褐色, 说明该站位 Fe 含量较高。

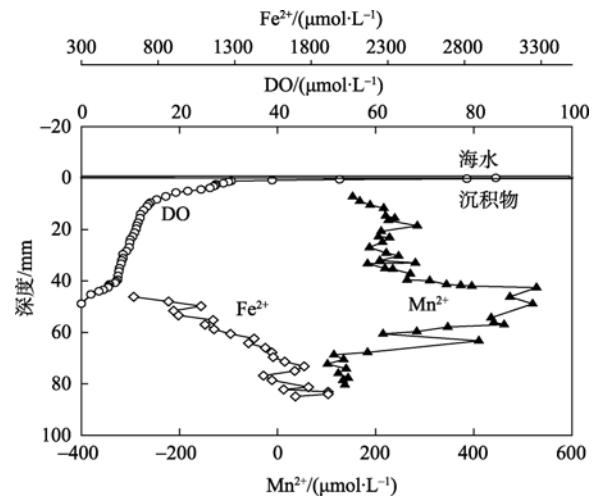


图 7 Y20 站沉积物间隙水中 DO、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度垂直分布图

Fig. 7 Grads of concentration profiles for DO, Mn^{2+} , and Fe^{2+} in sediment pore water at Site Y20

在沉积物中, DO 作为氧化有机质的电子受体首先优先被还原, 随着溶解氧的消耗, 2Y90 和 Y20 站在溶解氧浓度较低的情况下, Mn^{2+} 被检测到, 说明沉积物中有机质的分解, 正转变为由 MnO_2 作为主要的电子受体, 且在溶解氧浓度较低的情况下, Mn^{2+} 和 DO 能够并存。Cai 等^[16]在加利福尼亚边缘海也有类似的发现。而在 Y10 站, 没有出现 Mn^{2+} 和 DO 重叠的部分, Luther 等在沉积物测量中也有类似情况出现; 这可能与沉积物内硝酸盐的分布、有机质的含量或者生物扰动有关系^[17-18]。间隙水中 Mn^{2+} 呈峰形是由于早期成岩作用中, 高价锰充当有机质降解的主要氧化剂而从沉积物中被释放出来, 并向上覆水扩散迁移所致。 Fe^{2+} 的出现在氧气完全耗尽, 且继 Mn^{2+} 出现之后, 说明 MnO_2 和 Fe(III) 都是可以作为有机物分解的电子受体, 而 MnO_2 更优先。

2.3 海水-沉积物界面氧气的扩散通量及其消耗速率

表层沉积物早期成岩过程与沉积到海底的有机碳通量密切相关, 这些作用驱动有机碳的循环和埋葬, 从而影响沉积记录。由于氧气是自然界的最终氧化剂, 它在海水-沉积物界面的通量可以引申出有机碳的总体分解速率, 以及有机碳在沉积物中的滞留时间。金汞齐微电极能够测得的沉积物间隙水中的溶解氧的垂直分布, 这就为准确定量海水-沉积物界面有机碳通量和有机碳的总体分解速率提供了一种好方法。

通过海水-沉积物界面的 O_2 通量(F_{O_2})可以用 Fick 第一定律^[19]计算出来:

$$F_{O_2} = -\phi D_s \frac{d[O_2]}{dz} \quad (2)$$

其中, ϕ 为孔隙度; D_s 为溶解氧在沉积物中的扩散系数; z 代表深度位置。

$$D_s = \phi^2 D_0 \quad (3)$$

其中, D_0 为溶解氧在海水中的扩散系数。

$[O_2]$ 为在海水-沉积物界面测得的溶解氧浓度垂直分布可以用指数方程回归, 方程如下:

$$[O_2] = a_0 + a_1 e^{-a_2 z} \quad (4)$$

其中, a_1 、 a_2 、 a_0 均为常数, 将(3)和(4)代入(2), 可以推导出溶解氧在海水-沉积物界面的扩散通量, 即

$$F_{O_2} = a_1 a_2 \phi^3 D_0 e^{-a_2 z} \quad (5)$$

因此, 海水-沉积物界面溶解氧的消耗速率可以表示为

$$R_{O_2} = -\frac{dF_{O_2}}{dz} = -\frac{d(a_1 a_2 \phi^3 D_0 e^{-a_2 z})}{dz} \quad (6)$$

即某一深度位置溶解氧的消耗速率可以表示为

$$R_{O_2} = a_1 a_2 \phi^3 D_0 e^{-a_2 z} \quad (7)$$

如表 1 所示, 2Y90、Y10 和 Y20 站海水-沉积物界面溶解氧的通量分别为 $2.8 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $3.1 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $3.6 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 平均值为 $3.2 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$; 溶解氧的消耗速率分别为 $0.35 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$ 、 $0.43 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $0.77 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$, 平均值为 $0.52 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$ 。可见三个站位, 海水-沉积物界面溶解氧的通量变化不大。Sauter 等^[20]通过测量北大西洋北部沉积物中溶解氧的垂直分布, 得出该区域海水-沉积物界面溶解氧通量为 $0.10 \sim 0.44 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。Cai 等^[16]的研究表明, 在加利福尼亚边缘海的溶解氧消耗速率为 $0.03 \sim 0.075 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$ 。本文的研究结果均要高于 Sauter 及 Cai 的研究结果, 这可能是由于各个海域的海水深度、沉积条件不同等因素引起的。

表 1 DO 的渗透深度及其在海水-沉积物界面的扩散通量和消耗速率

Tab. 1 O_2 penetration depth, flux, consumption rate, and organic consumption rate at the sediment/seawater interface

站位	DO 渗透深度/mm	$F_{O_2}/(\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	$R_{O_2}/(\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{a}^{-1})$	$R_{\text{corg}}/(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{a}^{-1})$
2Y90	43	2.8	0.35	3.24
Y10	9	3.1	0.43	3.96
Y20	48	3.6	0.77	7.08

2.4 沉积物中总有机碳和总氮

2.4.1 TOC、TN 含量垂直分布

2Y90、Y10 和 Y20 三个站位沉积物中 TOC 含量基本上随着沉积深度增加, 其含量递减。这种变化趋势反映了沉积物中有机物的分解作用。但是, 三个站位沉积物中 TOC 含量及垂直分布变化又存在着不同。从图 8 中可以看到, 2Y90 站沉积物中 TOC 含量比 Y10 站沉积物中的要高, 但是比 Y20 站要低。2Y90 站 TOC 平均含量为 0.90%, 变化范围为 0.83%—0.95%; TN 的平均含量为 0.10%。Y20 站 TOC 平均含量为 1.03%, 变化范围为 0.93%—1.10%; TN 的平均含量也为 0.10%。而 Y10 站位 OC 平均含量仅 0.70%, 变化范围为 0.58%—0.79%; TN 的平均含量也仅为 0.052%。高学鲁等^[6]在南海群岛西部海域所测站位的 TOC 含量平均值为 1.01%—1.41%; TN 的平均含量为 0.131%—0.207%, C/N 为 6.84—7.79, 其 TOC 和 TN 含量与本文所得的值相近。但周伟华等^[4]分别在 1997 年冬季和 1999 年夏季在南沙群岛海域 23 个站位的表层沉积物中所测得的 TOC 含量平均值为 6.97%和

7.86%, 这要比本文所得到的 TOC 含量的值高得多。

2Y90 和 Y20 站沉积物中 TOC 含量在沉积垂直分布(图 8)上, 随沉积深度的增加而仅仅在很小的范围内波动。其含量在表层沉积物 3cm 处便基本保持不变, 表明 2Y90 和 Y20 站沉积物中有机碳的降解反应在表层 0—3cm 很活跃。Y10 站沉积物中有机质含量较 2Y90 和 Y20 站低得多, 可能是与该站位沉积物采集过程中表层沉积物受冲刷有关。

2.4.2 沉积物有机质中的碳氮比值

沉积物中有机质的来源分为内源输入和外源输入两种。内源有机质主要是水体生产力本身产生的动植物残体、浮游生物及微生物等的沉积而得, 外源输入主要是通过外界水源补给过程中携带进来的颗粒态和溶解态有机质。C/N 原子比值已经被广泛应用于区分沉积物有机质来源藻类还是来源于陆地植物^[21-24]。这个示踪的应用是建立在不同的有机质类型有不同的 C/N 比的基础上的, C/N 比值是蛋白质含量的指示剂, 而蛋白质是生物体中最重要的含氮成分, 蛋白质与碳水化合物和脂肪一起构成了生

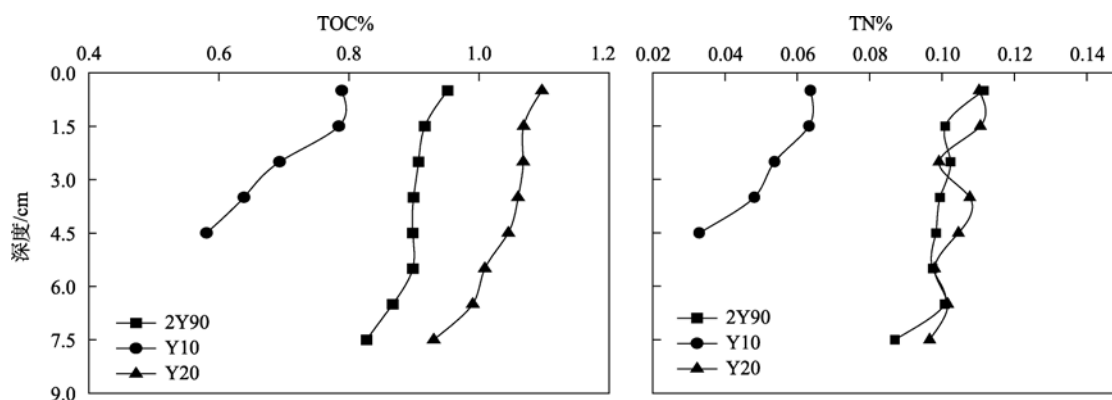


图8 沉积物中总有机碳和总氮含量垂直分布图

Fig. 8 Concentration of total organic carbon and total nitrogen in sediment vertical distributing profiles

物体中有机质最主要的部分。动物一般比植物含有更多的蛋白质, 海洋藻类比陆地高等植物多。Bordovsky^[25]认为 C/N 比值小于 8 的是典型的海洋物质; Prahl 等^[26]给出了比值大于 12, 代表沉积物陆源有机质的值; 高等植物一般拥有很高的 C/N 比值, 可以高达 50 以上。

2Y90、Y20 和 Y10 站沉积物有机质的 C/N 原子比平均值分别为 10.5、11.7 和 16.0, 表明 2Y90 和 Y20 两个站沉积物中有机质是外源和内源有机质的混合物; Y10 站沉积物是外源有机质。从图 9 可以看到, 2Y90 和 Y20 站有机质中 C/N 比值比 Y10 站的小, 尤其是 2Y90 站的 C/N 比值(平均约 11)准近浮游植物的 C/N 比值。这一现象表明, 2Y90 站表层沉积物中有相当数量的有机质来源于浮游植物。而 Y10 站有机质 C/N 比值平均为 16.0, 相对于 2Y90 和 Y20 站来说, 其有机质来源更倾向于陆源输入。Tang^[27]等人在该区域的研究表明, 1999 年叶绿素的卫星遥感图显示在夏季(7—9 月)湄公河冲淡水仍会强烈影响到 110°E, 12°N 的地方, 这与 Y10 站(110°0'3"E, 12°0'3"N)所在的位置相吻合。

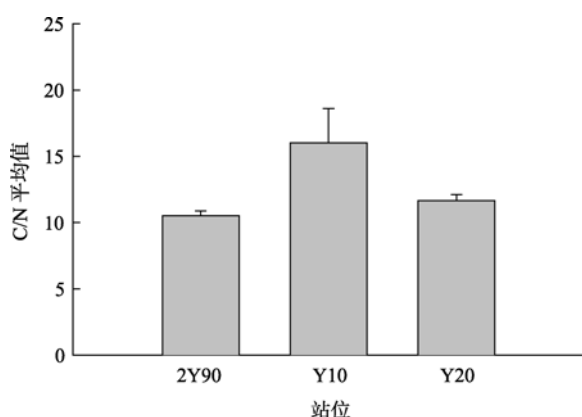


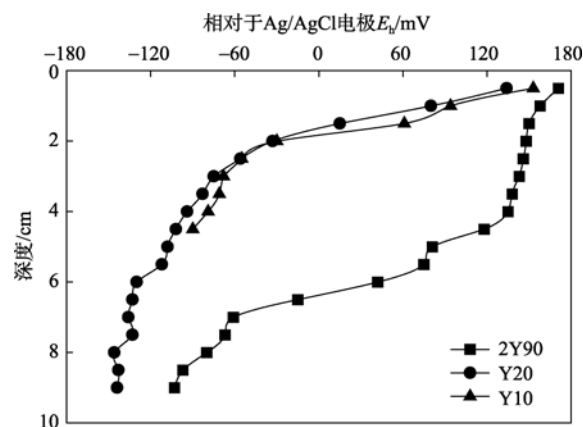
图9 C/N 平均值柱状图

Fig.9 Diagram of mean C/N value

2.4.3 E_h 与沉积物中 TOC 含量的关系

沉积物中的有机碳是沉积物变质作用的能量来源, 和 E_h 密切相关。沉积物中的有机质(有机碳)的存在为还原细菌提供了必要的生存条件, 使硫、铁、锰的高价化合物在还原细菌作用下被有机质还原成为可能。一般沉积物中有机碳的含量越高, 则含还原细菌的数量越大, 有机质还原得到的低价铁、锰、硫等的量越大, 其沉积物的氧化还原电位越低, 沉积物的还原性越强, 这已被大量的事实证明。一般情况是表层沉积物中 E_h 较高, 所含有有机碳含量也较高, 这是由于表层沉积物中有机质未能来得及矿化(或还原), 也就不能提供给氧化态物质以还原的能量, 使 E_h 表现为高值, 沉积物表现为氧化的特性, 当然这和生物、物理扰动因素有关。在一般情况下, 随着沉积物深度的增加, E_h 越来越低, 有机碳的含量也越来越低^[28]。

图 10 是 2Y90、Y10 和 Y20 三个站位沉积物中 E_h 垂直分布图。三个站位 E_h 基本上随着沉积深度增加, 其值逐渐降低。这种变化趋势反映了沉积物的

图10 沉积物中 E_h 垂直分布图Fig. 10 Concentration of E_h vertical profiles in sediments

还原性随着深度增加而增强。但是, 三个站位沉积物中 E_h 值及垂直分布变化又存在着不同。从图 10 中可以看到, 2Y90 站沉积物中 E_h 值变化范围为 171—103mV, 在 0—4cm 范围内变化缓慢, 在 4—8cm 范围内 E_h 值迅速降低; Y10 站沉积物中 E_h 值变化范围是 153—-90mV, Y20 站沉积物中 E_h 值变化范围是 134—-144mV, Y10 和 Y20 站位相似, 在沉积物 0—4cm 范围内变化迅速, 可见沉积物中有机碳含量随着深度增加而减少, 对应 E_h 值逐渐变负。根据宋金明^[28]关于沉积物氧化还原特性与 E_h 的关系的表征, 可以看出本文所研究的三个站位沉积物都属于还原性。

3 结 论

1) 三个研究站位深度均超过 1000m, 海水中的温度、盐度变化趋势是一致的, 表层海水的 DO 浓

度均超过 $200\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2Y90 站和 Y10 站海水中 DO 浓度变化趋势一致, 而 Y20 站中的 DO 浓度则只是随深度增加而降低。

2) 三个研究站位沉积物间隙水中的参数测定显示, 沉积物中 DO 浓度均随深度增加而降低, Mn^{2+} 浓度的变化均随深度增加先升高而后降低, 在 Mn^{2+} 浓度降低时检测到 Fe^{2+} 。Y10 站的溶解氧(DO)渗透深度最浅, 约为 9mm, 其他两个站都超过 40mm, 而溶解氧通量及消耗速率在 Y20 站是最大的。

3) 所有站位的沉积物中的 TOC 和 TN 的含量测定结果显示, 三个站位 TOC 含量随深度变化趋势均一致, TN 含量变化大体一致, 只是 Y20 站呈 S 形变化。其中 Y10 站的 TOC、TN 含量均最低。根据 C/N 比值可知, Y10 站有机物可能以陆源输入为主, 而其他两个站则更倾向于海源输入。

参考文献

- [1] 罗莎莎, 万国江. 云贵高原湖泊沉积物-水界面铁、锰、硫体系的研究进展[J]. 地质地球化学, 1999, 27(3): 47—52.
- [2] DI TORO D M, PAQUIN P R, SUBBURAMU K, et al. Sediment oxygen demand model: methane and ammonia oxidation[J]. Environmental Engineer, 1990, 116: 945—985.
- [3] NIELSEN L P, CHRISTENSEN P B, REVSBECH N P, et al. Denitrification and oxygen respiration in biofilms studied with a microsensor for nitrous oxide and oxygen[J]. Microbial Ecology, 1990, 19: 63—72.
- [4] 周伟华, 吴云华, 陈邵勇. 南沙群岛海域表层沉积物中有机物、铁和锰的分布特征[J]. 热带海洋学报, 2003, 22(1): 43—49.
- [5] 许昆明, 司靖宇. 适用于海洋沉积物间隙水中氧、锰()、铁()、硫分析的金汞齐微电极[J]. 分析化学, 2007, 35(8): 1147—1150.
- [6] 高学鲁, 陈绍勇, 马福俊, 等. 南沙群岛西部海域两柱状沉积物中碳和氮的分布和来源特征及埋藏通量估算[J]. 热带海洋学报, 2008, 27(3): 38—44.
- [7] 于雯泉, 钟少军. 海洋沉积物有机碳分析方法中干燥预处理过程人为误差的发现及其意义[J]. 环境科学学报, 2007, 27(5): 861—867.
- [8] STEPHAN A, RYBA R M B. Effects of sample preparation on the measurement of organic carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen concentrations in marine sediments[J]. Chemosphere, 2002, 48: 139—147.
- [9] TUNG J W T, TANNER P A. Instrumental determination of organic carbon in marine sediments[J]. Marine Chemistry, 2003, 80 (2,3): 161—170.
- [10] KING P, KENNEDY K, NEWTON P P, et al. Analysis of total and organic carbon and total nitrogen in settling oceanic particles and a marine sediment: an interlaboratory comparison[J]. Marine Chemistry, 1998, 60 (3,4): 203—210.
- [11] HEDGES J I. Carbon and nitrogen determinations of carbonate containing solids[J]. Limnological Oceanography, 1984, 29: 657—663.
- [12] IPEREN V J, HELDER W A. Method for the determination of organic carbon in calcareous marine sediments[J]. Marine Geology, 1985, 64: 179—187.
- [13] FROELICH P N, KLINKHAMMER G P, Bender M L, et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, 43: 1075—1090.
- [14] NEALSON K H, SAFFARINI D. Iron and manganese in anaerobic respiration: environmental significance, physiology and regulation[J]. Annual Review of Microbiology, 1994, 48: 311—343.
- [15] CAI W J, ZHAO P, THEBERGE S M, et al. Porewater redox species, pH and pCO_2 in aquatic sediments— Electrochemical sensor studies in Lake Champlain and Sapelo Island[M]// TAILLEFERT M, ROZAN T F. Environmental Electrochemistry: Analyses of trace element biogeochemistry. ACS Symposium series 811, 2002: 188—209.
- [16] CAI W J, SAYLES F L. Oxygen penetration depths and fluxes in marine sediments[J]. Marine Chemistry, 1996, 52:

- 123–131.
- [17] LUTHER III G W, REIMERS, C E, NUZZIO, D B, et al. In situ deployment of voltammetric, potentiometric and amperometric microelectrodes from a ROV to determine O₂, Mn, Fe, S (-2) and pH in porewaters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33: 4352–4356.
- [18] LUTHER III, G W, GLAZER, B T, et al. Use of voltammetric solid-state (micro) electrode for studying biogeochemical processes: Laboratory measurements to real time measurements with an in situ electrochemical analyzer(ISEA)[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 108: 221–235.
- [19] BOUDREAU, B P. A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments[J]. *Computers and Geosciences*, 1996, 22: 479–496.
- [20] SAUTER E J, SCHLUTER M, SUESS E. Organic carbon flux and remineralization in surface sediments from the northern North Atlantic derived from porewater oxygen microprofiles[J]. *Deep Sea Research*, 2001, 48: 529–553.
- [21] MEYERS P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5, 6): 213–250.
- [22] PRAHL F G, ERTEL J R, GONIM A, et al. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(14): 3035–3048.
- [23] THORNTON S F, McMANUS J. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: Evidence from the Tay Estuary, Scotland Estuarine[J]. *Coastal and Shelf Science*, 1994, 38: 219–233.
- [24] RUTTENBERG K C, GONI M A. Phosphorus distribution, C: N: P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in arctic, temperate and tropical coastal sediments: Tools for characterizing bulk sedimentary organic matter[J]. *Marine Geology*, 1997, 139: 123–145.
- [25] BORDOVSKIY O K. Accumulation and transformation of organic substances in marine sediments[J]. *Marine Geology*, 1965, 3: 3–14.
- [26] PRAHL F G, BENNETT J T, CARPENTER R. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay[J]. *Washington Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 1967–1976.
- [27] TANG D L, HIROSHI K, TRAN V D, et al. Offshore phytoplankton biomass increase and its oceanographic causes in the South China Sea[J]. 2004, 268: 31–41.
- [28] 宋金明. 中国近海沉积物-海水界面化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1997, 89–91.