

长江口

潮滩沉积物-水界面营养盐

环境生物地球化学过程

刘 敏 许世远 侯立军/著



科学出版社

www.sciencep.com

卷二

海峽殖民地—本界商戰界誌

民國十三年六月出版

南洋兄弟烟草公司



南洋兄弟烟草公司
NANYANG BROTHERS TOBACCO COMPANY

长江口潮滩沉积物-水界面营养盐 环境生物地球化学过程

刘 敏 许世远 侯立军 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书基于潮滩“干-湿交替”的物理格架特征以及沉积物-水体系营养盐的关键界面过程,论述了长江口潮滩营养盐的累积迁移与交换的模式与机制。全书共分8章,主要内容包括:潮滩环境特征、潮滩营养物质的溯源分析、潮滩营养盐的时空分布与累积、潮滩沉积物-水界面营养盐的迁移交换与机制、潮滩沉积物营养盐的吸附过程与特征、潮滩沉积物营养盐的早期成岩反应与模式、以及典型河口过程对营养盐循环影响的实验模拟研究等。

本书可供从事地理、泥沙、生物地球化学、环境化学、生态水文、河口海岸、港口航道、湖泊、海洋环境保护、开发与管理等专业研究人员及相关高等院校师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

长江口潮滩沉积物-水界面营养盐环境生物地球化学过程/刘敏,许远,侯立军著. —北京:科学出版社,2007

ISBN 978-7-03-018374-3

I. 长… II. ①刘…②许…③侯… III. 长江-河口-海洋沉积物-营养盐-环境地球化学-研究 IV. P73

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第158700号

责任编辑:赵 峰/责任校对:郑金红

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年1月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2007年1月第一次印刷 印张:17 1/2

印数:1—1 500 字数:405 000

定价:55.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

前 言

河口及滨岸潮滩作为陆海交互作用的特殊地带，是地球四大圈层（岩石圈、水圈、大气圈、生物圈）中各界面要素相互作用与相互渗透的典型地区。在此区域内，物理过程、化学过程、生物过程及地质过程交织耦合，环境过程复杂多变。与海洋、湖泊和其他湿地生态系统相比，它是一个多来源、多介质、多界面和多过程的复杂生态系统，具有波潮径流水动力作用强烈、物质交换频繁、物理化学要素变化梯度大、生物种类丰富多样和受人类活动影响异常敏感等独特的环境特征。当前，河口及滨岸潮滩地区面临着巨大的环境压力和挑战，如河流入海泥沙锐变，三角洲海岸侵蚀加剧；入海污染物显著增加，河口及其邻近海域环境急剧恶化，淡水资源短缺；潮滩湿地丧失，生物多样性大量减少；全球海平面上升，沿海低地和三角洲城市安全风险增加等。因此，河口及滨岸潮滩地区实则是一个典型的受自然与人为作用双重驱动的重要地带，相比之下，这一领域的研究也更显复杂，许多学科问题仍在不断探索过程中。其中，由于河口区域人口高度集聚（全世界约有60%的人口和80%以上的大都市分布于此），开发强度大、城市化程度高、经济高度发达、生态与环境脆弱，出现了以水体富营养化（赤潮）频发为特征的环境污染问题，备受国际学术界和各国政府的高度重视，成为国际地球系统科学和全球变化区域响应研究的热点和重点问题之一。

由于其特有的河口过程和特殊的地理位置，长江口在全球河口海岸研究中占据重要地位。近年来，随着人口的不断增长和经济的快速发展，营养盐呈不断富集的趋势，赤潮时有发生，对河口潮滩生态系统环境质量造成不同程度的潜在威胁。与此同时，该地区也是从区域尺度研究全球变化区域响应的典型地区。因此，开展长江口潮滩营养盐的空间分布、迁移过程与影响机制等方面的研究具有重要的理论和实践意义，对实现海岸带资源的可持续利用，也显得尤为重要。

本书是国家自然科学基金重点项目“长江口滨岸潮滩复杂环境条件下多物质循环（编号：40131020）”专题之一、国家自然科学基金面上项目（编号：49801018）、高等学校骨干教师资助计划项目（编号：01SG22）主要研究成果的综合和集成，由作者和作者指导的博士和硕士研究生（欧冬妮、刘巧梅、张斌亮、杨毅、余婕、刘华林、汪青、程书波等）协同完成。全书共分8章，第1章为绪论，主要论述河口潮滩营养盐循环的基本特点、研究意

义、国内外最新研究进展；第2章为长江口滨岸潮滩环境特征，主要阐述滨岸潮滩区域背景、演变规律以及近岸水体与沉积物的物理-化学环境因子的变化特征；第3章为长江口滨岸潮滩营养物质的溯源分析，主要分析近岸水体营养盐输入及来源、潮滩沉积物中有机质来源与同位素示踪；第4章为长江口滨岸潮滩营养盐的时空分布与累积，主要论述上覆水体、表层沉积物、孔隙水和根际沉积物营养盐的季节性富集过程、机制；第5章为长江口滨岸潮滩沉积物-水界面营养盐的迁移交换与机制，着重论述沉积物-水界面营养盐迁移、交换通量的时空变化特征，并探讨潮汐作用、底栖生物对营养盐迁移交换的影响与机理；第6章为长江口滨岸潮滩沉积物营养盐的吸附动力学过程，主要阐述营养盐的等温吸附与吸附动力学特征，以及温度、pH、盐度等主要环境因子对营养盐吸附过程的影响与机制；第7章为长江口滨岸潮滩沉积物的早期成岩过程，重点论述沉积物中营养盐的剖面分布特征、营养盐的早期成岩反应与模式；第8章为河口过程对营养盐循环影响的实验模拟研究，重点研究干湿交替过程、咸淡水交互作用对潮滩营养盐循环的影响与作用机理。

在研究过程中，课题组围绕河口湖滩沉积物-水界面及其附近关键过程开展研究工作，并特别重视几个结合：一是将宏观格架与微观过程相结合，提出潮滩营养盐环境地球化学循环过程的物理格架是一个受潮汐作用影响的“干湿交替”作用模式；二是将野外现场调查、室内实验分析与模拟相结合，建立了适宜于潮滩营养盐等物质循环研究的实验模拟体系；三是将物理过程、化学过程、生物过程与沉积过程研究相结合，特别注重潮滩生态系统多过程中关键界面对营养物质循环影响的研究。在上述学术思想指导下，本次研究进行了大量的较长时期的现场实地调查、室内实验与模拟，取得了丰富的第一手资料与实测数据，在此基础上，进行了较为系统的深入研究，获得了一些具有创新性的研究成果，加深了对河口营养盐循环的认识。

本研究自始至终得到国家自然科学基金委员会地球科学部有关领导的关怀和支持；野外现场调查和样品采集得到上海市崇明东滩国家生态保护区的大力协助。作者在此一并表示衷心的感谢。由于受时间、条件和水平的限制，加上潮滩环境本身的复杂性和营养盐循环过程所涉及的学科与领域较广，书中不足和错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

作者

2006年秋于华东师范大学丽娃河畔

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 问题的提出与研究意义	1
1.2 河口型潮滩界面特征	2
1.3 潮滩营养盐循环研究进展	7
参考文献	19
第 2 章 长江口滨岸潮滩环境特征	27
2.1 区域背景.....	27
2.2 潮滩整体演变规律.....	27
2.3 近岸水体环境因子特征.....	32
2.4 沉积物环境物理化学特征.....	36
参考文献	46
第 3 章 长江口滨岸潮滩营养物质的溯源分析	48
3.1 近岸水体营养盐输入及来源分析.....	48
3.2 潮滩沉积物中有机质来源与同位素示踪.....	52
参考文献	60
第 4 章 长江口滨岸潮滩营养盐的时空分布与累积	63
4.1 潮滩上覆水中营养盐的分布特征.....	63
4.2 潮滩表层沉积物中营养盐的分布特征.....	69
4.3 潮滩表层孔隙水中营养盐的分布特征.....	94
4.4 潮滩根际磷的累积与生物有效性	101
参考文献.....	109
第 5 章 长江口滨岸潮滩沉积物-水界面营养盐的迁移交换与机制	111
5.1 潮滩沉积物-水界面营养盐的迁移交换通量	111
5.2 潮汐周期交替对营养盐迁移交换的影响	126
5.3 底栖动物扰动作用对营养盐迁移交换的影响	144
5.4 底栖藻类对营养盐迁移交换的影响	154
参考文献.....	159
第 6 章 长江口滨岸潮滩沉积物营养盐的吸附动力学过程	163
6.1 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附动力学与等温吸附特征	163
6.2 环境因子对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 吸附过程的影响效应	169
6.3 潮滩沉积物对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附特性及影响机制	174
参考文献.....	182

第 7 章 长江口滨岸潮滩沉积物的早期成岩过程	185
7.1 沉积物早期成岩反应与模式	185
7.2 潮滩沉积物 N 的早期成岩过程	192
7.3 潮滩沉积物 P 的早期成岩过程	214
参考文献.....	239
第 8 章 河口过程对营养盐循环影响的实验模拟研究	244
8.1 河口潮滩自然环境过程	244
8.2 干湿过程对河口潮滩营养盐循环的影响	248
8.3 盐淡水交互过程对河口潮滩营养盐循环的影响	256
参考文献.....	271

第 1 章 绪 论

1.1 问题的提出与研究意义

河口及滨岸地区是陆地、海洋和大气之间各种过程相互作用最为活跃的界面，是地球系统中最富有生机的多功能生态系统之一，具有独特的生态价值和资源潜力，对人类的生存和经济发展起着十分重要的作用 (Werner, 1999; Whitesides and Ismagilov, 1999; Goldenfeld and Kadanoff, 1999)。同时，由于受陆海相互作用影响，河口滨岸地区各种物理、化学、生物因素变化十分剧烈，具有波潮径流水动力作用强烈、物质交换频繁、物理化学要素变化梯度大等环境特征，是一个典型的环境脆弱带和敏感区，对于各种自然过程变化引起的波动和人类活动的影响反应十分敏感 (Cerwall, 1990)。随着人口的不断增长和经济的飞速发展，大量污染物输入到河口滨岸地区 (Taylor et al., 2003; Howarth et al., 2002; Sanger et al., 1999; Balls, 1994)，给水体环境质量造成了不同程度的威胁，对滨岸环境的初级生产力、生物多样性以及滨岸生态系统结构与功能等产生了深刻的负面效应 (Dalsgaard, 2003; Bennett et al., 2000; Gunnarsson et al., 2000; Vitousek et al., 1997)。其中，由营养盐过量输入与累积而引起的水体富营养化 (赤潮) 对河口滨岸生态环境产生的潜在影响与危害，早在 20 世纪六七十年代就引起了人们的广泛关注，当前该环境问题已经成为国际海岸带研究的热点和重点之一 (Rönnerberg and Bonsdorff, 2004; Alvera-Azcarate et al., 2003; Bonsdorff, 1997; Nixon, 1995)。

长江口是世界超大型的多泥沙浑浊河口之一，位于亚热带季风气候区，其特有的河口过程和特殊的地理位置在国际河口与海岸研究领域占有重要地位。长江入海径流每年携带大量泥沙堆积于河口及其滨岸地区，沿河口滨岸带发育了广阔的细颗粒淤泥质潮滩。近 10 年来，长江口滨岸潮滩出现了前所未有的大规模开发热潮，大型工程建设、滩地围垦、大量工农业和生活污水的近岸排放等高强度人类活动严重影响和扰乱了长江口滨岸潮滩环境系统内物质的自然循环过程，大量的生源要素和微量污染物等在潮滩内部不断累积，对河口潮滩生态系统及近岸水体环境造成了直接和潜在的危害 (Liu et al., 2003; Liu et al., 2000; 陈振楼等, 2000; 段水旺等, 2000; 陈建芳等, 1999; 刘敏等, 1998)。其中，自 20 世纪 80 年代开始由营养盐的过量输入而导致的水体富营养化现象尤为突出，“水华”现象时有发生 (蒲新明等, 2000; 陈吉余, 1988; 顾宏堪等, 1981)，因此河口滨岸水体富营养化现象已成为当今亟待解决的主要环境问题。而有关水体富营养化的研究在很大程度上依赖于对河口滨岸潮滩界面营养盐的生物地球化学过程的深刻了解和认识 (Sundbäck et al., 2003; Caffrey et al., 2002; Babu et al., 2000; Cerwall, 1990; Klump, 1981)。河口滨岸潮滩界面是近岸水体环境中水相与沉积物相之间的转换区，是物理、化学及生物梯度最大的地方，是河流-河口-潮滩-海洋物

质地球化学循环和生物系统之间耦合的重要场所，是底栖生物栖息的地带和水生生态系统的重要组成部分 (Kuwaie et al. , 2003; 吴丰昌, 1996; Jensen, 1995; Santschi et al. , 1990; Klump, 1981)。因而，潮滩界面的研究对了解营养盐在沉积物-水界面附近的各种行为，及其在潮滩环境系统内的累积和决定其迁移转化的过程均具有非常重要的理论和实践意义。基于此，选择具有典型陆海交互作用的长江口滨岸地区作为研究对象，通过对潮滩界面营养元素氮磷的环境地球化学过程研究，不仅对丰富河口滨岸生物地球化学内容具有重要的理论意义，而且对评价河口滨岸水体生态系统的潜在环境效应、协调环境保护与区域经济可持续发展具有重要的应用价值及指导意义。

1.2 河口型潮滩界面特征

河口滨岸潮滩是陆地和海洋之间相互作用的重要地带。与湖泊、河流及海洋相比，由于受盐淡水交替变化、干湿交替变化和冲淤交替变化等陆海交互作用的影响，河口滨岸潮滩环境的各种物理、化学和生物因子复杂多变，具有径流、波浪和潮流等水动力作用强烈、泥沙运移和物质交换频繁、理化要素梯度变化大、生物多样性丰富等独特的环境特征。研究和认识这一复杂环境系统内营养盐的循环过程是当今全球变化区域响应研究和生物地球化学领域内的重大科学问题之一。由于潮滩环境系统内营养盐的迁移、转化过程主要集中在潮滩界面附近，因而有必要对沉积物-水界面以及潮滩界面特征有一定的认识和了解。

1.2.1 一般意义上的沉积物-水界面

1. 沉积物-水界面的定义

沉积物-水界面是水环境中水相和沉积物相之间的转换区，是水环境的一个特殊而重要的区域；它又是底栖生物的栖息地带和水生生态系统的重要组成部分 (叶常明, 1997)。沉积物-水界面比水-气界面更为复杂，它不仅涉及物质 (如营养盐、微量重金属和有机污染物) 自身的传输，而且还涉及水相和沉积物相的传输，即物质在界面附近的传输既可以在水相中以溶解态形式传输，也可以以颗粒态形式传输，还可以通过生物体进行传输。因此，物质在界面附近的累积和传输，在很大程度上影响着该物质的物理、化学和生物行为。目前，沉积物-水界面行为也是国内外沉积物学和水环境学研究领域内的热点课题之一。

沉积物-水界面是水环境中地球化学循环和生物系统耦合的重要场所。界面附近，在生物的参与下，沉积物与水中的溶解物质发生一系列的物理和化学反应 (如氧化和还原、溶解和沉淀、吸附和解吸、迁移和转化、扩散和埋藏、细菌生化反应及生物扰动等作用)，调节和控制着水体与沉积物之间物质输送和交换。沉积物中大量的溶解物质主要是以孔隙水作为介质通过表面扩散层向上覆水体扩散迁移，从而影响上覆水体；上覆水体通过生物同化、物理沉降和扩散等过程参与界面作用，与底部沉积物迁移上来的物质一起为界面反应提供物质基础。因此，开展物质在沉积物-水界面的各种行为研究，对于探讨物质迁移转化规律及水污染控制具有重要的理论和实践意义。

2. 沉积物-水界面的结构

根据氧化还原电位的不同，可以把沉积物-水界面的结构描述为氧化带（电子接受体为 O_2 ）、还原带（电子接受体为 SO_4^{2-} 及 NO_3^- ）和重还原带（电子接受体为 CO_2 ）。由于氧化还原电位不同，物质在各带发生的化学过程也不同，从而造成了物质在沉积物-水界面以不同的形态进行积累，并对水生生态系统产生不同的影响。在沉积物-水界面层有机质被生物降解的过程中，会导致 N、P 等营养元素以溶解态形式进入孔隙水中。其中 N 元素的溶解态化合物，由于分子扩散而向界面上层运动，在界面氧化层发生硝化作用，并以硝酸盐的形式进入上覆水体；而 P 元素可能在界面氧化层处被积累的 Fe 的水合氧化物吸附。

由于沉积物-水界面是水和沉积物两相间的相互交叉，它们之间没有十分明显的分界线，所以把沉积物-水界面规定为具有一定厚度和复杂结构的区层。根据污染物的传输途径，可以将沉积物-水界面自下而上依次划分为浸出层、亚扩散层和紊动层（图 1.1）。在浸出层，被吸附在沉积固体颗粒物上的化学物质解吸出来，进入沉积物间隙水中，由于受分子扩散作用，溶解物质通过浸出区向上运动，进入亚扩散层。在亚扩散层，溶解物质在分子和紊动扩散联合作用下，进一步向上运动，进入附着边界层的紊动区，最后溶解物质通过紊动扩散而进入到上覆水体之中。其中，亚扩散层是沉积物表面水体组成的一个重要边界层，是沉积物表面黏滞流层的底层，其内部表层溶质浓度剖面呈线性变化，而底部溶质具有非线性变化特征，紊流对溶质迁移有重要影响。分子黏滞度控制了该层物质动量的转移，在亚扩散层分子扩散作用主要支配着溶质的迁移，因此所有离子在沉积物和水体之间的交换主要通过扩散作用经过该亚扩散层才能完成。当反应速率等于或大于该层迁移速率时，亚扩散层就是物质总通量的主要阻力，同时该扩散边界层也极大地影响了沉积物-水界面与氧、含氧化合物或有机物等的转化反应，以

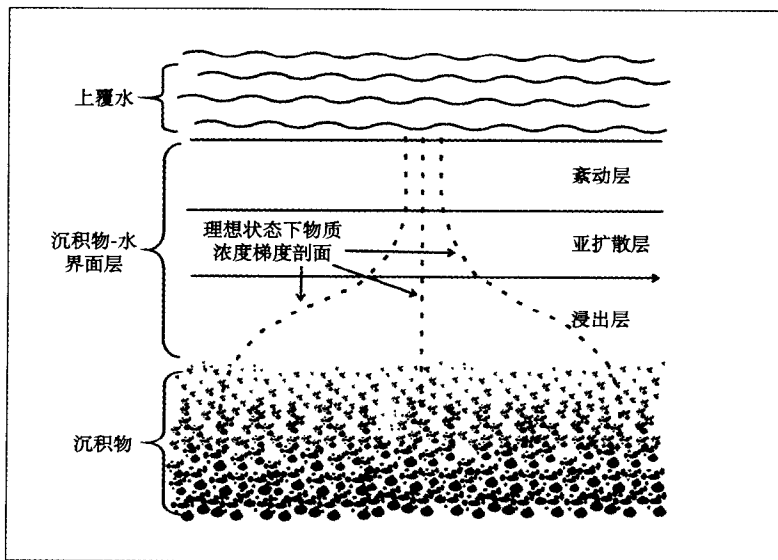


图 1.1 沉积物-水界面层分布示意图（据 Santschi et al., 1990）

及它们在天然系统的表现形式。因此，亚扩散层对界面的物质交换及早期成岩作用的方式和强度等具有重要的意义。

3. 界面环境过程特征

由于受物理和生物作用，颗粒物在水相中向各个方向迁移，从而在很大程度上影响了界面化学过程。这些过程涉及以下方面：由流体动力或生物扰动所导致的颗粒物再悬浮而进入水体中；颗粒物的凝聚或凝结（在流体动力和微生物排泄作用下）；由生物对地下水的过滤、引灌作用而形成孔隙水的平流效应；大型或微型生物生长对界面几何形状的改变；“高浊度”水层对沉积物界面隔离效应。自养型和异养型微生物活动能够引起营养物质的暂时储存和释放，这些现象一般存在于较粗糙的表面上，它们有利于天然有机碳的氧化，这也是沉积物界面 pH、氧化还原电位以及离子组成存在差异性的一个原因（图 1.2）。

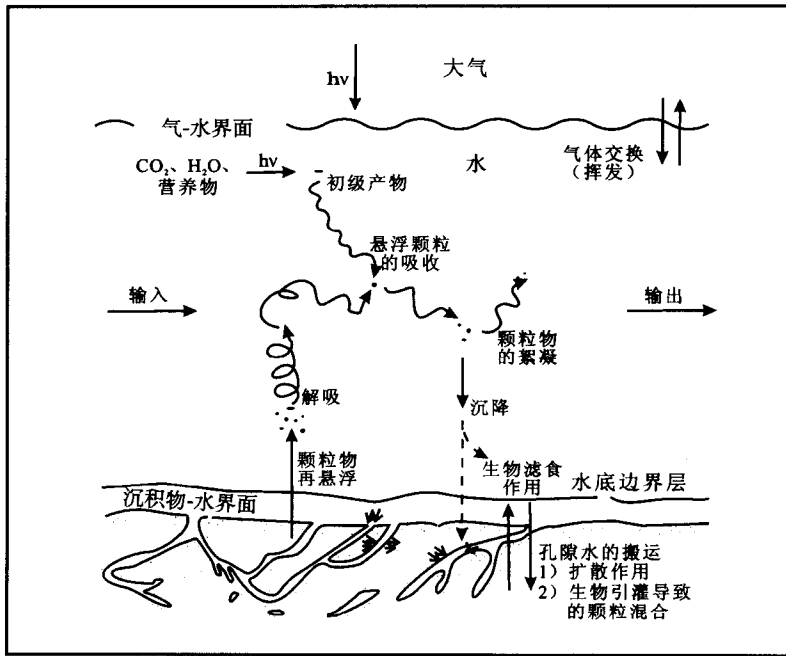


图 1.2 沉积物-水界面附近物质迁移过程 (Santschi et al., 1990)

沉积物-水界面是控制水体与沉积物之间物质输送、交换和循环的重要边界环境，其在物理、化学和生物特征等方面存在显著性差异。在界面附近，物理作用、化学作用和微生物与大型生物作用发生密切的耦合关系，因此在研究化学过程时，必须与其他作用结合起来进行研究。沉积物-水界面之间发生着复杂的物质和能量交换，主要的动力因素包括近水沉积物的分子扩散迁移、微粒再悬浮作用和生物扰动作用等。

4. 界面间营养盐的主要迁移转化过程

(1) 氮 (N)

在水中，氮化合物的价态为-3 到 +5 价不等，其中比较重要的化学形态有 NH_4^+ 、溶解态与颗粒态有机氮 (DON, PON)、 N_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2^- 和 NO_3^- 等。在自然水体正常的 pE-pH 条件下，只有 NH_4^+ 、 N_2 和 NO_3^- 才会出现热力学平衡状态。在没有光照的环境条件下，所有氮的转化过程都是在生物催化作用下完成的。图 1.3 总结了氮在沉积物-水界面附近所发生的主要迁移转化过程。

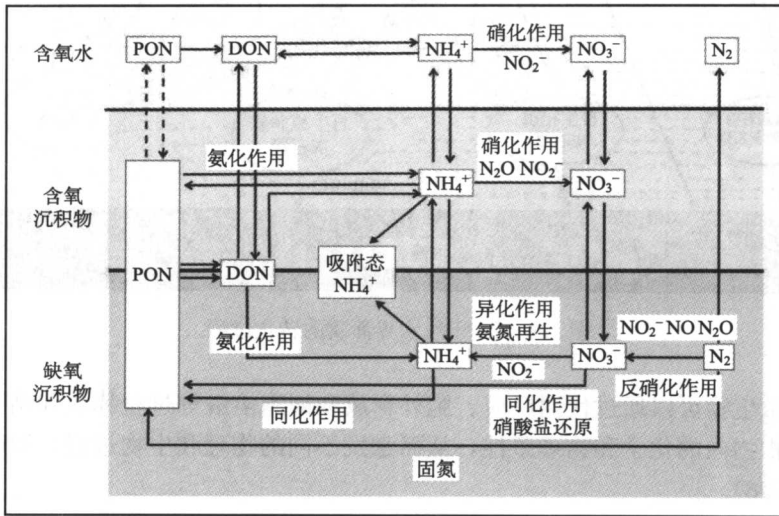


图 1.3 沉积物-水界面氮的转化过程

(2) 磷 (P)

沉积物是营养物质积累和间歇性再生的重要场所，在一定条件下沉积物具有源或汇效应，向水体释放或吸附磷酸盐。在沉积物-水界面附近，磷所发生的迁移转化主要通过沉降、扩散、弥散、吸附、解吸、化学反应和底栖生物活动等过程来完成 (图 1.4)。在河流、河口以及大陆架等浅水环境中，沉积物在磷酸盐的再生过程中扮演重要角色。沉积物从上覆水体以及周围环境中接受易溶或难溶的有机或无机磷，其中一些化合物作为内部物质仅仅简单的以原始形态累积，其他一些经过分解或溶解以磷酸盐形式释放至沉积物孔隙水中。这些再生磷也可能经过扩散作用释放到上覆水中，然后以自生相的赋存形态在沉积物中再悬浮，或者吸附于沉积物的其他组分中。另一方面，在沉积物早期成岩过程中，有机质氧化降解使得沉积环境处于相对还原状态，造成沉积物中铁的(氢)氧化物发生还原作用，引起与之结合的磷酸盐发生溶解释放 (Santschi et al., 1990)。

传统上认为沉积物中磷的释放是一个由 pH 和氧化还原电位控制的化学过程。近年来，人们认识到与化学过程相互作用的微生物过程直接或间接的影响磷在沉积物和水之

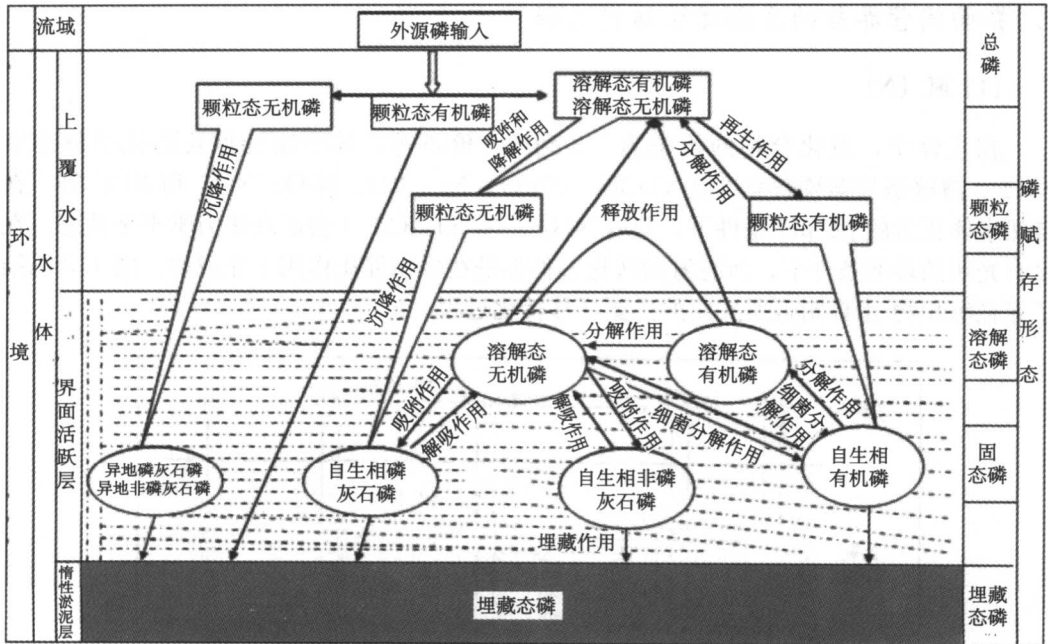


图 1.4 沉积物-水界面磷的转化过程

间的交换。微生物可以通过代谢反应、胞外释放和细胞溶解等过程释放和结合磷，它们可以改变沉积物内的化学和物理条件，从而激发不同的物理和生物过程，影响磷的循环(李铁等, 1998)。

1.2.2 河口型潮滩界面的独特性

一般而言，潮滩（以淤泥质滨岸潮滩为例）是指位于平均高潮线和平均低潮线之间的地带。潮滩是海与陆交汇的特殊地带，随着潮位周期性升降变化，涨、落潮流往复于潮滩滩面上，使潮滩出现周期性的淹没和出露水面的交替变化。由于潮滩的横向剖面地处不同的潮位，从低潮线至高潮线之间的滩面经受海水淹没的历时、深度、水流速度以及破碎活动强度均有明显的差别。基于此，潮滩可划分为：潮上带、潮间带和潮下带等三部分，如图 1.5 所示。

(1) 潮上带

潮上带是指位于平均高潮位（或平均大潮高潮位）以上的低海滨平原，基本上摆脱了潮汐的周期性影响，只是在特大潮汛或大潮汛和风暴潮时，海水可以淹没到这一地带。泥沙淤积作用非常微小，大致呈稳定状况。滩地通常出露在空气介质下，成为盐碱沼泽地。滩面上往往留下潮沟的痕迹或龟裂地。在这一地带可能会生长大量的耐盐碱性植物（如芦苇和互花米草等）。

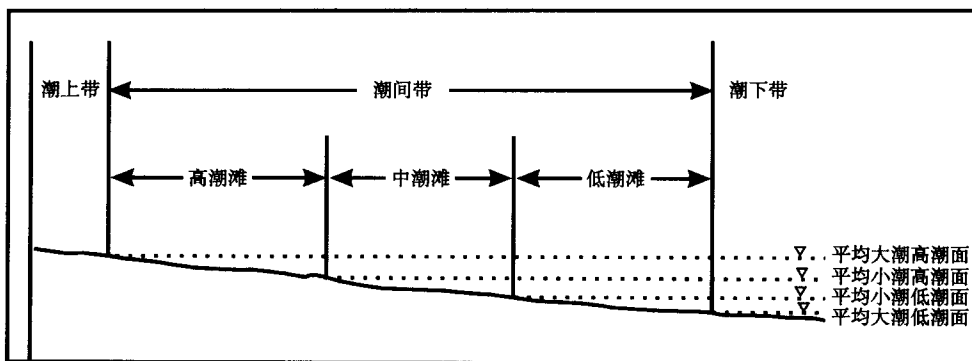


图 1.5 潮滩分带示意图

(2) 潮间带

潮间带位于平均高潮线和平均低潮线之间，但是，在潮差大的海岸也可以其平均大潮高潮线和平均大潮低潮线为其上、下界限。在每一个潮周期内，由于潮位升降，高潮位时，滩地几乎全部被海水淹没，低潮位时，则出露在海面以上。根据滩面所处的潮位，海水淹没的历时以及水动力条件等差异，潮间带在横向上可以划分为三个亚带：平均大潮高潮线与平均小潮高潮线之间的地带为高潮滩；平均小潮高潮线与平均小潮低潮线之间的地带为中潮滩；平均小潮低潮线与平均大潮低潮线之间的地带为低潮滩。低潮滩只有在大潮汛时才能全部出露水面。

(3) 潮下带

潮下带为平均低潮滩（或平均大潮低潮线）以下的近岸浅滩，其外界一般以波浪开始破碎处的海底深度为界，大致在平均海面以下 12~15m 处。

本书所指的潮滩包括上述提到的潮上带潮滩和潮间带潮滩，但是以潮间带潮滩为主。与陆地水体湖泊、河流及海洋相比，潮滩环境最显著的特征即是在潮汐作用下，潮滩出现周期性淹没与出露水面的交替变化，潮滩呈现为一个典型的沉积物-水-气周期性交互作用界面。同时，因受潮流和河川径流的交互作用，盐度的频繁变化也是河口及其滨岸潮滩地区最为显著的环境特征。因此，潮滩在周期性的淹没与暴露及盐淡水交互作用过程中，沉积物可能会发生一系列复杂的物理、化学和生物变化 (De Jonge and Van Beusekom, 1995; Anderson, 1983)，这必将影响到潮滩界面附近的物质循环过程。

1.3 潮滩营养盐循环研究进展

1.3.1 国外研究进展

近年来，随着近岸（尤其是河口滨岸）环境研究热潮的兴起，以及污染的日趋加重，近岸环境生态系统中物质循环研究已引起了国内外学术界的广泛关注，而尤以潮滩营养盐的生物地球化学行为和过程的研究为优势领域，主要研究进展和趋势体现在以下

几个方面。

1. 潮滩沉积物孔隙水取样技术的改进

沉积物孔隙水的化学特征是反映营养盐生物地球化学过程和决定其早期成岩变化速率的主要依据,因此准确获取高空间分辨率的孔隙水样品是极其重要的(Santschi et al., 1990; Berner, 1980)。然而,获取孔隙水的传统方法,如离心法、挤压法和现场Peeper法,均有一个共同的缺陷——空间分辨率较差,只能精确到厘米级。近年来,由Krom等(1994)发明的聚丙烯酰胺凝胶探头(Gel-Probe),使获取孔隙水的分辨率达到了毫米级,且不破坏沉积物结构,因而使研究潮滩微界面沉积物中营养盐的生物地球化学过程成为可能。Mortimer等(1999, 1998a, 1998b)就利用了此种获取孔隙水的方法,研究了河口潮滩沉积物中营养盐的高分辨率剖面分布特征及其在沉积物-水界面间的物质交换过程。

2. 沉积物中不同形态磷的连续提取法

为了解沉积物中磷的埋藏和成岩、获得沉积环境的有关信息,必须识别、分离和定量不同沉积相磷。但由于磷的浓度低且大多数沉积物具有颗粒细的特征,而使定量化变得困难。对含磷相直接进行化学分析(如同位素或痕量元素),当离散相不能分开时亦不能使用。采用物理手段按颗粒粒径进行分离,测定各粒级的总磷,对细颗粒沉积物不同相进行物理分离的技术很难达到分离完全的效果,因为粒径不同的沉积物颗粒表面膜在磷的迁移过程中可能很重要,但在分离过程中却容易被忽略。因此,须用非直接方法来识别沉积相磷,而连续提取技术(SEDEX)就成为分离和定量沉积物中各种磷结合态的最理想方法。X-射线衍射要求样品中含磷 $>1\%$,而连续提取法可测至 0.005% ,且精密度可达 4% 。这种技术起始于土壤学家总结出的较为成熟的分步提取和分析方法,而且已被应用于湖泊和河流的研究中,但在河口、海洋沉积物的研究中起步较晚,而且不同地质学家和地球化学家所采用的分析方法不尽相同并各有局限性,导致其结果的片面性和不可比性(刘素美等, 2001; 李悦等, 1998)。

目前,国外学者根据环境地球化学研究的实际需要将沉积物中的磷分为5种主要形态:用 $MgCl_2$ 溶液提取弱吸附态磷,用CDB(柠檬酸盐-连二亚硫酸盐-碳酸氢盐)提取铁结合态磷,用NaAc-HAc($pH = 4$)缓冲溶液提取自生碳氟磷灰石+生物起源的磷灰石+钙结合态磷,用HCl提取矿物晶格结合力强的碎屑态磷灰石,最后灰化残渣并用HCl提取有机磷(Ruttenberg, 1992)。其中用CDB提取出的河口悬浮物中铁结合态磷和氧化铁较草酸盐、羟胺、氨基乙酸和醋酸盐的效果好,而且在各提取相间用 $MgCl_2$ 溶液淋洗能减少磷的再吸附效应,可测定的磷含量为 0.005% 。上述实验方法的环境地球化学意义在于:①在分离技术上比较容易操作,由此得到的信息比单纯用总磷理解全球磷通量和建立磷的成岩全球模式更具说服力;②将原生碎屑磷和自生钙结合磷分步提取,通过两者含量的对比分析获取沉积环境的有关信息,了解物质迁移、成岩过程以及磷和其他生物元素的循环机制;③根据沉积物中自生钙结合态磷含量与自生钙结合态磷含量加铁结合态磷含量之比可以推测古盐度。

3. 潮滩沉积物中营养盐的溯源分析

滨岸潮滩作为陆海交互地带,是一个开放的复杂巨系统,不断地与外界进行物质交换,大量的自然或人为营养物质可通过河流、地下水、大气沉降和外海输入到滨岸潮滩(Howarth et al., 2002; Jickells, 1998)。营养物质的过量输入给滨岸水体环境质量带来了巨大的环境压力,因此有关滨岸潮滩生源要素的输入与溯源分析研究已成为环境地球化学研究工作者所广泛关注的问题之一。Mackas 和 Harrison (1997) 估算了河流输入、污水排放、地下水渗流和大气沉降分别对 Puget-Sound 河口系统氮输入的贡献,并评价了氮输入对水体富营养化的潜在影响。Paerl 等 (2002) 通过定量研究美国东部和墨西哥湾岸带近岸水体中氮营养盐的各输入源时发现,大气氮沉降量占总输入量的 10%~40%。Carmichael 等 (2004) 利用氮同位素技术研究了污水排放对 Pleasant 海湾氮输入的贡献。

此外,就滨岸带潮滩尤其河口滨岸带潮滩而言,累积在沉积物中的有机质降解也是潮滩环境中生源要素的重要输入源 (Goñi and Thomas, 2000; Alongi et al., 1999; Balls et al., 1996; Balls, 1994; Mayer and Rice, 1992; Fogel et al., 1989)。近年来,人们间接地利用沉积物有机质中稳定碳、氮同位素 ($\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$) 含量及其 C/N 值的差异性对潮滩生源要素的来源进行了定量分析。Cai 等 (1988) 就利用稳定碳同位素示踪法,对亚马孙河及其近岸带沉积物中有机质输入源进行了分析,结果发现,近岸沉积物中的有机质主要来自陆源输入。Riera 等 (2000) 通过对荷兰 Westerschelde 河口潮滩沉积物底栖藻类和无脊椎动物体内 $\delta^{15}\text{N}$ 含量进行分析发现,河流相输入是潮滩生源要素氮的主要输入源。Middelburg 和 Nieuwenhuize (1998) 依据稳定 C、N 同位素含量及 C/N 值的差异对荷兰 Schelde 河口滨岸沉积物中有机质的输入来源进行了判断,研究发现,当有机质中 $\delta^{13}\text{C} \approx -26\%$, $\delta^{15}\text{N} \approx -26\%$, C/N ≈ 21 时为陆相输入;当有机质中 $\delta^{13}\text{C} \approx -18\%$, $\delta^{15}\text{N} \approx -9\%$, C/N ≈ 8 时为海相输入;当有机质中 $\delta^{13}\text{C} \approx -30\%$, $\delta^{15}\text{N} \approx -9\%$, C/N ≈ 7.5 时为河流相输入;当有机质中 $\delta^{13}\text{C} \approx -29\%$, $\delta^{15}\text{N} \approx -15\%$, C/N ≈ 8 时为河口相输入。此外,Thornton 和 Mcmauns (1994) 和 Andrews (1998) 等也利用了类似的方法分别对苏格兰的 Tay 河口、牙买加的 Hunts 湾中有机质的来源进行了研究。然而, Graham 等 (2001) 对苏格兰 Forth 河口滨岸沉积物中有机质的来源进行分析时发现,由于沉积物可能会发生不同程度的早期成岩作用,用 $\delta^{15}\text{N}$ 含量和 C/N 值来反映有机质的来源具有不可靠性,因此,提出改用 $\delta^{13}\text{C}$ 含量和 C/H 值对沉积物中有机质进行溯源分析,结果发现 Forth 河口受外海有机质的输入影响显著。

4. 潮滩沉积物中营养盐的时空分布与累积规律研究

滨岸潮滩沉积物中营养盐的赋存,不仅受外界环境和生物因子的作用,而且沉积物组分对营养盐的赋存也有一定的影响 (Burton et al., 2004)。Paludan 和 Morris (1999) 发现与三价铁结合的无机磷在淡水和半咸水的盐沼表层沉积物中含量最高,而与钙结合的磷是盐沼无机磷的优势组分,在还原性的沉积物中,不论盐度如何,与铝氧化物和黏土结合的磷酸盐是重要的无机磷沉淀池。而 Andrieux-Loyer 和 Aminot