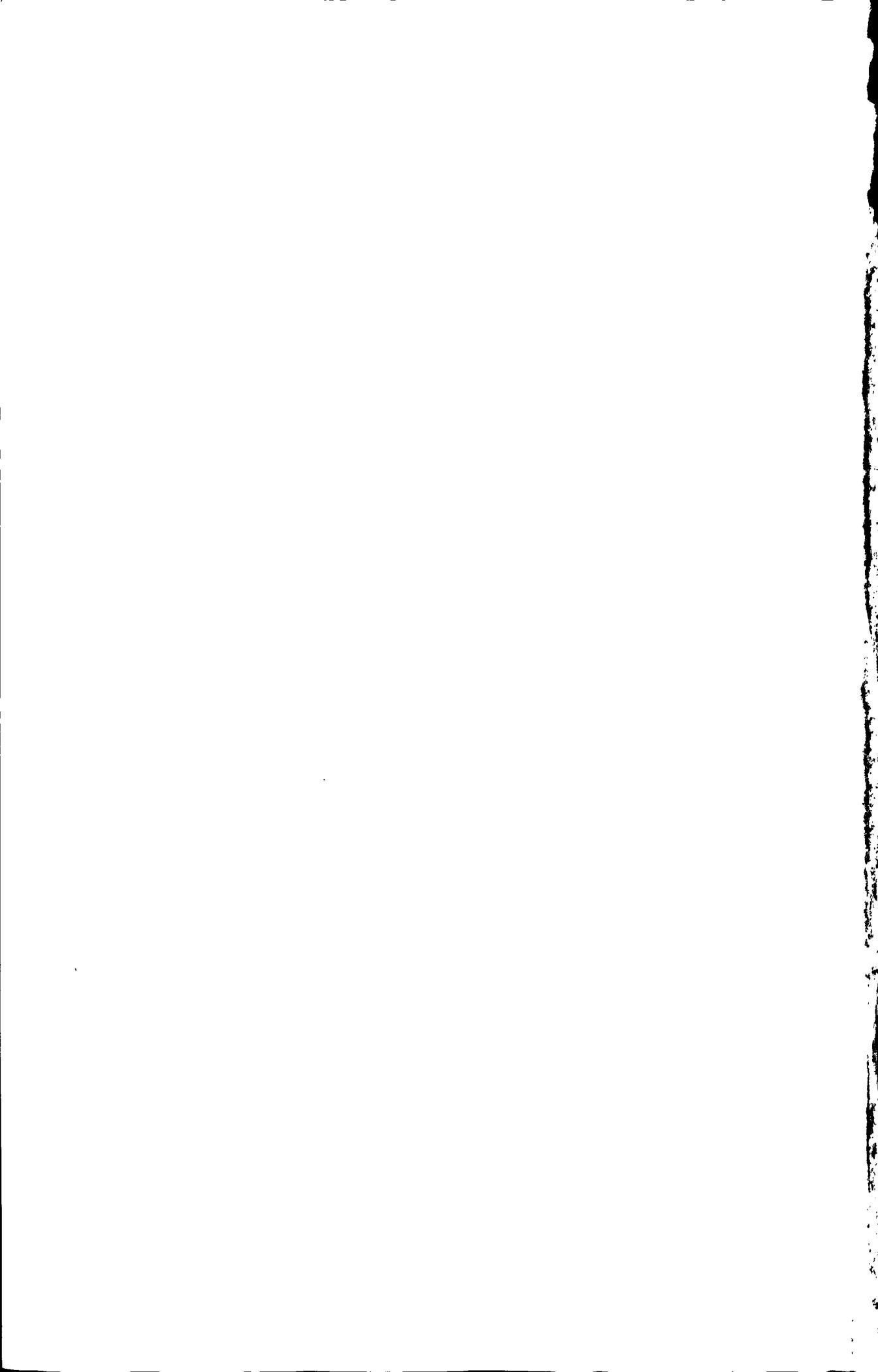


谨以此论文献给多年来默默支持我的家人以及所有  
关心、帮助我的师长和朋友

-----任景玲



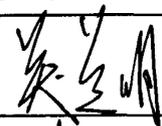
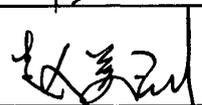
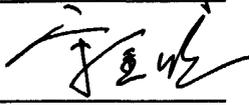


长江流域和黄、东海铝的生物地球化学  
循环及其影响因素研究

学位论文完成日期: 2010年5月

指导教师签字: 

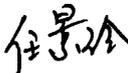
答辩委员会成员签字: \_\_\_\_\_


1111

## 独 创 声 明

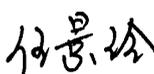
本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含未获得（注：如没有其他需要特别声明的，本栏可空）或其他教育机构的学位或证书使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 签字日期：2010 年 6 月 10 日

---

## 学位论文授权使用授权书

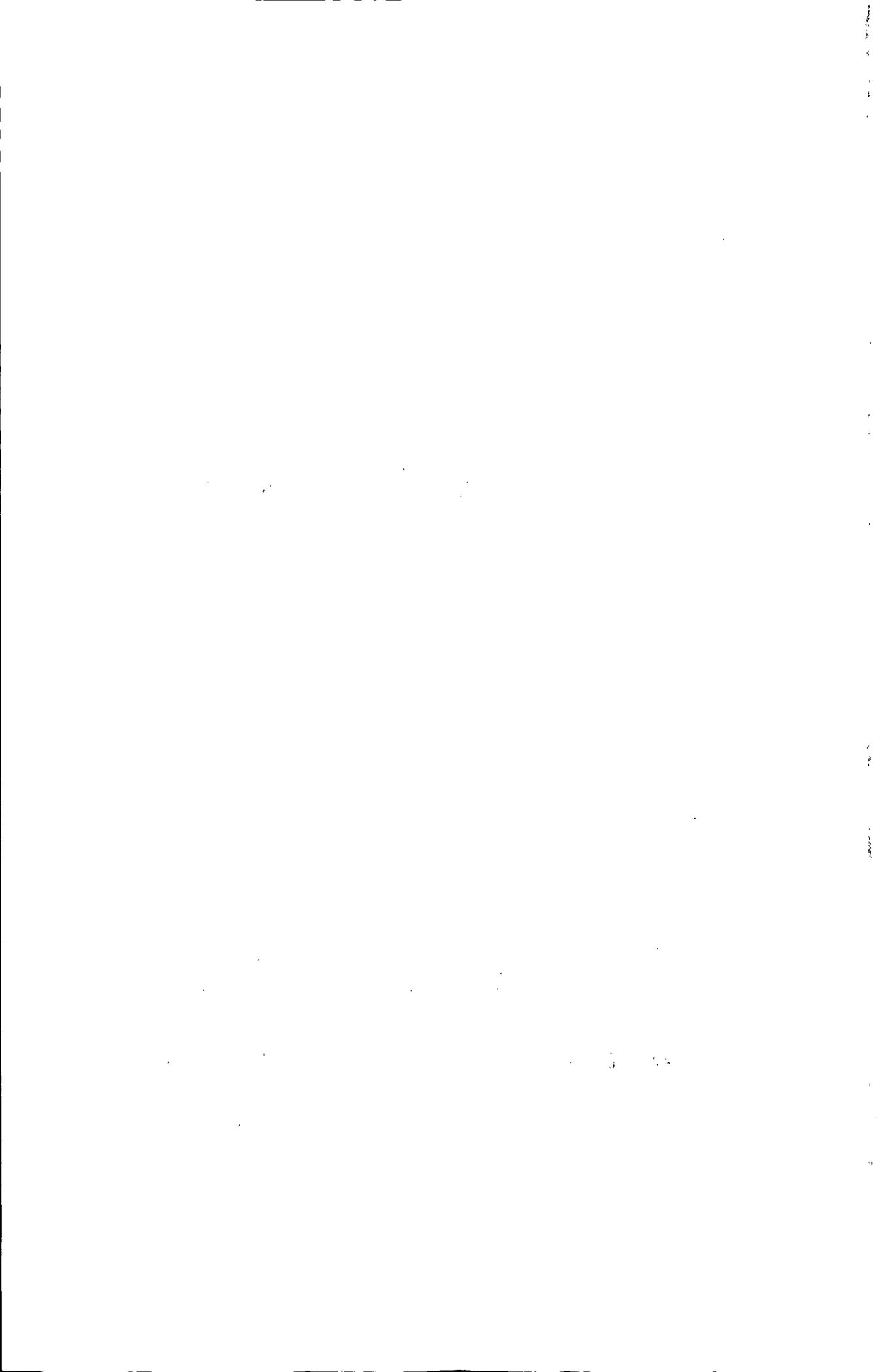
本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：

导师签字：

签字日期：2010 年 6 月 10 日

签字日期：2010 年 6 月 10 日



# 长江流域及黄、东海铝的生物地球化学循环 及其影响因素研究

## 摘 要

铝是海洋中的痕量元素,主要来源于陆地岩石风化产物的溶解并通过河流和大气沉降输送到海洋,海洋中溶解态铝的含量可用于示踪陆源物质输送、大气沉降及不同水团的混合,其海洋生物地球化学行为的研究受到广泛重视。黄、东海是世界上最宽广的陆架边缘海之一,接受大量来自黄河、长江等大河流域及东亚沙尘输送的陆源物质,同时受季风气候和太平洋西边界强流——黑潮入侵陆架的影响形成复杂的环流体系,是研究铝的生物地球化学循环的理想场所,其来源、通量、内部循环及其埋藏的研究对于丰富铝的生物地球化学研究具有重要的科学意义。本论文以长江流域和黄、东海为研究对象,系统地认识了长江流域和黄、东海铝的分布特征、时空变化及其影响因素,获得的主要认识如下:

2009年秋季调查期间长江主流溶解态铝的含量范围为146~1263 nmol/L,上游浓度显著地高于下游。长江主流溶解态铝的平均含量为 $548\pm 354$  nmol/L,与三峡截流前1997年调查的结果相比含量显著降低。长江北方支流溶解态铝的含量高于南方支流。三峡截流前后,长江上游及其主要北方支流溶解态铝的浓度年际变化不大,而长江下游及主要南方支流溶解态铝的浓度则较截流前显著降低。长江流域南、北支流溶解态铝的含量主要受两方面因素的影响:一、流域盆地岩石土壤组成、风化特点、气候条件、径流量等因素是造成南、北支流溶解态铝含量差异的主要原因;二、人为活动对溶解态铝含量有重大影响,部分支流如牛栏江由于受到人为活动的影响使得溶解态铝含量较1997年明显升高。人为活动的影响还体现在三峡大坝的建设上,长江截流使得上游流速减缓、坝区前水体存留时间延长、下游含沙量明显降低,这些均对南、北支流铝的分布和迁移转化产生明显的影响。长江流域溶解态铝的含量与我国及世界其它河流相比仍处于中等偏下水平,没有受到人为活动的明显扰动。我国主要河流中溶解态铝的含量随流域化学风化率增加而显著降低,主要受气候变化控制。

黄海海域溶解态铝的分布受黄海沿岸流、朝鲜沿岸流及黄海暖流的共同影

响,基本呈现出山东半岛以南近岸区域含量较高,黄海中部含量最低的平面分布特征。季节变化上,黄海溶解态铝的含量冬季略高于春季。影响黄海铝的生物地球化学循环的主要因素有:一、春季沙尘气溶胶在海洋表层的溶解释放,沙尘过境后黄海表层溶解态铝的含量显著升高,随深度增加含量逐渐下降。2007年春季航次开始阶段受到沙尘暴的影响,根据现场采集的沙尘气溶胶样品计算了沙尘输送通量和大气沙尘沉降带来的溶解态铝的沉降通量,估算了沙尘沉降对黄海表层溶解态铝含量的影响,估算结果与实测结果较好地吻合。二、浮游植物水华对黄海溶解态铝生物地球化学循环的调控作用。黄海水华发生过程中溶解态铝与硅酸盐的垂直分布剖面一致,且随着水华的发生、发展过程黄海中部表层溶解态铝的含量明显降低,水华过程中采集的悬浮颗粒物样品中 HAc-Al 提取态铝含量较非水华期明显升高,这些结果均说明浮游植物的生长对黄海海域铝的生物地球化学循环具有重要的影响。通量计算结果表明,黄海大气沙尘沉降带来的溶解态铝的输送通量与长江、鸭绿江等河流输送的通量相当,黄海溶解态铝的存留时间约为  $87\pm 9$  天。

东海中陆架溶解态铝的分布主要受长江及浙闽沿岸径流、台湾暖流、黑潮等水团的共同影响,基本呈现出沿岸区域含量较高,随离岸距离增加含量逐渐降低的平面分布特征。季节变化特征上,受陆源径流的季节变化影响东海中陆架溶解态铝的含量秋季高于冬季。通量计算结果表明,黑潮和台湾暖流的入侵对东海溶解态铝的分布影响非常显著,而河流输送通量则与大气干、湿沉降通量相当。东海中陆架溶解态铝的存留时间约为  $337\pm 154$  天。以溶解态铝含量作为长江陆源输送的示踪因子,根据三端员模型计算自长江口向西南琉球群岛方向延伸的 PN 断面上长江冲淡水、黑潮和台湾暖流的混合情况,估算春、秋季长江冲淡水在 PN 断面的影响程度。结果表明,长江冲淡水对陆架的影响程度秋季强于春季。长江冲淡水的影响主要集中在距河口 150 km 范围以内,至距河口 300 km 处长江冲淡水的影响小于 2%,主要受黑潮次表层水入侵的影响。

黄海中部海域现场和实验室的铝加富培养实验结果均表明,浮游植物生长过程中会有效地清除海水中的溶解态铝。Al 的加富会使培养初期浮游植物的比生长率降低,且降低的程度随铝加富浓度的增加而加大。Al 的加富虽然会延缓培养初期浮游植物的生长,但对最终的浮游植物生物量不产生影响。2007-2009 年

间在黄、东海用 20  $\mu\text{m}$  浮游植物网现场采集浮游植物样品,用草酸盐淋洗试剂淋洗以区分浮游植物细胞内结合态铝和细胞外吸附态铝。浮游植物总铝的含量范围为 4.4-48.6 mg/g 内,其中细胞内结合态铝的含量范围为 2.2 -48.0 mg/g。浮游植物总铝的含量在黄、东海的沿岸区域较高,随离岸距离的增加含量逐渐下降。而细胞内结合态铝占总铝比值则在黄海中部较高,长江口海域比较低。初步分析结果表明,硅藻样品中铝主要以细胞内结合态形式存在,而甲藻样品中铝则主要以细胞表面吸附态形式存在。硅藻水华发生初期浮游植物细胞内铝主要以结合态形式存在,而在水华衰退期则表面吸附态含量开始升高。

分析了黄海中部 E2 站、长江口 A13 站、浙闽沿岸 E5 站、东海中陆架 E6 站和东海陆坡 P4 站重力管及沉积物多管样品中的 Al/Ti 的平均比值变化情况,结果发现,E2 站、E5 站和 P4 站重力管沉积物样品中 Al/Ti 比值高于黄河、长江沉积物及黄土、土壤背景值中 Al/Ti 比值,表明黄、东海陆架边缘海海区沉积物中存在“过剩铝”信号。过剩铝占沉积物总铝的比例在黄海中部最高,达到 11.8%,且与生物硅含量正相关,在浙闽沿岸和东海陆坡海区过剩铝含量约为 5%,表明沉积物中的过剩铝含量与海洋生源的自生沉积有关。

关键词: 铝; 生物地球化学循环; 影响因素; 长江流域; 黄、东海

# Biogeochemical cycle study of aluminum in the Changjiang Drainage basin, the Yellow Sea and the East China Sea

## Abstract

Aluminum is the trace metal in the ocean, mainly comes from the dissolution of weathering products and can be used as the tracer of terrestrial input, atmospheric deposition and mixing of different water masses. The study of marine biogeochemical cycles of aluminum in natural waters gets more and more attentions these years. The Yellow Sea (YS) and East China Sea (ECS) is the most extensive continental shelf in the world. It receives huge amounts of terrestrial materials from large rivers (e.g., Changjiang, Huanghe etc.) and from East Asia dust storms. The current systems in the YS and ECS are regulated by the seasonal variability of monsoons and incursion of Kuroshio and Taiwan Warm Current. Therefore, the YS and ECS is an ideal place to study the source, sink, internal cycles of aluminum in the continental shelf region. The knowledge of biogeochemical cycles of aluminum in the shelf region can help scientist to deeply understand its behavior in the ocean. This thesis presents the results of biogeochemical cycles of aluminum in the Changjiang drainage basin, the YS and the ECS shelf. The distributions, seasonal variations and its effect factors are mainly discussed. The main results are listed below.

Water samples were collected from river mouth upstream over a distance of 3500-4000 km in Changjiang and its 15 northern and southern tributaries during September-October in 2009. The concentrations of dissolved aluminum in the main stream of Changjiang range from 146 to 1263 nmol/L, with an average of  $548 \pm 354$  nmol/L. The concentrations of dissolved aluminum are higher in the upstream than the downstream, and are also higher in the northern tributaries than the southern tributaries. Compared with the results obtained at April-May 1997 before the construction of Three Gorges Dam (TGD), the concentrations of dissolved aluminum in the upstream of Changjiang and major northern tributaries show little annual

variations. However, the concentrations of dissolved aluminum in the downstream of Changjiang and southern tributaries decrease dramatically after the construction of TGD. Source rocks in the drainage basin and weathering characteristics are the first control factor on the concentrations of dissolved aluminum in the northern and southern tributaries. Several tributaries are contaminated by human activity (e.g. Nulanjiang). Construction of TGD in the main stream at the Yichang brings several influences, for example, decreasing the water flow and increasing the water residence time before the dam, decreasing the suspended particle contents after the dam etc. All of these influences will change the concentrations and transportations of dissolved aluminum in the Changjiang. Compared with the other Chinese and world rivers, the concentrations of dissolved aluminum remain at the lower level. The concentrations of dissolved aluminum in different drainage basins in China are mainly controlled by the weather characteristics.

Three cruises were carried out aboard R/V *Beidou* in March-April 2007, February 2009 and March-April 2009, respectively, to understand the biogeochemical behaviors of aluminum in the YS. The distributions of dissolved aluminum in the YS are influenced by the mixing of Yellow Sea Coastal Current, Korean Coastal Current and the Yellow Sea Warm Current. The concentrations of dissolved aluminum are high in the coastal area of Shandong peninsula and relative low in the central YS. The concentrations of dissolved aluminum in winter are higher than the average concentrations in spring. Strong East Asia dust storms in spring have important impacts on the distributions of dissolved aluminum in the YS. The concentrations of dissolved aluminum show surface maximum profiles after the dust deposition, which are quite different with the normal profiles in the shelf. The impact of one dust deposition on the increment of dissolved aluminum in the top mix layer of YS is estimated. The estimation matches with the real measured results very well. The concentrations of dissolved aluminum in the top mixed layer of the central YS decrease sharply during the spring bloom. The vertical profiles of dissolved Al are similar with that of silicate during the bloom, which shed light on the biological

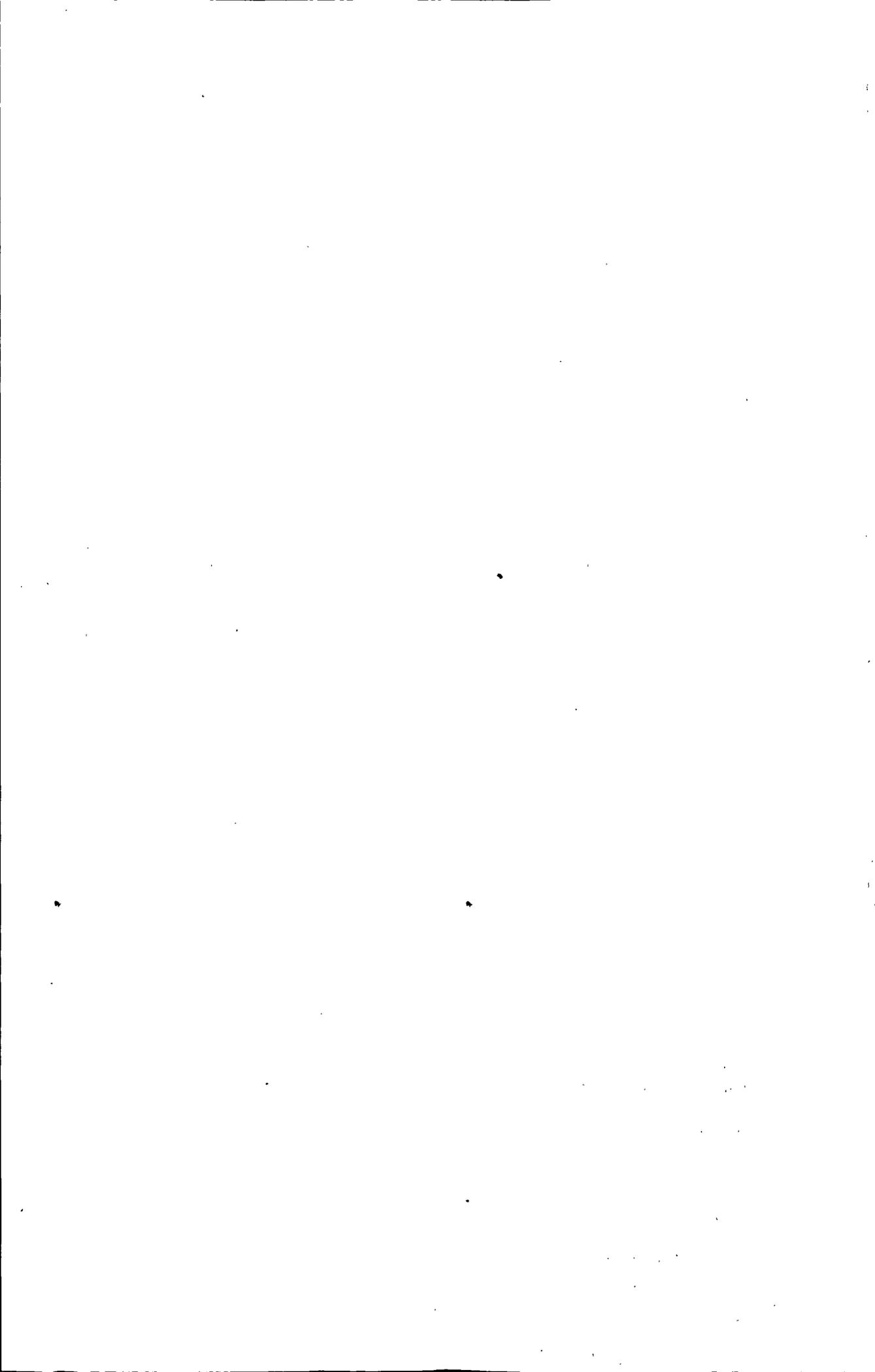
mediation of dissolved Al in the YS. The HAC-Al fractions in the suspended particles increase during the bloom. Input fluxes of dissolved Al from atmospheric deposition, riverine input and exchanges with the East China Sea and Bohai are estimated, in which the atmospheric deposition is the major source of dissolved Al in the SYS. Combined the dissolved Al inventory with the total input flux, a  $87\pm 9$  days' residence time of dissolved Al in the SYS is inferred.

Two cruises were carried out aboard R/V *Beidou* in November-December 2006 and February 2007, respectively, to understand the biogeochemical behaviors of aluminum in the ECS shelf. The distributions of aluminum in the YS and ECS show the effects of land-source inputs from the Changjiang and the adjacent rivers in the Zhejiang and Fujian Province and also from water masses mixing from Kuroshio and Taiwan Warm Current, with obvious seasonal variations. The concentrations of dissolved aluminum are high in the coastal area of the ECS shelf and decrease with the distance from the coast. The distributions and seasonal variations of dissolved aluminum in a southeast transect from the Changjiang Estuary to the Ryukyu Islands (i.e. PN section) in the ECS shelf are mainly discussed in the thesis. Combining the different inputs from the Changjiang, atmospheric deposition, Kuroshio waters and Taiwan Warm Current with the total amount of Al, a simple budget was established for the ECS Shelf. The incursion of Kuroshio Subsurface Water and Taiwan Warm Current has significant impact on the distribution of dissolved aluminum in the ECS Shelf. The input flux from atmospheric deposition is similar with that of river. The results reveal an average residence time of  $337\pm 154$  days for dissolved Al. The impact of Changjiang terrestrial materials over the continental shelf (PN section) is discussed. Using three distinct aluminum-salinity end-members, it is determined that the contribution of the Changjiang in the autumn is significant than the spring. The impact of Changjiang is highest at the station nearest the Changjiang Estuary, and decreased seaward along the PN section within a distance of 150 km. At a distance of 300 km from the Changjiang mouth, the freshwater input was hardly seen and the incursion of Kuroshio waters became dominant.

Results of aluminum enrichment incubation experiments both *in situ* during the cruise in the YS and in lab show that phytoplankton can scavenge the dissolved aluminum from the water column effectively. The enrichment of aluminum will decrease the specific growth rate of phytoplankton in the initial stage, and this effect become serious with the increasing aluminum enrichments. However, the enrichment of Al in the incubation system doesn't affect the total phytoplankton biomass compared with the control group. Several phytoplankton samples were collected during 2007 and 2009 in the YS and ECS by the 20  $\mu\text{m}$  phytoplankton sieves. The phytoplankton samples were dealt with the trace metal clean reagent to differentiate the intra-cellular Al and extra-cellular Al contents. The total contents of aluminum in phytoplankton collected in the YS and ECS shelf range in 4.4-48.6 mg/g, with the intra-cellular Al contents of 2.2 -48.0 mg/g. Total aluminum contents in phytoplankton are high in the coastal area and decrease with the increasing of distance from the coast. However, the ratio of intra-cellular to total Al contents in phytoplankton is high in the central YS and low in the Changjiang Estuary. Aluminum exists in the intra-cellular pool for the diatom, while in the extra-cellular pool for the dinoflagellates. During the diatom bloom in the YS, Al exists in the interior pool at the early stage of bloom and change to surface associate phase during the decay of bloom.

Gravity core sediments were collected in the central YS (E2), Changjiang Estuary (A13), coastal area of Zhejiang and Fujian (E5), mid ECS shelf (E6) and ECS edge (P4) aboard the R/V *Dong Fang Hong 2* in September 2002. The average ratios of Al to Ti in the gravity core sediments collected in stations E2, E5 and P4 are higher than the source terrestrial materials from Huanghe, Changjiang, loess and soil, which indicate the existence of excess aluminum in the continental shelf. The average contents of excess aluminum at stations E2, E5 and P4 are 11.8%, 5.4% and 5.1%, respectively, which shed light on the biogenic deposition of aluminum in the YS and ECS Shelf.

**Keywords:** Aluminum; biogeochemical cycle; effect factor; Changjiang drainage basin; Yellow Sea and East China Sea

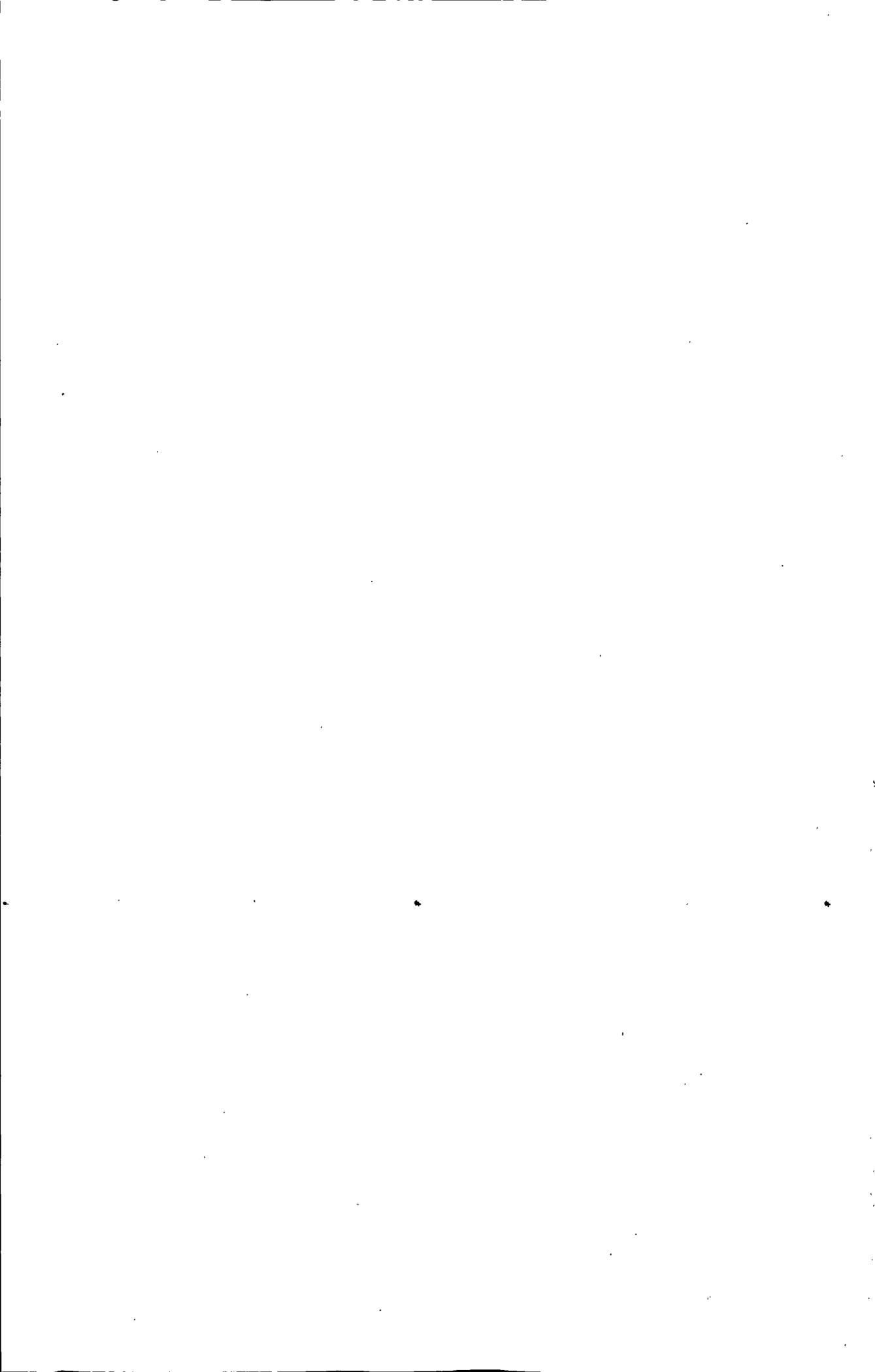


## 目 录

0 前言.....	1
1 文献综述.....	4
1.1 环境中的铝.....	4
1.2 影响铝海洋生物地球化学行为的主要因素.....	12
1.3 沉积物和悬浮颗粒物中铝的形态分布及其研究意义.....	20
1.4 研究工作总体思路及框架.....	23
2 研究区域和分析方法.....	25
2.1 研究区域和调查航次.....	25
2.2 样品分析方法.....	33
3 长江流域溶解态铝的生物地球化学研究.....	42
3.1 前言.....	42
3.2 样品采集.....	42
3.3 长江流域溶解态 Al 的生物地球化学行为.....	43
3.3.1 长江流域溶解态 Al 的分布特点.....	43
3.3.2 长江流域溶解态 Al 含量的年际变化.....	49
3.3.3 影响长江流域溶解态 Al 分布的主要因素.....	53
3.3.4 我国及世界主要河流溶解态 Al 含量的对比.....	58
3.4 小结.....	62
4 黄海铝的生物地球化学研究.....	64
4.1 前言.....	64
4.2 样品采集.....	65
4.3 2007 年春季航次.....	68
4.3.1 平面分布特征.....	68
4.3.2 断面分布特征.....	70
4.3.3 BM1 连续站分布特征.....	73
4.3.4 悬浮颗粒物中铝的形态分布特征.....	75

4.4 2009 年航次.....	78
4.4.1 2009 年冬季背景场航次.....	78
4.4.2 2009 年春季水华追踪航次.....	80
4.5 影响黄海铝生物地球化学行为的主要因素.....	84
4.5.1 大气沉降和湍流扩散.....	84
4.5.2 浮游植物水华的影响.....	86
4.6 黄海溶解态铝的存留时间.....	88
4.7 小结.....	91
5 东海铝的生物地球化学研究.....	92
5.1 前言.....	92
5.2 样品采集.....	92
5.3 结果与讨论.....	93
5.3.1 平面分布特征.....	93
5.3.2 断面分布特征.....	98
5.3.3 东海溶解态铝分布的影响因素.....	103
5.3.4 PN 断面溶解态铝分布的季节、年际变化特征.....	105
5.3.5 东海中陆架溶解态铝的存留时间.....	108
5.3.6 长江输送的陆源物质对东海陆架的影响.....	111
5.3.6 黄、东海溶解态铝的含量与其它大洋的对比.....	113
5.4 小结.....	115
6 浮游植物对铝的清除机制及其在沉积物中的记录.....	116
6.1 前言.....	116
6.2 样品采集.....	117
6.3 浮游植物水华对铝的清除机制初探.....	119
6.3.1 现场和实验室培养实验结果.....	119
6.3.2 浮游植物细胞内 Al 的含量及存在形态.....	124
6.4 生源颗粒物清除的铝在沉积物中的记录.....	127

6.4.1 黄、东海典型站位沉积物中的“过剩铝”.....	127
6.4.2 黄、东海沉积物中“过剩铝”含量与生源颗粒物沉降通量的耦合...131	
6.5 小结.....	133
7 结论.....	135
参考文献.....	138
致谢.....	163
博士在读期间主要的学术论文成果.....	164



## 前 言

痕量元素及其同位素在海洋生物地球化学研究中起着非常重要的作用,一些痕量元素(如 Fe、Co、Cu 等)作为微量营养元素参与生物地球化学循环,影响海洋中碳的循环;另一些痕量元素(如 Al、Mn 等)则是不同来源输送的示踪因子(GEOTRACES 科学计划, 2005)。同时,痕量元素及其同位素还可以用于研究海洋中不同时间尺度上的混合过程,通过沉积物、珊瑚礁中的记录反演古海洋生产力、古洋流、古环境缺氧等的变化,这对于了解全球环境变迁有着重要的意义(Bentalab and Fontugne, 1998)。自上世纪 90 年代起,科学家们开始考虑系统地研究全球痕量元素及其同位素的海洋生物地球化学循环,并逐渐形成了一个新的科学研究计划 GEOTRACES。这一科学计划旨在研究痕量元素在不同边界(海—气、陆—海、沉积物—水界面)的交换通量及其在海洋自身的内部循环(生物吸收、化学清除、物理转移);另一个研究重点为利用痕量元素作为古海洋学研究的示踪剂(Anderson and Henderson, 2004)。

近几十年来,铝的海洋生物地球化学研究一直引起科学家们的广泛关注。铝是岩石中含量最高的金属元素,其铝硅酸盐矿物的风化过程是大气 CO<sub>2</sub>重要的汇,对铝的生物地球化学循环方面的深入研究有助于更好的在地质年代范畴内理解大气圈与地圈的耦合(Zhang et al., 2003)。由于铝硅酸盐在风化过程中的低溶解度及其在天然水体中存留时间较短等方面的原因,天然水体中溶解态铝的含量很低,属于痕量元素,常被用作陆源物质输送和大洋不同水团混合的示踪剂。在高营养盐寡叶绿素的赤道太平洋海域的研究结果发现,微量营养元素 Fe 的匮乏是造成此现象的主要原因(Geider and LaRoche, 1994; Jickells et al., 2005)。而大洋中 Fe 的分析相对困难,缺乏合适的同位素分析方法,通过对太平洋、印度洋大空间范围内溶解态 Al、Fe 剖面的耦合研究结果发现,溶解态 Al 是大洋中 Fe 输送的有效指示因子,这为大洋 Fe 循环研究提供了有效的途径(Measures and Vinc, 1999; Vinc and Measures, 2001; GEOTRACES 科学计划, 2005)。此外,由于沉积物中生物硅的保存效率较有机碳高,利用沉积物中的生物硅含量反演古生产力变化成为热点研究领域之一(DeMaster et al., 1996; Liu et al., 2002)。生物硅在海洋中的再循环是硅的重要补充机制,关于生物硅的溶解速率及其限制因子方

面的研究发现,海洋中溶解态 Al 的含量对生物硅溶解有着较强的抑制作用,因此陆源物质输送和大气气溶胶中 Al 的溶出影响了不同区域生物硅的溶出特性 (Dixit et al., 2001; Dixit and Cappellen, 2002; Gehlen et al., 2002, 2003)。

国际上关于铝的生物地球化学研究始于上世纪七十年代,已对世界主要河流、河口(任景玲等, 2002a)、太平洋(Orians and Bruland, 1986)、大西洋(Vink and Measures, 2001; Kramer et al., 2004)、南北极海域(van Bennekom et al., 1991; Measures, 1999)、地中海(Measures and Edmond, 1988)、印度洋(Measures and Vink, 1999; Obata et al., 2004)等大洋及近海、海湾进行了广泛的研究,研究内容涉及溶解态铝的时空分布、影响其分布的主要因素、主要来源及输送通量、内部循环转化等。目前已进行的研究结果表明,海洋中溶解态铝的分布特征存在很大地域差异。一般来说,近岸海区由于受到河流输送的影响含量高于大洋,大洋中溶解态铝的垂直表现为表层最高,中间层最小,底层含量略有上升的分布特点,表明受到大气沙尘沉降和底层沉积物再悬浮释放的影响。但关于铝在水体中的形态分布、迁移转化、生物活动的影响、沉积物—水界面通量及其在沉积物中的埋藏等方面的研究仍需深入。我国关于铝的海洋生物地球化学研究起步较晚,目前见诸报道的结果主要集中在一些重要的河流、河口体系及海湾,如鸭绿江口(Xu et al., 2002)、双台子河口、滦河口、椒江口(Zhang et al., 1999a)、长江流域及河口(Zhang et al., 2003)、珠江流域及河口(Zhang et al., 1999b)、胶州湾(谢亮等, 2007),而对于我国陆架边缘海的研究却开展得较少,目前的认识仅来自于黄海个别站位和东海一个断面的分布(Ren et al., 2006)。综上所述,目前国内关于溶解态铝的生物地球化学循环方面的研究尚处于起步阶段,研究缺乏系统性和连续性,对我国主要陆架边缘海溶解态铝的分布特征及其季节性变化规律、来源、影响其分布的主要因素、沉积物中的记录等都缺乏深入、系统的认识,这对我们参与国际痕量元素海洋生物地球化学循环方面的研究十分不利。

本论文将在我国主要河流流域(长江流域)及陆架边缘海(黄、东海)铝的分布、不同形态间的分配、影响其生物地球化学循环的主要因素及其在环境中的记录等方面开展工作。长江源自青藏高原唐古拉山,流经我国十个省区,汇集700多条大小河川,自上海汇入东海(朱道清, 1993)。长江流域海拔相差5000-6000米,流域地质构造复杂、岩石类型多变,南北支流流域的气候特点、植被和降雨

量均不同, 继而造成岩石风化特点存在显著差异(张经, 应时理, 1996; Zhang et al., 2003)。河流中的溶解态铝主要来源于流域的岩石风化产物, 因此其含量可以作为指征流域风化特点的有效示踪因子, 而长江流域则提供了研究不同南北支流溶解态铝含量与流域岩石组成、风化特点之间相互关系的理想场所。长江三峡工程的建设使长江径流量、输沙量大幅度下降, 约有 60% 的颗粒物被三峡库区拦截, 且改变了长江径流量和输沙量的洪、枯季节变化(Yang et al., 2002; Dai et al., 2006; Yang et al., 2006a, b, 2007; Tullos, 2009; Xu et al., 2009) 和向东海的物质输送通量及其结构(Gong et al., 2006; Chai et al., 2009; Yao et al., 2009)。三峡大坝的兴建对流域不同支流土壤侵蚀、岩石风化的影响, 以及作为风化产物示踪因子的溶解态铝含量的响应值得人们关注。黄、东海是我国主要的陆架边缘海, 它接受大量黄河、长江等河流及东亚沙尘输送的陆源物质, 同时受季风气候及西边界强流——黑潮的共同作用形成独特的环流体系(Su, 1998)。黄、东海元素的生物地球化学循环直接影响其向西北太平洋的输送通量。本论文拟以铝作为示踪元素研究陆源物质输送对我国陆架边缘海不同区域的影响, 认识溶解态 Al 在生源颗粒物表面的清除机制及其在沉积物中的埋藏, 深入认识影响铝的生物地球化学循环的关键过程。由于黄、东海的水文条件具有明显的地域性差异, 研究的侧重点也有所不同。黄海每年冬、春季受东亚沙尘输送影响明显, 由于黄河、长江直接汇入渤海、东海其对黄海的影响相对较小, 黄海中部海域每年春季均发生季节性水华, 这些特点使得黄海成为研究沙尘输送、浮游植物水华对陆架海区溶解态铝分布影响的理想场所。同时由于黄海中部海区受周边河流输送的陆源物质影响较小, 且沉积环境较为稳定, 为研究生源颗粒物清除的铝在沉积物中的记录提供了可能。而东海受到长江等河流输送的大量陆源物质和台湾暖流、黑潮等水团入侵陆架的影响, 不同水团之间的混合对溶解态铝的分布起着重要的作用。因此, 对东海铝的海洋生物地球化学循环的研究重点则放在以溶解态铝含量为示踪因子探讨不同水团之间的混合上。

由于本人对海洋学研究的悟性不足, 研究的深度和广度还有很多欠缺, 对许多问题的认识较为浮浅, 无法清晰地看到数据背后所蕴含的规律, 许多认识都需要进一步的推敲和佐证。论文的诸多不足之处, 竭诚敬请各位老师批评指正。

# 1. 文献综述

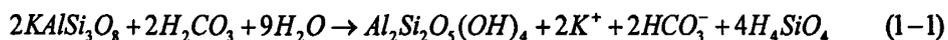
## 1.1 环境中的铝

### 1.1.1 中国主要流域盆地岩石土壤组成及风化特点

铝是地壳中含量最高且相对稳定的金属元素 (8.1%, Taylor, 1964), 与氧、硅一起形成地壳中分布最广的岩石。铝硅酸盐矿物的风化过程是大气中  $\text{CO}_2$  重要的汇, 每年约有  $0.7 \times 10^9 \text{ t CO}_2$  通过陆地风化作用被固定并最终转移到海洋中, 占全球矿物风化作用消耗  $\text{CO}_2$  总量的 58%, 其过程对于深入理解岩石圈、大气圈、生物圈的相互耦合及研究全球碳循环和地质历史时期的全球气候变化等方面均具有重要的意义 (Velbel, 1993; Suchet and Probst, 1993, 1995; Huh et al., 1998; Stallard, 1998; 李晶莹, 张经, 2002)。

地表岩石风化产物溶解进入河流、海洋, 是天然水体中离子的主要来源, 其主要离子组成受到流域岩石矿物组成及河流径流量的影响, 而流域的气温、地势、植被的影响次之 (夏星辉等, 2000; 李晶莹, 张经, 2002)。研究结果表明, 岩石组成是控制河流化学风化作用的最主要因素, 碳酸盐岩和蒸发岩类虽只占全球出露岩石面积的 17%, 但其化学风化作用贡献的溶解物质占全球总量的 63% (Blum, 1997)。化学风化作用随河流径流增大而变强 (Meybeck, 1976), 随海拔高度升高而减弱 (Summerfield and Hulton, 1994), 随温度、降雨量增大而增强 (Pinet and Souriau, 1988), 随植被覆盖率增大而增强 (Schwartzman and Volk, 1989; Berner, 1992; Gislason et al., 1996)。中国流域盆地的化学风化率在  $16 \sim 166 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$  范围内波动, 与全球平均岩石化学风化率  $36 \text{ t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$  相当, 具有北低南高的分布趋势, 其中长江流域由于受到丰沛的降雨及流域内碳酸盐矿物含量较高的影响, 其化学风化率高达  $271 \text{ mm}/\text{ka}$  (Summerfield and Hulton, 1994; Gaillardet et al., 1995; 李晶莹, 张经, 2003)。而中国流域盆地的机械剥蚀率则表现为南北低中间高的分布特点, 尤以流经黄土高原中部河流的机械剥蚀率最高 (李晶莹, 张经, 2003)。

大多数铝硅酸矿物的化学风化过程都是非协同式的, 在反应中伴随着矿物相的转变与次生矿物的形成, 例如长石在表生环境中的风化转化为高岭石 (1-1):



这种风化过程通常进行得比较缓慢,且难以进行到底。风化壳中常见的次生矿物包括石膏、方解石、蛭石、蒙脱石、高岭石、蛋白石、赤铁矿、针铁矿和水铝石,这些次生矿物的稳定性依次增加,所以当风化过程在极端条件下进行得十分彻底时将形成由 Fe、Al 的氧化物为主的矿物组合(张经,2009)。硅酸盐类岩石虽然风化反应速率较慢,在短时间尺度上对全球 CO<sub>2</sub>含量变化不灵敏,但从地质时间尺度上是净碳汇。与硅酸盐风化过程相反,碳酸盐矿物的化学风化过程主要是协同式的,其风化产物转化为液相,例如方解石在二氧化碳和水的共同作用下转变为碳酸氢盐(1-2):



而碳酸氢根离子在海洋中被浮游植物利用并最终转变为海底沉积岩的同时又释放回大气 1mol CO<sub>2</sub>,因此碳酸盐风化过程在短时间尺度内固定大量大气中的 CO<sub>2</sub>,但从地质年代尺度上来讲并不是碳汇(Berner,1991,1992;徐胜友,蒋忠诚,1997;邱冬生等,2004)。

表 1-1 给出了我国主要岩石类型的化学成份。地表岩石主要分为三大类:火成岩、沉积岩和变质岩,其中火成岩主要由长石、石英、云母、角闪石、辉石和橄榄石等硅酸盐矿物,及少量的磁铁矿、钛铁矿、锆石、磷灰石和榍石等副矿物组成;沉积岩主要包括泥质岩、砂岩和碳酸盐岩;变质岩主要包括大理石、板岩、片岩和片麻岩。贵州、广西、重庆—鄂西、湘南等地区岩石类型主要以碳酸盐为主,由于该地区处于热带—亚热带温暖、湿润的气候环境,化学风化作用较强;我国广大南方地区的岩石类型主要是硅酸盐及其他岩类,由于流域气候温暖湿润其风化作用也相对较强;而西北、华北和东北地区的岩石类型主要为砂层砂岩及酸性火山岩,且气候干燥、寒冷,化学风化作用相对较弱(邱冬生等,2004)。

土壤是发育于风化壳上部的复杂地质体,包括空气、水、正在分解的有机质、活的动植物、岩石风化的残屑与次生矿物等,其组成除受到岩石母质影响外,气候与其控制下的植被是重要的影响因素(张经,2009)。我国的气候类型主要分为干旱寒冷、潮湿寒冷、干旱炎热与潮湿炎热等几种类型。从西部的干旱天气到东部的潮湿天气变化过程中,植被也存在着自针叶、落叶林向阔叶与长绿林带的

演替, 化学与生物风化作用逐渐加剧 (例如自西部的荒漠与风沙土到东北的暗棕壤与黑钙土)。而气候自寒冷向炎热转变的过程中, 微生物的降解与物质自流域集水盆地的流失明显加快, 土壤中有机的含量明显降低 (周涛等, 2003; 孙维侠等, 2004; 张经, 2009)。

表 1-1 我国主要岩石类型的化学成份

岩石类型	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	参考文献
砾砂岩	64.73	0.32	10.06	1.84	0.77	0.063	1.16	7.40	1.38	2.74	5.40	1
页岩	57.43		17.71	4.66*			1.89		0.12	11.32		2
碳酸盐岩	1.70		0.56	0.26		0.011	0.39	53.39	0.02	0.23		3
粘土	45.60	0.91	27.50	10.02	0.39		1.58	2.34				4
花岗岩	71.27	0.25	14.25	1.24	1.62	0.08	0.80	1.62	3.79	4.03	0.33	5
花岗闪长岩	64.98	0.52	16.33	1.89	2.46	0.09	1.94	3.70	3.67	2.95	0.29	5
正长岩	63.30	0.57	17.52	2.79	1.15	0.29	0.86	1.43	4.07	7.48	-	5
玄武岩	48.26	2.21	14.99	4.18	6.95	0.20	7.00	8.07	3.40	2.51	0.35	5
纯橄榄岩	39.39	0.06	0.47	2.97	5.42	0.20	46.49	0.22	0.64	0.09	0.39	5

(注: 1: 叶浩等, 2006; 2: 刘庆新等, 2007; 3: 钱一雄等, 2009; 4: 刘恒, 2006; 5: 张家诚, 李文范, 1986)

Martin 等 (1983) 报导了世界主要河流颗粒物中 Al、K、Na 的含量, 他认为不同纬度河流颗粒物中的元素含量并不相同, 这主要是由于热带河流颗粒物主要来源于流域土壤 (历史风化产物), 而北极地区和寒带河流颗粒物则主要来源于岩石碎屑 (现代风化产物)。陈静生等 (2000) 报道了我国东部主要河流中 16 种常量和微量元素的含量, 结果表明中国南方河流颗粒物中 Al 的含量显著高于北方河流, 而 K、Na 的含量则显著低于北方河流 (表 1-2), 这一结果与 Martin 等 (1983) 的结果相吻合。东部主要河流悬浮颗粒物的矿物组成中伊利石的含量为 22%~38%, 南北河流变化范围不大; 蒙脱石的含量为 15%~62%, 含量从东北向华南逐渐降低; 高岭石的含量为 11%~55%, 从东北向华南含量逐渐升高, 蒙脱石与高岭石的比值则趋于降低 (陈静生等, 2000)。东部河流表层沉积物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% 含量为 5.12%~12.24%, 由北向南含量逐渐增加, TiO<sub>2</sub>% 含量变化范围为 0.40%~0.67%, 除长江和珠江含量相对较高外, 其它河流基本相近 (陈静生等, 2000)。

表 1-2 中国东部主要河流颗粒物的元素组成 (%)

河流	Al	Ca	Mg	K	Na	Ti	Fe	Mn	文献
黑龙江	6.14	1.60	1.37	2.09	1.22	0.471	3.52	0.0908	陈静生等, 2004
嫩江	5.96	1.32	0.89	2.64	0.72	0.491	4.41	0.0832	
松花江	6.03	2.00	1.34	2.50	0.99	0.773	4.94	0.0602	
乌松里江	7.30	2.705	2.475	2.715	0.865		6.09	0.0396	
图们江	7.21	2.01	2.00	2.56	0.87		6.96	0.0456	
鸭绿江	7.25	2.32	1.65	2.87	0.97		5.87	0.0404	
辽河	6.80	3.01	2.12	2.16	0.93		3.156	0.0457	
滦河	5.95	2.536	1.76	2.45	1.02	0.485	3.855	0.0661	
黄河	5.47	4.586	2.378	2.51	1.45	0.399	2.859	0.0486	
淮河	5.48	2.056	1.029			0.438	4.12	0.0814	
汉江	6.43	1.899	1.693			0.525	4.11	0.0595	
长江	7.19	3.048	2.484	2.125	0.495	0.628	5.131	0.0560	
赣江	7.90	1.35	1.04	2.22	0.48		5.31	0.0573	
钱塘江	7.48	7.281	1.170	1.92	0.51	0.463	3.304	0.0938	
闽江	9.77	0.647	0.546	1.62	0.49	0.513	5.019	0.1072	
珠江	9.485	0.672	0.877	1.125	0.64	0.577	5.051	0.0551	

张经 (2009) 总结了世界上南、北半球从极地到赤道的不同大陆与岛屿地区的重要河流中悬浮颗粒物的元素组成, 计算了不同流域盆地的风化作用指数 (WI), 其计算公式如下:

$$WI = \frac{n(Al) + n(Fe) + n(Si)}{n(Ca) + n(K) + n(Mg) + n(Na)} \quad (\text{物质的量之比})$$

并将 WI 与流域集水盆地的气候特点作图时发现, 对应于气候带由温带向热带的更迭, WI 由北向南逐渐增加, 即流域内悬浮颗粒物中活泼性组分 (Ca, K, Mg, Na 等) 含量下降, 而稳定成分 (Al, Fe, Si 等) 含量上升, 体现出风化作用与气候条件的依存性。

### 1.1.2 天然水体中的铝及其存在形态

铝随着岩石、土壤风化产物在天然水体中的溶解进入河流、海洋。自然状态下水体中的铝有多种物理-化学形态, 主要以颗粒态、溶解态和胶体态的形式存在 (Driscoll and Kimberley, 1996)。海洋学研究中一般以 0.45  $\mu\text{m}$  孔径的滤膜过

滤来区分颗粒态和溶解态,被滤膜截留的部分为颗粒态( $\geq 0.45 \mu\text{m}$ ),通过滤膜的部分称为“溶解态”( $\leq 0.45 \mu\text{m}$ )。近年来随着切向流超滤技术的发展,“溶解态”又可以根据超滤膜孔径的不同(自 1000 Da - 10 kDa 不等)进一步区分为“真溶解态”和“胶体态”(Moran et al., 1993; Guo et al., 1994, 2000a, b; Martin et al., 1995; Buessler et al., 1996; Greenamoyer et al., 1997; Wen et al., 1999; Gustafson and Gschwend, 1997)。

颗粒态铝主要来自于原生矿物和次生矿物风化侵蚀的碎屑和溶解态铝由于水体 pH 改变形成的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Kopáček et al., 2009)。天然水体中溶解态铝的存在型体主要有无机离子形式 ( $\text{Al}_i$ ) 和有机配体形式 ( $\text{Al}_o$ ), 包括游离的  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Al}-\text{OH}$ 、 $\text{Al}-\text{F}$ 、 $\text{Al}-\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{Al}-\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Al}-\text{Org}$  (有机配体) 等络合物形式, 其中  $\text{Al}-\text{F}$  和  $\text{Al}-\text{Org}$  是溶解态铝的主要存在型体, 而铝的主要毒性形态  $\text{Al}^{3+}$  和羟基络合态的  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  在总溶解态铝中的比例并不大 (Helliwell et al., 1983; Sadler and Lynam, 1987; Bi, 1995a,b; Bi et al., 1997, 2001b)。当河流中有机质含量较高时, 腐殖酸和较小分子量的富里酸成为水体中溶解态铝的主要配体, 形成的胶体态有机络合物有效地降低了铝的生物毒性 (Witters et al., 1990; Vance et al., 1996)。研究表明, Nova Scotia 沿岸和开阔大洋水中胶态 Al 占溶解态总量的 5%~15%, 而太平洋海水中的胶态 Al 含量在 <1%~11% 范围内变化 (Moran and Moore, 1989; Reitmeyer et al., 1996)。由于超滤过程中胶体的絮凝及其在超滤膜上的吸附等原因, 可能会造成超滤膜分离得到的胶体含量偏低 (Moran and Moore, 1989; Reitmeyer et al., 1996)。总之, 天然水体中铝的赋存形态极为复杂, 例如仅羟基结合态就有单体、聚合、胶体聚合及无定形氢氧化铝等形式, 且羟基络合物的组成与水体 pH 密切相关, 当  $\text{pH}<4$  时铝主要以游离的离子形态存在,  $\text{pH}=6$  时形成难溶的  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 而在海水 pH 条件下则主要以  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  形式存在 (图 1-1, Bi, 1995a, b; Stumm and Morgan, 1996; Bi et al., 1997; Elkins and Nelson, 2002)。

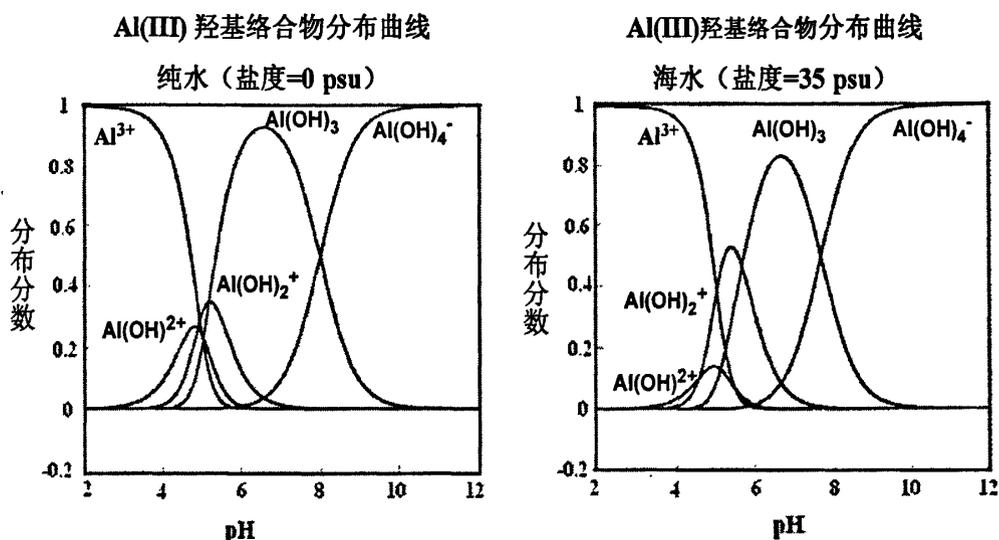


图 1-1 纯水和海水（盐度=35）中铝的羟基络合物分布曲线（改自 Stumm and Morgan, 1996; Elkins and Nelson, 2002）

目前能够直接进行天然水体中铝的形态分析的方法还相对较少，通常将吸附色谱（装填 Chelex-100, Sep-Pak C-18, Fractogel DEAE 吸附剂）、尺寸排阻色谱（超滤富集后）与 ICP-MS 联用或离子交换/有机溶剂萃取与石墨炉原子吸收联用测定天然水中铝的存在形态（Driscoll, 1984; 干宁等, 2000; Haraldsson, 1993; Haraguchi et al., 1995; 林海等, 2004; Ščančar and Milačič, 2006）。高效液相色谱法对于土壤溶液、茶叶浸泡液、血清、环境与生物样品中铝的形态分析具有一定的优势（练鸿振等, 2004a），而电化学、荧光的分析方法则可应用于自来水、矿泉水及河水中铝的形态分析（雷建平等, 2002; 练鸿振等, 2004b）。科学家根据 Al 与各种离子络合的平衡常数及现有的热力学常数，通过建立适当的模型来计算各种形态的浓度。但由于选取的平衡常数不合适、建立的模型与天然水体系相比相对简单等原因，计算出的结果与实际有一定的偏差（Mackin and Robert, 1983; 栾兆坤, 1987; Bi, 1995a, b; Bi et al., 1997; Guibaud and Gauthier, 2005）。也有研究者通过实验测定天然水体中存在的配体与铝络合的条件稳定常数，例如富里酸在 pH=5 的条件下与铝络合的条件稳定常数约为  $10^6 \text{ M}^{-1}$ ，说明形成的铝-富里酸络合物比较稳定，但在天然水体 pH 条件下富里酸还不足以与羟基竞争（Elkins and Nelson, 2002）。Alberti 等（2005）采用 Chelex 100 树脂滴定（RT）的方法测定了天然水体条件下（pH、盐度、金属及配体浓度）不同铝络合物的条件稳定常数，结果发现在 pH>7 的天然水体中络合物的条件稳定常数可达  $10^{17.4} \text{ M}^{-1}$ ，

配体浓度与溶解态铝的浓度相近 ( $0.2\text{-}1.5\ \mu\text{mol/L}$ )，而在高盐水体中由于离子强度的影响条件稳定常数略有下降 ( $10^{16.1}\ \text{M}^{-1}$ )。天然水体中铝大多以强络合的形式存在，弱结合态铝的含量相对较低（河流、河口、海水中分别约占 0-2%，14% 和 10%）。但由于不同河流、海洋水体基质的复杂性，测定的稳定常数也无法普适性地使用，仍需开展大量的工作。

随着人们对环境酸化问题日益重视，研究结果发现部分受到酸沉降影响显著的地区由于森林土壤酸化直接导致土壤碱性阳离子流失、水体 pH 值下降、土壤腐殖质质量下降、土壤间隙水、地下水及周边河流中溶解态铝的含量显著升高，从而导致铝的生物可得性和毒性增加 (Ormerod et al., 1989; Bi et al., 2001a; Dise et al., 2001; Stutter et al., 2001; Boruvka et al., 2005; Burns et al., 2008; Steven et al., 2009)。流域周边植被的类型也对溶解态铝的含量产生影响，种植阔叶林、针叶林的土壤，尤其是种植山毛榉、挪威云杉和冷杉等植物会使河流中溶解态铝的含量上升 (Cronan and Grigal, 1995; Augusto et al., 1998; Misson et al., 2001; Oulehle and Hruška, 2005; Kopáček et al., 2009)。自上世纪七十年代起科学家已经证实由于环境酸化导致河流溶解态无机铝含量升高会对河流、湖泊中的鱼类、大型无脊椎动物产生威胁，导致死亡率上升 (Bjerknes et al., 2003; Teinen et al., 2006; Baldigo et al., 2009)。河流中溶解态无机铝对鱼类产生危害的阈值为  $2\ \mu\text{mol/L}$ ，其作用机理是铝易在鱼鳃部絮凝阻碍其呼吸造成的 (Driscoll et al., 1980; Rosseland et al., 1992)。同时人体摄入铝的含量过高以后，Al(III)会对体内基础代谢中起“抗老化”作用的辅酶 NADH 起阻滞作用，并干扰细胞线粒体生物能量的合成 (杨小弟等, 2005)。研究表明，地表水中溶解态铝含量的增加也会间接导致人类的慢性疾病——阿尔茨海默氏病 (Alzheimer Disease, AD)，这是一种由于大脑神经死亡而造成的神经性疾病，对人类的健康造成潜在的威胁 (Exley, 2001)。环境保护署 (EPA) 设定的饮用水中溶解态铝的标准为低于  $7.4\ \mu\text{mol/L}$  (Wilkes University Center for Environmental Quality Environmental Engineering and Earth Sciences, 2007)。

河流中溶解态铝的含量主要取决于流域岩石土壤类型、气候特点、风化类型、植被等因素的影响。除个别受酸雨影响严重的地区，河流中溶解态铝的含量受人为活动的影响相对较弱。Salminen (2006) 等报道了欧洲河流中溶解态铝的含量

范围为 $<3.7 \text{ nmol/L} \sim 30.1 \text{ } \mu\text{mol/L}$ , 平均含量为  $0.66 \text{ } \mu\text{mol/L}$ , 个别受酸雨影响显著的地区河流中溶解态铝的浓度可高达  $124.9 \text{ } \mu\text{mol/L}$ 。表 1-3 给出了现有文献报道的世界主要河流中溶解态铝的含量, 由表可见世界主要河流中溶解态铝的浓度范围为  $0.42 \text{ nmol/L} \sim 3.49 \text{ } \mu\text{mol/L}$ , 平均含量为  $1.35 \text{ } \mu\text{mol/L}$ , 含量基本处于天然水状态, 溶解态铝的含量受人类活动的影响相对较小。

表 1-3 世界主要河流中溶解态铝及硅酸盐含量

河流	简称	Al ( $\mu\text{M}$ )	$\text{SiO}_3^{2-}$ ( $\mu\text{M}$ )	水量 ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ )	TSM ( $\text{mg/L}$ )	参考文献
鸭绿江	Yl	1.14	142	1200	20	Zhang et al., 1999a; Xu et al., 2002
双台子河	St	1.96	109	160	2000	Zhang et al., 1999a
滦河	Lh	1.75	76.3	200	500	Zhang et al., 1999a
长江	Cj	0.69	102	31709		Zhang et al., 2003
椒江	Jj	0.42	162	210	100	Zhang et al., 1999a
珠江	Zj	0.92	165	106545		Zhang et al., 1999b
Amazon (South America)	Am	1.98	122	219,000		Gaillardet et al., 1997; Aucour et al., 2003
Congo/Zaire	Co	1.07	209	41,800		Dupre et al., 1996
Parana(Argentina)	Pa	0.55	201	18,000		Eyrolle et al., 1996
St. Lawrence (Canada)	Sl	1.63	50	10,400		Takayanagi and Gobeil, 2000
Columbia (US)	Cl	0.80		7300		Brown and Bruland, 2009
Fraser (Canada)	Fr	0.53	116	3,475		Cameron et al., 1995
Rhône (France)	Rh	0.50	57.5	2,300		Chou and Wollast, 1997
		0.44	81.2			任景玲, 张经, 2002b
Humber(UK)	Hu	2.35	104.5	236.11		Neal and Davies, 2003
Trinity (US)	Tr	1.54	40.4	138		Benoit et al., 1994
Mandovi (India)	Ma	1.5	160			Upadhyay and Sen Gupta, 1995
Tamar (UK)	Ta	1.72	100	22.55		Morris et al., 1986
Nyong/Sanaga (Cameroon)	Ns	3.49	184			Viers et al., 1997
Vinne (France)	Vi	2.24	118.3	34.3	6.4	Guibaud and Gauthier, 2005
Conway	Cw	0.50				Upadhyay, 2008
Neversink (US)	Ne	0.7		6		Burns et al., 2008
Loch Lochy (Scotland)	Lo	1.52				Hall et al., 1999

铝在河口区参与的化学反应将直接影响其入海通量, 在淡、咸水剧烈混合过程中, 由于海水的稀释作用和河口水体离子强度、pH 升高造成的胶体和颗粒物

的絮凝沉降。部分有机质丰富、悬沙含量高的河口在河海混合初期就约有30%-50%的Al被不可逆清除出水体(林植青等, 1985; Willey, 1975; Hydes, 1977; Mackin and Aller, 1983, 1984a, b; Morris et al., 1986; Benoit et al., 1994; Upadhyay and SenGupta, 1995; Takayanagi and Gobeil, 2000; Xu et al., 2002; Millward and Liu, 2003)。然而, 颗粒物和胶体表面可逆结合的铝在河海混合过程中也有可能重新释放回水体, 例如海水中较高含量的阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等)会与铝在颗粒物和胶体表面竞争吸附点位而使被吸附的铝重新溶解进入水体(Mackin and Aller, 1984; Upadhyay and SenGupta, 1995; Hamilton-Taylor et al., 2002); 再如某些强潮河口, 至河口中、下段由于底沉积再悬浮释放溶出(Morris et al., 1986; Upadhyay and SenGupta, 1995; Zhang et al., 1999a)。也有少部分河口中溶解态铝的行为表现为在河海混合初期清除, 然后在中高盐度混合过程中呈现保守混合行为, 仅受到低浓度海水的稀释作用, 如Conway(Hydes and Liss, 1977; Upadhyay, 2008), Zaire, Rhone(Chou and Wollast, 1997)和Scottish sea loch(Hall et al., 1999), 上述河口保守混合时盐度分别大于13, 10, 1, 20(Upadhyay, 2008)。Stoffyn等假定世界河流中溶解态铝含量为10~80  $\mu\text{g/L}$ , 得出世界河流向海洋的输送通量为 $4\sim 29\times 10^{11} \text{ g a}^{-1}$ (Stoffyn and Mackenzie, 1982)。不同海区的结果略有差异, 如Upadhyay等估计西北印度洋河流输送的通量为 $1.33\sim 2.66\times 10^9 \text{ g a}^{-1}$ (Upadhyay and SenGupta, 1994)。

## 1.2 影响 铝海洋生物地球化学行为的主要因素

### 1.2.1 海洋中铝的分布特点

自Hydes and Liss(1976)改进了海水中溶解态Al的荧光分析方法后, 国际上Al的海洋生物地球化学研究已有较长时间的历史, 现已较为系统地研究了溶解态Al在太平洋(Orians and Bruland, 1986)、大西洋(Vink and Measures, 2001; Kramer et al., 2004)、南北极海域(van Bennekom et al., 1991; Measures, 1999)、地中海(Measures and Edmond, 1988)、印度洋(Measures and Vink, 1999; Obata et al., 2004)等区域的分布(图1-2, 表1-4)。研究发现, 溶解态Al在各大洋的分布具有较大的区域性变化特征, 平面分布基本表现为近岸高于大洋, 大洋中的垂直剖面则显示出表层最高, 中间层最小, 底层(>1000m)浓度略有增加分布

特点, 显示出大气输送和底层沉积物再悬浮过程的释放的影响。

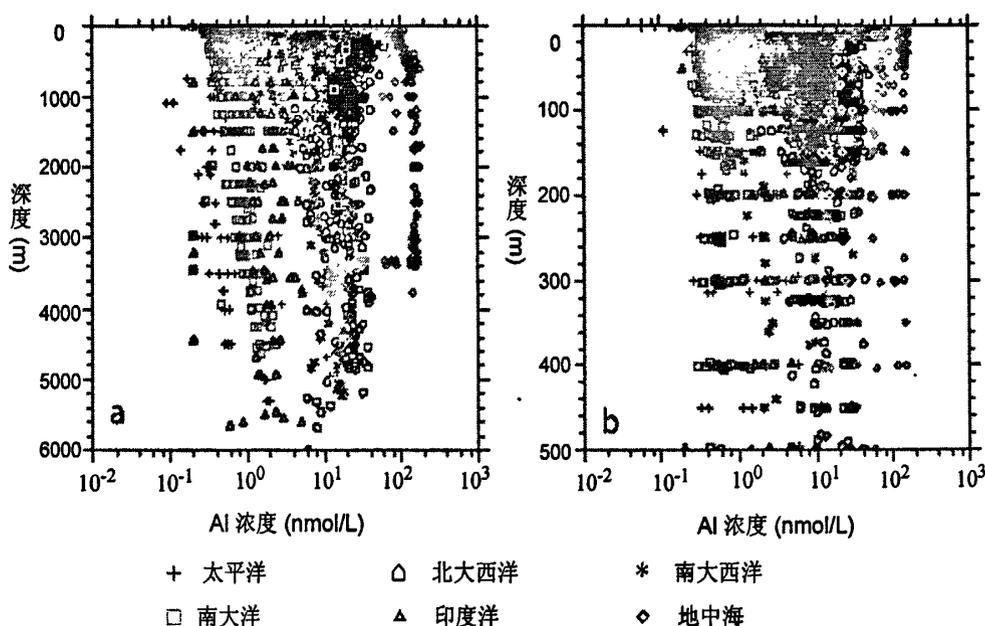


图 1-2 不同大洋溶解态 Al 的垂直分布剖面

(a: 0-6000 m; b: 0-500 m) (Han et al., 2008)

河流和大气每年向海洋输送的 Al 量很大, 但其在海洋中的浓度非常低 (nmol/L), 属于微量元素, 这主要是由于铝是颗粒活性元素, 极易在颗粒物表面吸附而被清除出水体, 其在颗粒物表面的分配系数 ( $K_d$ ) 约在  $10^5 \sim 10^6 \text{ ml g}^{-1}$  (Upadhyay, 2008)。微量元素在海洋中的存留时间 ( $\tau$ ) 可由式 1-3 估算, 假定在研究区域内微量元素的含量是稳态保守的, 对各种来源输送的响应是线性的, 其在陆架区的存留时间仅取决于其在研究区域内微量元素的贮量  $m$  ( $m = c_x \times V$ , 即微量元素在陆架区的平均含量及陆架区水柱体积的乘积) 和各种“源”的输送通量 ( $F_{in}$ ) 或者其向各种“汇”的输出通量 ( $F_{out}$ ) 的比值:

$$\tau = \frac{m}{F_{in}} = \frac{m}{F_{out}} \quad (1-3)$$

溶解态铝在不同大洋及不同层次水体中的存留时间略有不同, 如 Weddell 海 2—3 年 (Moran et al., 1992), 东太平洋表层水 4 周—4 年 (Orlans and Bruland, 1986; Maring and Duce, 1987), 印度洋表层水 2 年 (Obata et al., 2004), 阿拉伯海  $\leq 3$  年—8.4 年 (Upadhyay and Sen Gupta, 1994; Schüßler et al., 2005), 太平洋深层水

表 1-4 世界主要大洋溶解态铝的含量

大洋	层次	溶解 Al (nmol L <sup>-1</sup> )	参考文献
太平洋 (中部)	表层	0.3~5	Orians and Bruland, 1986
	中层	0.1~1	
	底层	0.5~2	
太平洋 (加拿大沿岸)	表层	5-20	Kramer et al., 2004
大西洋 (西北)	表层	2.1~42	Hydes, 1983; Measures et al., 1984; Measures and Edmond, 1988; Yeats et al., 1992
	中层	8.3~15.2	
	底层	10.1~36.2	
大西洋 (东岸)	表层	<10~80	Van Der Loeff et al., 1997
北冰洋	表层 (<25m)	0.4~1.8 (0.98)	Moore, 1981; Measures, 1999; Middag et al., 2009
	中层 (<250m)	2-3	
	深层 (3000m)	19-26	
孟加拉湾/安达曼海	表层 (0-50m)	9.7-19.7	Obata et al., 2004 (0.04μm filter, true dissolved phase)
	中层 (~1000m)	1.2-4.0	
	底层 (>4000)	1.8-5.3	
印度洋 (东部)	表层	37~74	Upadhyay and Gupta, 1994
	中层	23~30	
	底层	21~37	
南海	表层 (0-50m)	27.5-33.7	Obata et al., 2004 (0.04μm filter, true dissolved phase)
	中层 (~1000m)	2.4-3.5	
	底层 (>4000)	9.0-14.7	
南印度洋	表层 (0-50m)	5.4-11.6	Obata et al., 2004 (0.04μm filter, true dissolved phase)
	中层 (~1000m)	0.2-4.3	
	底层 (>4000)	0.58-5.1	
南极威德尔海	表层	3.8~4.9	Van Bennekom et al., 1991; Moran et al., 1992
	中层	1~1.6	
	底层	2~3	
南大洋	开阔大洋表层	0.12-0.29	Planquette et al., 2009
	岛下游	0.34-3.28	
南大洋极地区 Circumpolar region	表层	0.30-0.71	Obata et al., 2004 (0.04μm filter, true dissolved phase)
	中层 (~1000m)	<0.20~0.85	
	底层 (>4000)	1.3-1.5	
地中海	表层	50	Mackenzie et al., 1978; Chou and Wollast, 1997
	~300 m	110	
	2400 m	140	

50-150年(Orians and Bruland, 1986),西北大西洋深层水200年(Moran and Moore, 1991)。由于Al在天然水体中存留时间较短且不易受人为活动的影响,常将海水中溶解态Al的含量作为示踪剂来研究不同水团的混合和研究沙尘气溶胶的输送通量。(Measures and Edmond, 1988; Measures, 1995; Gelado-Caballera et al., 1996; Measures and Brown, 1996; Van Der Loeff et al., 1997; Measures and Vink, 1999,

2000; Spokes et al., 2001; Vink and Measures, 2001; Gehlen et al., 2003; Schüßler et al., 2005; Han et al., 2008)。

### 1.2.2 沙尘输送对海洋中溶解态铝分布的影响

上个世纪以来科学家们逐步认识到大气沙尘输送对大洋中痕量元素（例如 Fe, Al）分布的重要影响。Martin 等（1990）根据 Vostok 冰芯中 CO<sub>2</sub> 和铁含量的负相关关系提出了著名的“铁假说”，即冰期大气含铁沙尘输送通量的增加刺激了浮游植物的生长并降低了大气中 CO<sub>2</sub> 的水平。自此在大洋中高营养盐低叶绿素区域（HNLC）开展了 IronEx、SOIREE、SOFEX 等 11 次大洋施铁实验，均观测到了海洋有机碳输出通量增加的现象（de Baar et al., 1995; Behrenfeld et al., 1996; Morel and Price, 2003; Boyd et al., 2000, 2004; Buesseler et al., 2004）。大洋中一些存在天然 Fe 加富的区域（来自沙尘输送或上升流的补充）其初级生产力水平也相对较高，这也在一定程度上证明了这种假设（Bruland et al., 2005）。然而大洋表层水中溶解态 Fe 的含量 < 1 nmol/L，且铁在分析过程受到采样、样品预处理、富集等过程的沾污非常明显，另外 Fe 的分析相对困难，缺乏合适的同位素分析方法，目前能够准确测定大洋水体中铁含量的实验室相对较少，这在一定程度上限制了研究的进一步深入开展（Andrew et al., 2006）。

大洋表层水中溶解态的 Fe、Al 均来自大气沙尘气溶胶的溶解，Measures C. 和 Landing B. 分析了北大西洋 CLIVAR 2003 年航次上 1000 m 层溶解态铝 Fe、Al 的剖面变化（图 1-3）。由图可见由于撒哈拉沙尘输送带来的气溶胶溶解使赤道（EQ）至 10°N 区域内表层（< 100 m）溶解态铝的含量升高至 20-25 nmol/L，而非沙尘影响的区域其含量仅为几个 nmol/L。溶解态 Fe 的剖面变化与 Al 显著相关，受沙尘影响显著的表层区域 Fe 的含量由于浮游植物的消耗反而较低，而真光层以下随着有机质降解过程 Fe 又重新释放回水体（GEOTRACES, 2005）。由此可见，溶解态 Al 是大洋中 Fe 输送的有效指示因子，这为大洋 Fe 循环研究提供了有效的途径（Measures and Vinc, 1999; Vinc and Measures, 2001; GEOTRACES 科学计划, 2005）。相对于大洋 Fe 的研究而言，溶解态 Al 的数据相对较为丰富，而大气气溶胶中 Fe、Al 在表层海水中的溶解度相对较为固定（分别为 6.5% 和 5%），因此可以用溶解态 Al 的含量作为示踪剂来研究大气沙尘输送的通量，间

接用来估算沙尘气溶胶对 Fe 的贡献 (Zhu et al., 1997; Measures and Vink, 1999; Spokes et al., 2001; Vink and Measures, 2001; Han et al., 2008)。

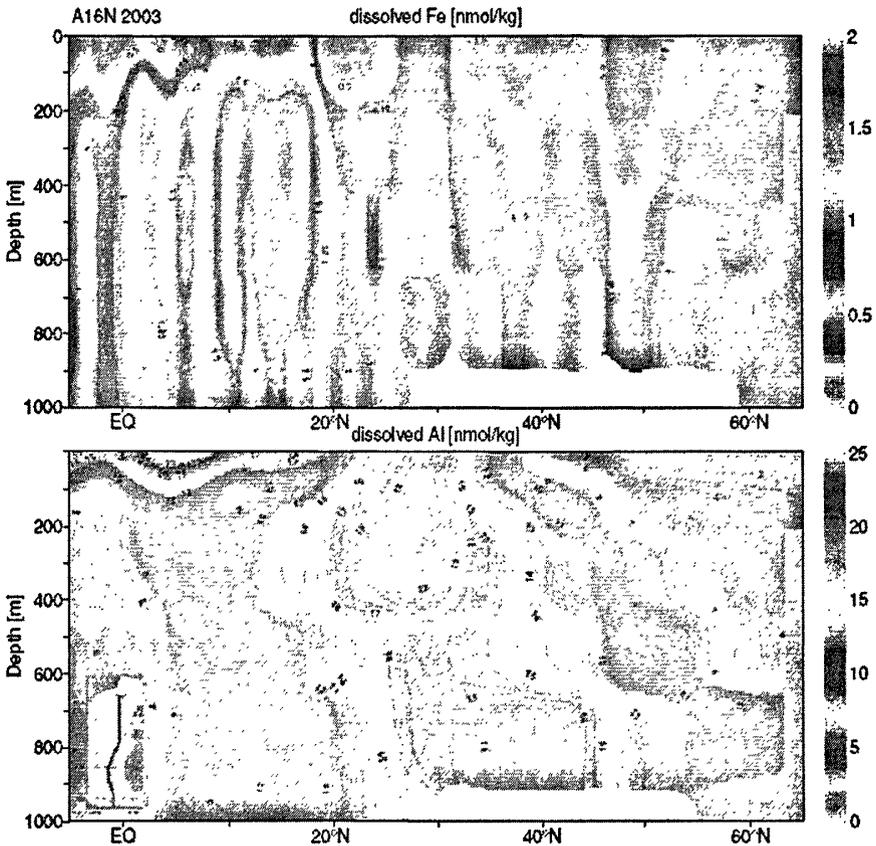


图 1-3 2003 年北大西洋 CLIVAR A16 航次 1000 米以内容解态 Fe、Al 的剖面变化 (GEOTRACES, 2005; 数据由夏威夷大学的 Measures C.和佛罗里达州立大学的 Landing B. 教授提供)

大气沙尘输送及其在海洋中的溶出是海洋上混合层溶解态 Al 的重要来源, 因此可用其含量作为示踪因子来推算大气沙尘的输送通量 (Measures and Vink, 2000)。其输送通量的计算需要明确沙尘源地地表岩石中 Al 的丰度 (8.0%-10%) 和气溶胶颗粒中的 Al 在海水中的溶出比例 (Maring and Duce, 1987; Measures and Edmond, 1988; Upadhyay and SenGupta, 1994)。沙尘气溶胶在与海水接触过程中的溶出比例因不同沙尘源区气溶胶的不同而不同, 一般溶解度在 1.5%-10% 之内变化, 平均溶解度为 4.6%-5% (Maring and Duce, 1987; Measures and Brown, 1996; Measures and Vink, 2000; Gehlen et al., 2003; Baker et al., 2006; Measures et al., 2009)。Maring 等人在实验室模拟了这一过程, 发现气溶胶中 8%-10% 的 Al 是可

溶出的,其中 5%-6%可在半小时内溶出,其余 3%-4%可在 60h 内溶出(Maring and Duce, 1987)。

Measures and Brown (1996)提出了 MADCOW 模型(Measurement of Al for Dust Calculation in Oceanic Waters)用海洋表层溶解态 Al 的含量估算大气沙尘的输送并可以计算海洋上混合层中溶解态 Al 的存留时间。模型假定的前提条件包括:非近岸区;处于稳态;上混合层中的溶解态 Al 仅来源于大气沙尘输送的溶解;沙尘输送的 Al 与生物活动清除的 Al 相平衡。由大气沙尘气溶胶在海洋上混合层溶解带来的 Al 的存留时间计算如式 1-4:

$$\tau_{dAl} = ([dAl]_{obs} \cdot z_{mix}) / J_{atm,dAl} \quad (1-4)$$

其中  $\tau_{dAl}$  是溶解态 Al 的存留时间,  $[dAl]_{obs}$  海洋上混合层中溶解态 Al 的平均含量,  $z_{mix}$  为研究区域的混合层深度 (m),  $J_{atm,dAl}$  是大气中可溶出态 Al 的输送通量 ( $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ )。而大气铝的输送通量计算方法如式 1-5 和式 1-6:

$$J_{atm,TAl} = (D \cdot A_{Al}) / M_{Al} \quad (1-5)$$

$$J_{atm,dAl} = S_{Al} \cdot J_{atm,TAl} \quad (1-6)$$

其中  $J_{atm,TAl}$  和  $J_{atm,dAl}$  分别是总的和可溶出态 Al 的输送通量 ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ),  $D$  是沙尘输送通量 ( $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ ),  $A$  是沙尘中 Al 的质量百分含量,  $M_{Al}$  是 Al 的原子量,  $S$  是沙尘在海洋表层的溶解度 (平均溶解度为 5%, Measures and Brown, 1996)。

由上述公式可见,影响海洋上混合层中溶解态 Al 存留时间的主要因素有大气沙尘的输送通量、混合层厚度的估算、不同来源沙尘颗粒在海洋中的溶解度、及沙尘中 Al 的质量百分含量。另外,上混合层水体的存留时间同样会影响其中痕量元素的存留时间。研究结果表明,某些海区气溶胶输送通量可与河流相当,而对于特殊海区其输送可能占主要地位,如西北印度洋、太平洋海区中气溶胶输送 Al 的通量分别为  $68 \times 10^{10}$ 、 $2 \sim 4 \times 10^{12} \text{ g a}^{-1}$  (Orains and Bruland, 1986; Maring and Duce, 1987; Measures and Edmond, 1988; Yeats et al., 1992; Narvekar and Singbal; 1993; Upadhyay and SenGupta, 1994)。

### 1.2.3 生物活动对海洋中溶解态铝分布的影响

Al 主要通过吸附到颗粒物表面以颗粒态的形式从水体中迁出, 对于其清除机理方面的研究目前仍存在较大的争议。部分学者认为溶解态 Al 是非生物必需元素, 其在水体中的分布主要受无机过程控制。而另一部分学者通过对比地中海地区溶解态 Al 和 Si 的垂直剖面发现, 溶解态 Al 表现出营养盐型的分布特征, 因此假设溶解态铝在水体中的分布主要受生物活动所控制(Mackenzie et al., 1978; Stoffyn, 1979; Hydes et al., 1988; Measures and Edmond, 1988; Moran and Moore, 1988a,b; Moran et al., 1992; Chou and Wollast, 1997; Gehlen et al., 2002)。在对长江口赤潮高发区的研究结果发现, 赤潮爆发后海域溶解态 Al 的浓度有较大幅度的下降, 由此推断其分布受到浮游植物活动影响(任景玲等, 2003)。实验培养证明硅藻能主动吸收海水中的溶解态铝以形成硅质外壳, 铝硅比变化范围为  $1.24 \times 10^{-3} \sim 3.14 \times 10^{-3}$  (Stoffyn, 1979; Van Bennekom et al., 1991; Gehlen et al., 2002; Koning et al., 2007)。但也有学者认为, 部分海区虽然表现出溶解态 Al 含量与水体中浮游植物生物量呈反相关并存在明显的季节性变化的现象, 这主要是由于浮游植物的生长会影响水体中生源颗粒物的含量而造成生物表面对 Al 吸附的季节性变化(Hydes, 1979; Orians and Bruland, 1986; Zhang et al., 1999a)。此外, 由于沉积物中生物硅的保存效率较有机碳高, 利用沉积物中的生物硅含量反演古生产力变化成为热点研究领域之一(DeMaster et al., 1996; Liu et al., 2002)。生物硅在海洋中的再循环是硅的重要补充机制, 关于生物硅的溶解速率及其限制因子方面的研究结果发现, 海洋中溶解态 Al 的含量对生物硅溶解有着较强的抑制作用, 因此陆源物质输送和大气气溶胶中 Al 的溶出影响了不同区域生物硅的溶出特性(Van Bennekom et al., 1991; Dixit and Cappellen, 2002; Gehlen et al., 2002; Gallinari et al., 2002)。

微量元素在浮游植物细胞壁上的吸附是其吸收金属元素的第一步, 研究结果证实硅藻细胞壁主要由多糖和蛋白质组成, 其结构中富含氨基、羧基和硅烷基, 这些基团对水体中的金属离子亲和力相对较强(Gélabert et al., 2004)。通过前期科学家对浮游植物吸收铁的研究结果显示, 只有游离态的  $\text{Fe}^{3+}$  离子和 Fe 的无机络合物才能够被浮游植物吸收利用(Harrison and Morel, 1986; Campbell, 1995)。然而越来越多的研究结果证实有机结合态的铁(胶体态铁(1 kDa - 0.2  $\mu\text{m}$ )), 占

溶解态总铁的 90%以上)也能够被浮游植物吸收利用,只是需要先通过细胞膜表面的配体交换作用和还原作用将三价铁的有机络合物还原为 Fe(II)后再被吸收利用,吸收转换的速率比游离态和无机结合态的铁要慢且与原有机结合态铁络合物的稳定常数有关(Hudson and Morel, 1990; Guo et al., 1995; Lynnes et al., 1998; Nishioka and Takeda, 2000; Chen and Wang, 2001; Wu et al., 2001; Wells and Trick, 2004; Rijkenberg et al., 2008)。实验室和现场培养结果均显示,除了游离的铁离子和铁的络合物可以在细胞表面吸附、进而被吸收利用以外,溶液中的铁离子极易过饱和并以铁氧化物的形式( $\text{FeO}_x$ )沉积在细胞膜表面,而这些“细胞外”铁又是水体中其它金属离子的优良吸附剂,因此一些测定出来的“细胞结合态”金属离子其实是以这种细胞外铁氧化物吸附形式存在的(Sternberg et al., 2005; Tang and Morel, 2006)。通过实验室培养实验证明,硅藻(*Thalassiosira weissflogii*)细胞内的 Ba 和 V 主要是以细胞外  $\text{FeO}_x$  吸附态形式存在,且其表观“细胞内”金属离子浓度随培养液中 Fe 含量的升高而增加。而 Cu、Zn、Co、Cd、Mn 主要存在于细胞内部,其细胞内含量与培养液中 Fe 的含量无关(Sternberg et al., 2005; Tang and Morel, 2006)。

为了区分“细胞内结合态”和“细胞外吸附态”金属离子的含量,科学家们提出了多种淋洗技术用于选择性地溶解细胞膜表面结合的  $\text{FeO}_x$ , 这些淋洗试剂包括 EDTA 或 DTPA (Hutchins et al., 1999; Chang and Reinfelder, 2000)、还原剂,如 Ti(III)或抗坏血酸 (Anderson and Morel, 1982; Hudson and Morel, 1990)。但研究结果显示,单一一种淋洗试剂并不能完全溶解细胞膜表面附着的  $\text{FeO}_x$  和上面结合的金属离子,于是 Hudson 和 Morel (1989) 提出利用柠檬酸盐-Ti(III)-EDTA 试剂 (Ti 试剂) 来淋洗细胞表面,结果发现 Ti 试剂可以有效地溶解细胞膜表面附着的  $\text{FeO}_x$  和吸附于其上的金属离子。他们利用 Ti 试剂和  $^{55}\text{Fe}$ 、 $^{59}\text{Fe}$  同位素较成功地研究了 Fe 在藻类细胞内吸收、细胞外吸附的分布及吸收动力学。这一方法被广泛用于研究浮游植物对不同微量营养元素(金属离子)的吸收利用情况。由于 Ti 试剂存在易被氧化不稳定、对某些藻类细胞有破坏作用 (Sunda and Huntsman, 1995)、淋洗试剂空白较高等缺点, Tovar-Sanchez 等 (2003) 对其进行了改进,用草酸盐代替 Ti (III), 并对南大洋悬浮颗粒物中铁的分布进行研究。这种草酸盐试剂还被用于研究生源要素(如 P 等)在细胞内外的分布,研究细胞内水平营养盐的 Redfield 比值 (Sañudo-Wilhelmy et al., 2004)。

关于浮游植物对水体中 Al 的清除是通过主动吸收清除还是生源颗粒物沉降过程中的吸附至今还存在争议,这主要是由于目前对 Al 的海洋生物地球化学循环的认识主要来自于与营养盐分布剖面的耦合研究,无法真正揭示浮游植物生长过程中溶解态 Al 含量下降的原因是什么。新的痕量元素清洗试剂 (trace metal clean method) 技术的发展为解决这一难题提供了可能。这一技术可用于深入研究溶解态 Al 的内部循环机制,完善对其海洋生物地球化学循环的认识。

### 1.3 沉积物和悬浮颗粒物中铝的形态分布及其研究意义

地球化学家通常认为海洋中的 Al、Ti 几乎全部来自陆源碎屑矿物的溶解,且认为生物活动对其生物地球化学循环相对较小,因此沉积物捕集器样品、现代海洋沉积物、沉积学古沉积岩样品中 Al、Ti 含量的结果主要用于定量描述陆源输送的贡献,通常用 Al 对其它重金属进行归一化来校正沉积物来源、粒度、矿物组成等方面的影响 (Walsh et al., 1988; Murray et al., 1992; Saito et al., 1992)。近期研究结果发现,在赤道太平洋、印度洋等受陆源物质输送影响较小,沉降颗粒主要以生源颗粒物为主的海区,沉积物中出现明显的“过剩铝”信号,因此用沉积物中 Al 的含量来估算陆源碎屑的比例会导致过高的结果,建议用 Ti、Sc 作为参比元素校正陆源物质的影响 (任景玲等, 2005)。

Murray和Leinen (1996) 研究了太平洋135°W和140°W断面赤道南北纬20度区域内碳酸盐沉积物柱状样中Al/Ti的比值,此区域受陆源输送影响相对较小,沉积物的组成主要受沙尘气溶胶输送和生物活动相对强度的影响。研究结果发现,Al/Ti比值在赤道以南区域沉积物中最高,然后向南北两侧迅速下降,其比值最高可达45,是基岩 (PAAS) 中Al/Ti的比值的三倍左右 (Al/Ti ~17)。相对于PAAS中Al/Ti比值多的这部分铝称为“过剩铝”  $Al_{xs}$ , 计算公式如式1-7:

$$Al_{xs} = Al_{bulk} - \left( Ti_{sample} \times \left( \frac{Al}{Ti} \right)_{PAAS} \right) \quad (1-7)$$

其中:  $Al_{bulk}$ 表示沉积物样品中含Al的总量;  $Ti_{sample}$ 表示沉积物样品中含Ti的量;  $(Al/Ti)_{PAAS}$ 表示PAAS中Al/Ti比值。上式计算的过剩铝是一种最小的估计值,因为在计算中假设样品中的Ti全部来自陆源矿物相,而实际上在某些海域也发现了

“过剩钛”  $Ti_{xs}$ ，即吸附在颗粒物表面上的钛。

其他一些学者也在不同海域证实了  $Al_{xs}$  信号的存在 (Dymond et al., 1997; Pattan and Shane, 1999)。赤道太平洋区沉积物捕集器样品中约有 40~50% 的 Al 是被吸附在颗粒物表面上的，这与 Murray 和 Leinen 对同一区域表层沉积物中  $Al_{xs}$  的分析结果一致，说明在海洋表层水体中发生的转移过程被定量地记录在沉积物中 (Orians 和 Bruland, 1986; Dymond et al., 1997)。对印度洋沉积物的研究发现，硅质沉积和钙质沉积中均存在显著的  $Al_{xs}$  信号，这表明  $Al_{xs}$  是由海水中溶解态 Al 在颗粒物上的清除引起的，且清除与颗粒物类型无关 (Banakar et al., 1997; Pattan and Shane, 1999)。韦刚健等 (2003) 在对南海 ODP1144 和 NS9325 柱状沉积物中醋酸溶解态铝和全铝含量进行比较时发现，35%~70% 的  $Al_2O_3$  可以被 HAc 溶解，说明这一部分 Al 不赋存于陆源碎屑中，从而指出了“过剩铝”  $Al_{xs}$  的存在。

研究结果发现， $Al_{xs}$  与沉积物中的生源物质 (蛋白石、碳酸盐) 正相关，这说明  $Al_{xs}$  是由水体中的生源组份或特定的生源蛋白石组份对溶解态 Al 的清除造成的，因此  $Al_{xs}$  与表层水体的生产力有关 (Murray et al., 1993; Murray and Leinen, 1996; Banakar et al., 1997)。由于沉积物中的 Al/Ti 比值与沉积物总累积速率相关，而在以生源颗粒物为主的柱状沉积物样品中总累积速率是与表层水体的初级生产力密切相关的，所以 Al/Ti 比值可以反演不同地质年代初级生产力情况。研究海洋生产力的变化，特别是对古海洋生产力的反演，对于了解全球环境变迁有着重要的意义 (Mortlock et al., 1991; Bentalab and Fontugne, 1998)。过去研究古生产力时多选有机碳、蛋白石、超微化石等指标，这些指标在一定程度上很好地反映古生产力的变化状况，但也存在一些问题，如有机碳在沉积环境中不易保存，从而导致古生产力信号很容易发生衰减或偏移 (Paul, 1999)。目前随着现代分析测试技术的进步，微量地球化学指标在海洋古环境、古气候的变化和物源示踪研究中的重要地位日益显现 (陈建芳, 2002; 金秉福等, 2003)。与同位素地球化学示踪剂相比，Al/Ti 比值由于不存在放射性衰减的问题而不受地质年代的限制，可用于反演过去数百万年代的古生产力状况。以晶格元素 Al、Ti 来反演古生产力的另一个突出的优点是它们不易受到早期成岩作用的影响 (Murray and Leinen, 1996)。

关于颗粒物中铝的存在形态方面的研究开展得比较早，Orians and Bruland

(1986) 利用 25% HAc (4.5 mol/L) 溶液对悬浮颗粒物样品提取 2 小时, HAc 提取可以溶解颗粒物中弱结合态、碳酸盐结合态和部分铁锰氧化物结合态中的 Al, 颗粒物中这部分铝 (HAc Al) 是在颗粒物沉降过程中可交换、或再生的部分, 在大洋中颗粒物中 HAc Al 的含量一般占溶解态 Al 的 5% 以下, 而在近岸区域则可达溶解态 Al 含量的 100% 以上。HAc 提取过的样品继续用  $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}$  混酸消化, 测得的残渣态铝 (REF Al) 的含量, 这部分铝是惰性的, 不可再生的。Tessier 等 (1979) 提出了五步提取法, 用不同的化学试剂对沉积物样品进行提取, 分别获得可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态, 用于研究金属在沉积物中的赋存形态, 较多的学者认为铝主要存在于残渣态中 (张朝生等, 1995, 1998; 杨守业等, 2004)。Kryc 等 (2003a,b) 进一步对赤道太平洋  $135^\circ$  和  $140^\circ$  两个断面沉积物柱状样品中 Al/Ti 比值垂直剖面中具有特征变化层次的样品, 利用根据 Tessier 方法改进的七步连续提取法提取不同结合态的 Al、Ti (分别为弱结合态、可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态、蛋白石结合态和残渣态), 分析其中的 Al、Ti 含量及其比值。在以碳酸盐矿物、蛋白石等生源沉积为主的赤道太平洋海区中,  $\text{Al}_{\text{xs}}$  主要存在于氧化物结合态中, 这说明在水体中溶解态 Al 优先吸附在富含羟基的颗粒物表面, 使沉积物中 Al/Ti 比值在 500~3000 左右 (Kryc et al., 2003a)。

我国陆架边缘海受到长江、黄河等陆源物质输送的影响显著, 表 1-5 给出了我国主要入海河流及海洋沉积物中 Al/Ti 比值和  $\text{CaCO}_3(\%)$ 。由表可见, 从现有的 3 个黄海柱状沉积物样品分析结果来看, Al/Ti 比值与黄河类似, 没有明显的过剩铝信号。而相对于长江、珠江而言, 东海和南海沉积物样品中的 Al/Ti 比值明显高于相应的物质来源。在受陆源物质输送影响较小的南海中南部、南沙和西沙沉积物样品中 Al/Ti 比值尤其偏高, 韦刚健等 (2003) 在对南海柱状沉积物样品选择性淋溶实验的结果也为此假设提供了证据。

用碳同位素、溶解态铜和铝示踪长江输送的陆源物质对东海陆架的影响范围研究结果表明, 至距长江口 300 km 处陆源物质输送就下降到 10% 以下, 不同年份的结果稍有不同 (Abe et al., 2003; Wu et al., 2003; Ren et al., 2006)。由上述工作可见, 在东海中部及外部陆架区、南海以及南沙、西沙, 可以开展以地球化学示踪剂 Al/Ti 比值反演古生产的研究。

表1-5 主要入海河流及海洋沉积物中Al/Ti 比值和碳酸钙含量

名称	样品类型	Al/Ti	CaCO <sub>3</sub> (%)	参考文献
长江	表层沉积物	10.5	7.04	张朝生等, 1998; 杨守业, 李从先, 1999; 王中波等, 2004; 杨守业等, 2004
黄河	表层沉积物	16.4	8.38	张朝生等, 1998; 杨守业, 李从先, 1999; 王中波等, 2004; 杨守业等, 2004
珠江	表层沉积物	15.01	1.5	王立军, 张朝生, 1999
黄海	岩芯	15.6	5.3	王中波等, 2004
东海	岩芯、表层沉积物	16.8	7.89	赵其渊, 1988; 李双林等, 2002
南海北部	表层沉积物	15.59	7.5	古森昌等, 2001
南海中部	表层沉积物	26.73	17.33	南海中部海域环境资源综合调查报告, 1988
南海南部	岩芯	23.3	20.8	乔培军, 邵磊, 2003
南沙	表层沉积物	14.74	86.1	古森昌等, 2001
西沙	表层沉积物	18.40	17.2	姚伯初等, 1998
海坛海峡	表层沉积物	20.7	12.2	杨慧辉, 陈岚, 1998

## 1.4 研究工作总体思路及框架

### 1.4.1 研究目标

天然水体中的溶解态铝主要来源于岩石风化产物在水中的溶解, 因此其含量可以作为研究不同流域风化特点以及陆架边缘海陆源物质输送的有效示踪因子。论文以整个长江流域、黄海、东海为研究区域, 通过研究长江流域南北支流及主流溶解态铝含量的变化探讨不同流域风化特点对河流溶解态铝含量的影响, 与1997年春季长江流域的调查结果对比, 讨论三峡大坝的兴建对流域不同支流土壤侵蚀、岩石风化的影响, 以及作为风化产物示踪因子的溶解态铝含量的响应; 通过研究黄、东海溶解态铝的分布、季节变化、不同形态间的转化及其在沉积物中的记录, 探讨大气沙尘输送、浮游植物水华过程及水团混合等因素对我国陆架边缘海铝的生物地球化学循环的影响。

#### 1.4.2 研究内容

- 1) 长江流域南北支流及主流溶解态铝含量的变化, 探讨不同流域岩石类型、风化特点对南北支流溶解态铝的影响。将 2009 年的结果与长江三峡截流前的结果加以对比, 探讨长江截流对痕量元素产生的影响;
- 2) 黄海冬季、春季溶解态铝含量的分布与季节性变化, 探讨沙尘输送、春季水华对其含量、不同形态间转换的影响, 估算黄海溶解态铝各种来源的输送通量, 计算存留时间;
- 3) 东海秋、冬季溶解态铝的分布, 探讨不同水团混合对开阔陆架区溶解态铝分布的影响, 并以溶解态铝含量为示踪因子讨论陆源物质输送对东海陆架产生的影响, 建立东海陆架区溶解态铝的收支, 计算存留时间;
- 4) 现场采集黄、东海水华期间浮游植物, 利用痕量元素淋洗试剂区分不同藻类对 Al 的细胞外吸附与细胞内吸收的比例, 研究 Al 的清除行为, 深入认识藻华期溶解态 Al 含量下降的原因;
- 5) 结合典型海域柱状沉积物样品中的 Al/Ti 比值, 探讨我国陆架边缘海沉积物中“过剩铝”的存在与分布, 认识生源颗粒物清除的铝在沉积物中的埋藏情况。

#### 1.4.3 研究特色

本文以长江流域为代表研究流域岩石组成、风化特点对河流溶解态铝含量的影响, 结合前期工作讨论长江三峡大坝截流造成长江径流量和含沙量下降对不同支流溶解态铝含量的影响; 以黄、东海为代表研究我国陆架边缘海海水、悬浮颗粒物、沉积物及浮游植物体内铝的形态分布和迁移转化规律, 探讨影响我国陆架边缘海铝的生物地球化学循环的主要因素。这些研究成果将有助于深化人们对铝的生物地球化学循环研究方面的认识。

## 2. 研究区域和分析方法

### 2.1 研究区域和调查航次

#### 2.1.1 长江流域

长江起源于青藏高原腹地唐古拉山沱沱河, 流经 19 个省、自治区、直辖市, 至上海汇入东海, 全长 6300 km, 总落差 5800 多米。流域盆地位于  $24^{\circ}30' \sim 35^{\circ}45'N$ ,  $90^{\circ}33' \sim 122^{\circ}25'E$  之间, 流域面积 180 万平方公里, 是我国最大的河流, 约占中国总面积的五分之一。长江干流宜昌以上为上游, 长 4504 公里, 流域面积 100 万平方公里; 宜昌至湖口为中游, 长 955 公里, 流域面积 68 万平方公里; 湖口以下为下游, 长 938 公里, 流域面积 12 万平方公里 (张立城等 1996, 郭海晋等, 2008)。长江水系发育, 直接汇入长江的大小支流约 700 余条, 集水面积在  $100 \text{ km}^2$  以上的支流有 437 条, 其中长度在 500 km 以上的一级支流有雅砻江、岷江、沱江、嘉陵江、乌江、沅江、资水、湘江、汉江、赣江 (张立城等 1996)。划分为金沙江石鼓以上、金沙江石鼓以下、岷沱江、嘉陵江、乌江、宜宾至宜昌、洞庭湖水系、汉江、鄱阳湖水系、宜昌至湖口、湖口以下干流、太湖水系 12 个水资源二级区 (长江流域水资源公报, 2005)。长江年平均径流量  $10^{12} \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ , 年平均输沙量  $0.5 \times 10^9 \text{ ton yr}^{-1}$ , 其径流量和输少量约占东海总河流径流量、输沙量的 90-95% (Zhang et al., 2007a)。过去 50—60 年间, 长江最大年径流量在 1954 年达到  $1.5 \times 10^{12} \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ , 最小年径流量为 1978 年的  $0.676 \times 10^{12} \text{ m}^3$ , 其年径流量的年际变化显著。长江径流量的季节变化明显, 洪期 (5-10 月) 径流量占全年的 71.7%, 枯期 (11-4 月) 占 28.3%。至 2003 年, 长江上游宜昌站和下游大通站监测的年输沙量比上世纪 60-70 年代下降约 60%, 这主要在长江各支流约 50000 座小型水库兴建造成的 (Yang et al., 2002; Xu et al., 2007)。长江水、沙来源不均衡, 主要的沙来源于上游地区与盆地北部的支流, 而大部分的径流量则来自流域南部支流的汇入 (张经, 应时理, 1996)。

长江流域面积辽阔, 气候、地质、水文、土壤和植被条件区域分异非常显著。长江流域源头地区、通天河流域及川西北等地区降雨量在 600 mm 以下, 而部分南部支流的降雨量达到 1500—2000 mm, 流域年均降水量区为 1126.7 mm (长江

流域及西南诸河水资源公报, 2005; 曾小凡等, 2008)。长江流域的水文要素分布存在明显的不均匀性, 流域内降水、径流量总的趋势是由东南向西北递减, 山区多于平原; 长江干流及以南方支流的降水量、径流深大于北部支流, 而水面蒸发、陆面蒸发和干旱指数地区的分布则恰好相反(张立城等 1996)。长江源头青藏高原通天河流域以短蒿草为主, 是我国最大的牧场, 流域北部支流主要以落叶阔叶林为主, 而流域南部支流则以常绿阔叶林和针叶林为主(Zhang et al., 2003)。长江流域的岩石分布类型主要有第四纪松散堆积物, 四川盆地分布的紫色砂页岩, 南方丘陵地区分布的花岗岩、紫红色砂页岩, 淮阳山地分布的花岗片麻岩, 湖南和江西等省分布的紫红色砂页岩等; 长江流域内还分布着大面积的幼年岩性土: 如石灰土、紫色土、花岗片麻岩区的麻骨土和第四纪黄土(张立城等 1996; Chetelat et al., 2008)(图 2-1)。

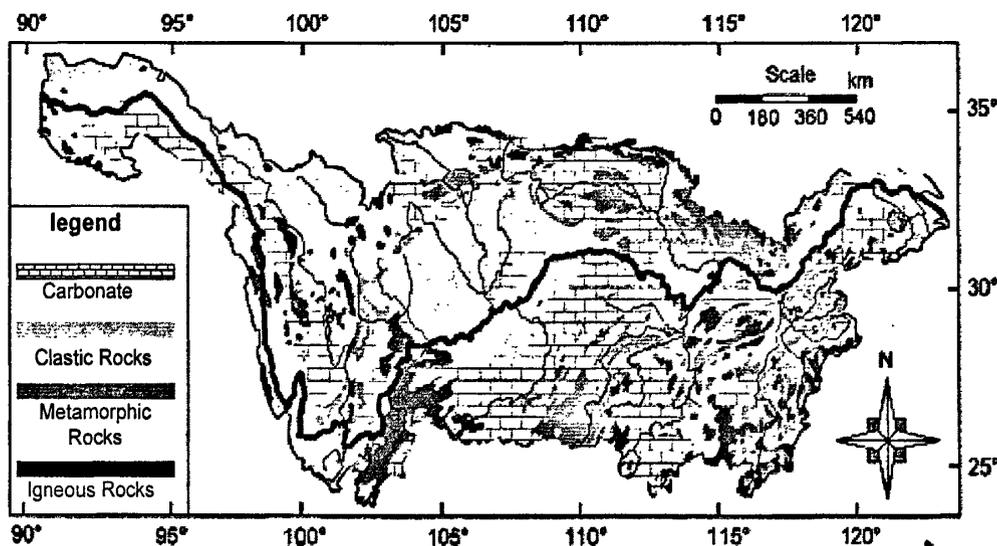


图 2-1 长江流域地质图 (Chen et al., 2002; Li et al., 2007; Chetelat et al., 2008)

(注 Carbonates, 碳酸盐; Clastic Rocks, 碎屑岩; Metamorphic Rocks, 变质岩; Igneous Rocks, 火成岩)

这些岩石和土壤易在高温多雨的气候条件下迅速风化, 并被降雨侵蚀力的作用下冲刷进入河流, 造成水土流失, 长江流域内水土流失面积 53.1 万  $\text{km}^2$ , 占总流域面积的 30%, 其中上游水土流失面积占全流域水土流失面积的 62.2%, 主要集中在金沙江下游、嘉陵江、沱江、乌江上游、川东鄂西的三峡库区、汉江中上游等(Liu and Zhang, 1991; 张立城等 1996; 长江流域水土保持公报, 2007; 长

江流域概况, <http://www.cjw.gov.cn/index/river/liuyugk.asp>)。长江流域盆地人口稠密, 农业活动强度较高, 人文活动对支流的水质影响显著, 中、下游地区是我国的工业集中区, 工业与生活污水使一些水域遭受严重污染(张经&应时理, 1996; Okadera et al., 2006; Chetelat et al., 2008; Müller et al., 2008)。2000年长江点污染源排放的污水量为 298.4 亿  $\text{m}^3$ , 占全国污水排放量的 40%, 流域内太湖水系各河流水质最差, 其污径比最高可达 33%, 其次为湖口以下干流, 长江流域河流水质汛期略好于枯水期(郭海晋等, 2008)。

自 1993 年开始, 在长江三峡西陵峡中段湖北省宜昌市三斗坪开始兴建三峡大坝, 历时 17 年于 2009 年完工。三峡工程是中国, 也是世界上最大的水利枢纽工程, 是治理和开发长江的关键性骨干工程。三峡水库正常蓄水 175 米, 总库容 393 亿立方米; 水库全长 600 余公里, 平均宽度 1.1 公里; 水库面积 1084 平方公里。它具有防洪、发电、航运等综合效益。然而, 三峡工程的兴建使长江输沙量大幅度下降, 约有 49%-60%的颗粒物被三峡库区拦截, 且改变了径流量和输沙量的洪、枯季节变化, 造成库区下游土壤侵蚀加剧, 长江口三角洲、湿地的退化, 甚至加剧了 2006 年长江干旱的旱情(Yang et al., 2002; Yang et al., 2006a,b, 2007; Dai et al., 2008; Xiong et al., 2009; Tullos, 2009; Xu and Milliman, 2009)。近年来的研究结果发现, 三峡库区蓄水后生境明显退化, 每年爆发季节性淡水水华, 而且库区污染加剧(刘瑞民, 沈珍瑶, 2006; 况琪君等, 2007; 曹承进等, 2008; 刘腊美等, 2009); 长江向东海的物质输送通量及其结构发生了重大的改变(Gong et al., 2006; Chai et al., 2009; Yao et al., 2009); 长江口邻近海域浊度减小, 浮游植物、细菌群落结构及多样性、代谢类型等均受到影响, 代谢过程以自养过程为主, 使得长江口海域变为大气  $\text{CO}_2$  的净源; 长江 洪期径流量减小导致沿岩岸上升流减弱, 整个东海陆架成为大气  $\text{CO}_2$  的净汇(Jiao et al., 2007; Chen et al., 2008a)。因此, 三峡大坝的兴建对长江下游、长江口邻近海域、乃至东海陆架生态系统的结构和功能产生的影响成为人们关注的焦点(Shen and Xie, 2004; Yuan et al., 2007; Chen et al., 2008a, b)。

### 2.1.2 研究海域——黄、东海概况

黄、东海是西北太平洋的边缘海, 总面积约 117 万平方公里, 其中大陆架面

积占海区面积的 70%以上,是世界上最有代表性的大陆架浅海区之一。黄海是一个半封闭的海湾,表面积为  $380 \times 10^8 \text{ m}^2$ ,平均水深 44 米,穿过海湾中部偏东有一个浅的海槽,它向南一直可以通至东海的冲绳海槽北端。黄海与东海以长江口北岸的启东咀与济州岛西南角的连线为分隔,东海表面积为  $0.537 \times 10^{12} \text{ m}^2$ ,平均水深为 75 m,大部分是宽广的陆架。东海东部是冲绳海槽,其最大深度为 2300 m,冲绳海槽通过琉球群岛和太平洋相连(苏纪兰, 2001)。

黄海和东海的环流主要受东亚季风和西北太平洋的西边界强流——黑潮的控制,其环流体系具有明显的季节性特征(Su, 1998; Liu et al., 2003; Zhang and Su, 2006)。图 2-2 给出了我国近海季节性环分布,黑潮沿吕宋岛北上,途经巴士海峡,从台湾东岸向北进入东海,再沿东海陆坡北上,入侵到整个东海架,直到  $30^\circ\text{N}$  转向东经吐噶喇海峡重新进入太平洋,它对我国近海环流的具有十分重要的作用。总体上讲,黄、东海环流是由一个气旋式的“流涡”组成:东侧主要是北上的黑潮—对马暖流—黄海暖流及其延伸部分;西侧主要由南下的沿岸流系组成(苏纪兰, 2001; 连展等, 2009)。

研究表明,黄海暖流的温盐特性来自于横跨东海陆架的黑潮,它在冬季沿黄海海槽西侧北上,将大量的热量以平流的方式输送至黄海,在夏季则向东沿济州海峡流出黄海(Naimie et al., 2001; Zhang and Su, 2006; Xu et al., 2009)。夏季,黄海中部温跃层以下存在黄海冷水团(YSCWC),它具有低温( $<10^\circ\text{C}$ )、高盐(32.0-33.0)的特征,是黄海海区重要的海洋现象,对黄海的水文特征和初级生产具有重要的作用(Hur et al., 1999; Zhang et al., 2008; Fu et al., 2009)。

东海是世界上最宽阔的陆架之一,其初级生产力水平较高。东海受到长江、钱塘江、椒江、闽江等河流输送的大量陆源物质,年均接受的径流量和输沙量分别为  $1.2 \times 10^{12} \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$  and  $0.5 \times 10^9 \text{ tons yr}^{-1}$ ,其中 90-95%来自于长江(Zhang et al., 2007a)。因此陆源物质通过长江口的输送通量对东海陆架的生产力有着重要的影响,近年来的观测结果发现,每年夏季在长江口外近底层存在较为严重的缺氧现象,其生态学意义引起科学家的广泛关注(李道季等, 2002; Chen et al., 2007; Rabouille et al., 2008)。黑潮在东海陆架东侧向北流动,其流速约为 25-30 Sv,依据毛汉礼的水团划分法主要可以将其分为高温贫营养盐的黑潮表层水(KSW)、

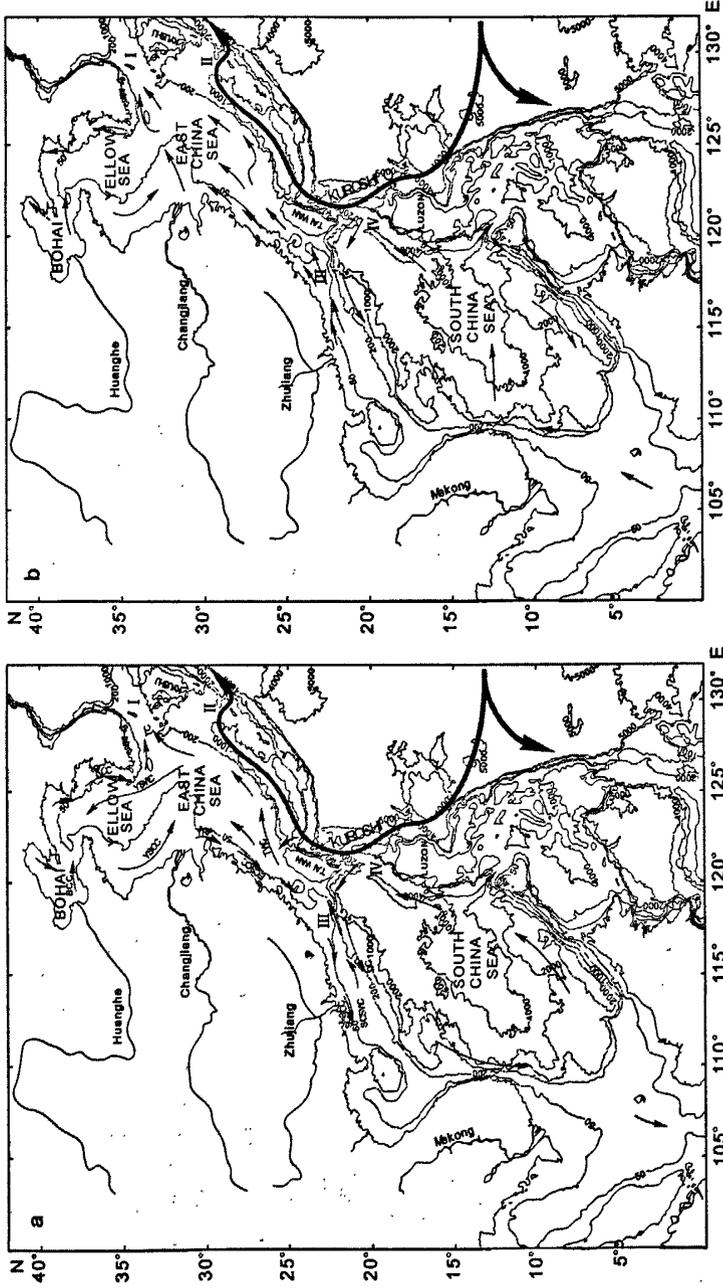


图 2-2 中国近海环流概图 (引自 Su, 1998; Zhang and Su, 2006) (a)冬季; (b)夏季

(渤海沿岸流(BCC), 黄海沿岸流(YSCC), 朝鲜沿岸流(KCC), 黄海暖流(YSWC), 对马暖流(TIC), 长江羽状锋(YRP), 东海沿岸流(ECSCC), 台湾暖流(TWC), 南海沿岸流(SCSCC), 南海暖流(SCSWC))

低温富营养盐的黑潮次表层水 (KSSW)、黑潮中层水 (KIW) 和黑潮底层水 (KBW) (毛汉礼等, 1964; 苏纪兰, 2001)。黑潮在台湾东北部入侵陆架, 这种入侵最明显的特征是夏季黑潮次表层水的强烈涌升和冬季黑潮表层水的大量入侵 (苏纪兰, 2001)。东海西部受台湾暖流 (TWC) 的影响十分显著, 它沿 50~100 米的等深线之间终年向北流动, 早期认为 TWC 是黑潮的一个分支, 而近期研究结果表明夏季 TWC 底层水来源于台湾东北的黑潮入侵, 而上层水则来自于台湾海峡 (苏纪兰, 2001)。

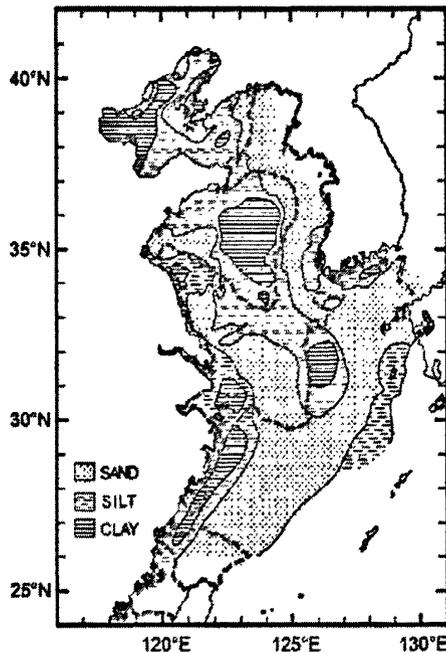


图 2-3 渤、黄、东海陆架表层沉积物分布概图 (引自 Uehara and Saito, 2003)

黄、东海陆架接受大量河流输送的陆源物质, 其中黄河、长江输送的泥沙占全部河流输送泥沙总量的 90%以上 (Saito, 1998)。黄、东海陆架沉积物的分布类型如图 2-3 所示, 在东海浙闽沿岸、黄海中部、济州岛南端存在着斑块状分布的泥质区, 其中浙闽沿岸泥质区主要来源于长江细颗粒物的沉积, 而黄海中部和济州岛南端的泥质区的物源则仍处于争论中, 有人认为主要来源于黄河和苏北沿岸的老黄河口, 也有人认为同时来源于黄河和长江 (Milliman et al., 1985; Uehara and Saito, 2003; Lim et al., 2006; Liu et al., 2006; Lim et al., 2007; Yang and Liu, 2007; Yang and Youn, 2007)。长江口以外沿 20~50 米等深线分布着源自长江的波纹状砂质沉积, 而东海中至外陆架的砂质沉积则被认为是上次冰期形成的海浸沉

积物 (Uehara and Saito, 2003)。

### 2.1.3 调查航次

本论文讨论长江流域和黄、东海铝的海洋生物地球化学行为及其影响因素, 依据的航次信息如表 2-1 所示。长江流域幅员辽阔, 其流域地质条件复杂, 南、北支流的气候特点、植被及降雨量均不同, 由此造成不同南、北支流溶解态铝含量存在显著差异 (Zhang et al., 2003)。而三峡工程的建设对流域土壤侵蚀、岩石风化特点无疑产生了重要的影响, 研究作为风化产物示踪因子的溶解态铝含量的响应具有重要的意义。2009 年秋季对长江流域主流及主要南、北支流进行了采样分析, 与 1997 年春季三峡截流前的结果进行对比, 探讨长江截流前后溶解态铝含量的变化及其影响因素, 为长江流域环境治理提供基础数据。

表 2-1 本论文数据采集的航次信息

区域	采样时间	采样方法
长江流域	2009.8.30-10.13	采样时利用木质小船划到江心逆流船首戴一次性塑料手套于水面下 50—60cm 处采样
黄海中部	2007.3.31-4.23	“北斗”号科学考察船, 在黄海中部 33.5°N~37.1°N, 121°E~124.5° E N 区域内, 用 Niskin 采水器按标准层采样
	2009.2.13-23	
	2009.3.24-4.15	
东海中陆架	2006.11.19-12.23	“北斗”号科学考察船, 在东海中陆架 25°N~33°N, 120°E~127°30'E 区域内, 设置 6 条断面, 用 Niskin 采水器按 CTD 温盐剖面采样
	2007.2.22-3.11	

黄、东海是我国重要的陆架边缘海, 均受到黄河、长江等陆源物质输送及东亚季风、气旋式环流的影响, 但二者又有不同之处。黄河、长江输送的陆源物质主要汇入渤海、东海, 对黄海的影响相对较小 (例如长江冲淡水输送到黄海的比例在 1-5 月小于 5%, 6-10 月为 10-27%, 年平均为 14.1%, Liu et al., 2003), 而黄海中部海域每年冬、春季受到中亚强沙尘输送的影响, 大气沙尘在海洋中的溶解是黄海溶解态铝的重要来源 (Zhang and Liu, 1994; Chung et al., 1998; Zhang et al., 2001, 2004, 2007; Zhang and Gao, 2007)。黄海中部海域每年春季均会爆发季节性水华, 由于其周边不存在持续不断的强外源物质输送 (例如河流) 的影响, 便于研究水华过程对水体中元素生物地球化学循环的影响。夏季黄海中部形成稳

定的温跃层, 水体结构稳定, 物质沉降通量较慢 (Hur et al., 1999; Lim et al., 2006, 2007; Zhang et al., 2008;)。由于具有上述特点, 黄海成为研究沙尘输送和浮游植物水华对水体中溶解态铝分布的影响、及生源颗粒物清除的铝在沉积物中记录的理想场所。于 2007 年和 2009 年春季对黄海中部海域进行了考察, 结合水华过程研究的主线以大面调查和追踪调查相结合的方式, 同时为了了解黄海水华发生前元素的背景场, 于 2009 年冬季进行了考察。

东海与黄海明显不同, 其西边界接受大量由长江、钱塘江、闽江等河流输送的陆源物质, 而中陆架区域则受到台湾暖流和黑潮表层、次表层水入侵的影响, 不同季节水团的混合情况有很大差异。东海溶解态铝的分布主要受到河流输送和水团混合的影响, 虽然长江口邻近海域每年春季也爆发大规模的赤潮, 但浮游植物对溶解态铝分布及内部循环的调节作用易被长江冲淡水输送的大量溶解态铝所掩盖 (任景玲等, 2003)。因此, 东海陆架区域研究的重点主要放在利用水体中的溶解态铝含量作为不同水团的示踪因子, 讨论水团的混合及长江输送的陆源物质在陆架区的输送。于 2006 年秋季和 2007 年冬季对东海中陆架海域进行了考察, 结果前期对 PN 断面 (长江口自琉球群岛) 的研究结果, 分析长江冲淡水对东海陆架影响的季节及年际变化特点。

#### 2.1.4 样品采集方法

采样瓶和样品瓶均为低密度聚乙烯塑料瓶, 使用前用 1:5HCl 浸泡 1 周左右, 取出后先后用去离子水、Milli-Q 水冲洗干净, 装入双层塑料袋中备用。采样用的 Niskin (10 L、5L) 采水器在使用前先用酒精仔细擦洗内、外壁, 然后用大量 Milli-Q 水冲洗干净待用。长江流域表层样品用采样瓶在逆流船首戴一次性手套于水下 50-60 cm 处采集, 对于剖面样品则用 Niskin 采水器在特定水层采集。样品采集后置于冰盒中冷藏保存, 并尽快到附近的宾馆于简易洁净工作台中过滤。“北斗”号诸多调查航次痕量样品的采集用 10 L Niskin 采水器按标准层或按温、盐剖面进行, 并在叶绿素最大层进行加密。样品采集后立即在简易洁净操作台中用已处理过的 Nalgene 滤器和 0.45 $\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜 (经 pH=2 HCl 浸泡, Milli-Q 水洗至中性) 过滤, 滤液装于 250ml 聚乙烯瓶中。痕量样品的保存方式有两种, 其中 2007 年黄海春季航次和 2006 年秋季、2007 年冬季东海中陆架航次的痕量

样品采用高纯 HCl 酸化至  $\text{pH}\approx 2$ ，常温避光的方式保存；而长江流域和 2009 年黄海两个航次的痕量样品则采用冷冻的方式保存。营养盐样品加入饱和氯化汞，低温暗处保存。悬浮颗粒物 (SPM) 样品采用已烘干称重的醋酸纤维滤膜现场过滤一定体积的水样，滤膜冷冻保存，回到实验室以后再次对滤膜进行烘干、恒重处理并称重，计算水体中悬浮颗粒物的含量。叶绿素样品用醋酸纤维滤膜过滤，在样品中加入少许饱和碳酸镁以防止镁离子的流失及 pH 的改变，过滤期间控制压力以减少细胞破碎带来的影响，滤膜冷冻保存。

## 2.2 样品分析方法

### 2.2.1 仪器和试剂

#### (1) 仪器

HITACHI F-4500 分子荧光分光光度仪：日本日立公司（具体参数见表 2-2）

Thorne M6 石墨炉原子吸收光谱仪 (GFAAS)：美国热电公司

Plasma 2000 等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)：美国 Perkin-Elmer 公司

Milli-Q 超纯水系统：美国 Millipore 公司

洁净工作台 (100 级)：美国 Labconco 公司

冷冻干燥机：ALPHA 1-4 型，德国 Marine Christ 公司

离心机：TDL-5 型，上海安亭科学仪器厂

SYZ-S 型石英亚沸酸蒸馏器：江苏金坛市正基仪器有限公司

多功能调速振荡器：HY-3 型，常州国华电器有限公司

远红外加热板：YND-1 型，上海殷翔机电仪器厂制造

超声波清洗机：KS-300D 型，宁波科生仪器厂

电热恒温干燥箱：DHG-9141A 型，上海精密实验设备有限公司

全自动电热压力蒸汽灭菌器：YXQ-LS-30S 型，上海博迅实业有限公司

光照培养箱：LRH-250-G 型，广东医疗器械厂

显微镜：BH-2 型，日本 OLYMPUS 公司

Satorius 电子天平：量程分别为 0-42g 和 0-200g，对应精度分别为 0.0001 和

0.001g

JY10001 型电子天平：精度 0.1g，上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂  
 微量自动加液器：量程分别为 0-200 $\mu$ L、0-1000 $\mu$ L 和 0-5mL, eppendorf 公司  
 聚四氟乙烯消化罐，容积为 50mL。

表 2-2 HITACHI F4500 型分子荧光光度计参数

光电倍增管电压	狭缝宽度		波长	
	激发 ( $E_x$ )	发射 ( $E_m$ )	激发 ( $E_x$ )	发射 ( $E_m$ )
400 V	5.0 nm	5.0 nm	505 nm	592 nm

(2) 试剂

KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O：分析纯，中国上海埃彼化学试剂有限公司

荧光稼 (LMG)：优级纯，日本东京化成工业株式会社

无水乙酸钠：优级纯，德国 Merck 公司

冰醋酸：优级纯，南京化学试剂有限公司

氨水：优级纯，中国医药集团上海化学试剂公司

正己醇：优级纯，国药集团化学试剂有限公司 进口分装

盐酸：优级纯，南京化学试剂有限公司

硝酸：优级纯，国药集团有限公司

氢氟酸：优级纯，国药集团化学试剂有限公司

高氯酸：优级纯，天津市鑫源化工厂

硝酸钠：优级纯，德国 sigma 公司

乙二胺四乙酸钠：优级纯，天津市科密欧化学试剂开发中心

柠檬酸钠：优级纯，上海亨达精细化工有限公司

草酸：优级纯，国药集团化学试剂有限公司

KCl：优级纯，中国国药上海化学试剂公司

NaCl：优级纯，国药集团化学试剂有限公司

磷酸二氢钠：优级纯，天津市光复精细化工研究所

二水钼酸钠：优级纯，天津市化学试剂四厂

国家标准物质 水系沉积物标准参考样 GBW 07309 (GSD-9)，国家地质实验  
 测试中心

铝标准溶液：国家标准溶液 GSB G62006-90，浓度：1000 mg/L；介质：10% HCl，国家钢铁材料测试中心和冶金部钢铁研究总院制

除非特别说明，实验用水均为 Milli-Q 水，所用器皿均用 1:5 盐酸浸泡数天后相继用去离子水和 Milli-Q 水洗净备用。

①  $Al^{3+}$  标准溶液：准确称取  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  8.7904 g，加少量水和 0.5 mL 浓盐酸溶解后用 Milli-Q 水定容至 500 mL，得到 1g/L 的标准储备液，置于冰箱中冷藏保存，可稳定一年。

$Al^{3+}$  使用标准 I：取 1g/L 的标准储备液 1 mL 定容至 100 mL，得到 10 mg/L 的使用标准 I。

$Al^{3+}$  使用标准 II：取使用液 I 10 mL 定容至 100 mL，得到 1 mg/L 的使用标准 II。（使用液现配现用）

② 0.02 % 荧光镓 LMG 溶液：称取 10 mg LMG，将其溶于 50 mL Milli-Q 水中，贮存于聚乙烯瓶中，置于冰箱中冷藏保存，有效期为 1 个月。

③ NaAc-HAc 缓冲溶液：称取 32.0 g 无水乙酸钠，在适量 Milli-Q 水中溶解，冷却后加入 12 mL 冰醋酸，再用 Milli-Q 水稀释至 100 mL，并贮存于聚乙烯瓶中，置于冰箱中冷藏保存，有效期为 1 个月。

④ 氨水：等温平衡法提纯。

⑤ 25% HAc 溶液：量取 250 mL 冰醋酸用 Milli-Q 水稀释至 1 L。

⑥ 草酸盐淋洗试剂：具体配方见表 2-3，配制步骤如下

表 2-3 草酸盐淋洗试剂的制备

试剂	质量/体积	浓度 (mol/L)
(a) EDTA ( $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ )	2.23 g	0.05
(b) 柠檬酸钠 ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ )	1.76 g	0.05
(c) KCl	0.089 g	0.01
(d) NaCl	0.6 g	0.25
(e) NaOH (10 mol/L)	滴加调整溶液 pH~6-7	
(f) 草酸 ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ )	1.51 g	0.1
(g) NaOH (10 mol/L)	调节溶液 pH~8	

将(a)-(d)依次加入 60 mL Milli-Q 水中, 摇匀溶解, 滴加 10 mol/L 的 NaOH 使溶液的 pH 约为 6-7。加入(f)使之溶解后, 再用 10 mol/L 的 NaOH 调节溶液的 pH 约为 8, 待完全溶解后加 Milli-Q 水至总体积为 100 mL。溶液配好后加入几滴硫酸, 放入冰箱中冷藏保存。

### ⑦ f/2 培养液:

实验用的营养液是f/2营养液, 共分为三瓶。第一瓶为营养元素溶液, 分别取 $\text{NaNO}_3$ : 14.96 g,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 1 g,  $\text{Na}_4\text{SiO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ : 10 g溶于1000 mL灭菌 Milli-Q水中, 保存在已灭菌的棕色瓶中, 每升过滤海水中添加5mL营养元素溶液。

第二瓶为微量元素溶液, 依次取  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ : 11 g,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 6.4 g,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 20 mg,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 46 mg,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 24 mg,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 356 mg,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 14.6 mg 加灭菌 Milli-Q 水至 500 mL, 保存待用, 每升过滤海水中需要添加 0.2 mL 微量元素溶液。

第三瓶为维生素溶液, 需要加  $\text{VB}_{12}$ : 100 mg,  $\text{VB}_{12}$ : 0.5 mg,  $\text{VH}$ : 0.5 mg, 然后加 Milli-Q 水至 250 mL, 每升过滤海水中要添加 0.2 mL 维生素溶液。

## 2.2.2 海水中溶解态 Al 的分析方法

### 1. $\text{Al}^{3+}$ 标准曲线的制作

- 1) 1: 5 盐酸浸泡过的 30 mL 聚乙烯瓶, 先后用去离子水和 Milli-Q 水洗净, 用电子天平称取 10 g Milli-Q 水(准确至 0.1 g), 分别加入 1 mg/L 的  $\text{Al}^{3+}$  的使用标准 0, 50, 100, 150, 200  $\mu\text{L}$ , 配成 0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0  $\mu\text{g/L}$   $\text{Al}^{3+}$  标准系列;
- 2) 加入 100  $\mu\text{L}$  NaAc-HAc 缓冲液, 调节体系 pH 至  $5.0 \pm 0.1$ ;
- 3) 加入 100  $\mu\text{L}$  0.02% LMG 溶液, 混合均匀, 其浓度为 1 mg/L;
- 4) 静置过夜使反应完成;
- 5) 测定荧光值, 由铝浓度与其对应的荧光值作标准曲线。

### 2. 水样的测定

准确称取 10g 水样于 30ml 聚乙烯瓶中, 对酸化保存的样品先加入一定量的氨水将样品 pH 值调节至 4 左右, 然后以制作标准曲线相同的方法添加试剂, 用分子荧光光度计进行测定。为克服基质干扰, 样品分析采用标准加入法进行。根

据工作曲线斜率和荧光信号值计算水样中 Al 的含量。

### 3. 低浓度 $\text{Al}^{3+}$ 标准曲线的制作

- 1) 1: 5 盐酸浸泡过的 250 mL 聚乙烯瓶, 先后用去离子水和 Milli-Q 水洗净, 用电子天平称取 100 g Milli-Q 水 (准确至 0.1 g), 分别加入 1 mg/L 的  $\text{Al}^{3+}$  的使用标准 2.5, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 75.0, 100  $\mu\text{L}$ , 配成 0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0  $\mu\text{g/L}$   $\text{Al}^{3+}$  标准系列;
- 2) 加入 1 mL NaAc-HAc 缓冲液, 调节体系 pH 至  $5.0 \pm 0.1$ ;
- 3) 加入 1 mL 0.02% LMG 溶液, 混合均匀, 其浓度为 1 mg/L;
- 4) 静置过夜使反应完成;
- 5) 将反应完成的溶液转移至 250 mL 内衬 Teflon 涂层的塑料分液漏斗中, 用 20 mL 正己醇分两次萃取, 将萃取液收集至干燥的聚乙烯瓶中;
- 6) 于激发波长 506nm、发射波长 557nm 处测定荧光值, 由铝浓度与其对应的荧光值作标准曲线。

### 4. 方法的精密度、检出限及质量控制

正己醇萃取 LMG 荧光光度法测定水体中  $\text{Al}^{3+}$ , 方法的检出限为 0.25 nmol/L, 当溶液中  $\text{Al}^{3+}$  浓度为 40 nmol/L 和 1.0 nmol/L 时方法的精密度分别为 5% 和 6.7%。方法的灵敏度可以通过提高萃取富集倍数来实现 (Zhang et al., 2000)。

#### 2.2.3 海水中溶解态 Al 分析的国际互校实验

为了使痕量样品的分析结果得到国际同行的广泛认可, 于 2008 年参加了国际 GEOTRACES 组织的北大西洋区痕量元素及其同位素样品分析的国际互校实验。互校样品共有五个, 其中三个为 2005 年大洋 Fe 互校实验 (SAFe) 的表、底层参考样品, 另外两个是 2008 年 6 月北大西洋互校航次采集的表、层样品。于 2008 年底提交数据并于 2009 年 3 月收到国际 GEOTRACES 互校实验组委会关于溶解态 Al 样品分析结果的反馈。

有四个实验室提交了互校样品中溶解态 Al 的分析结果, 本实验室结果标记为“Lab B”。图 2-4 给出了四个实验室提交的 SAFe 和 GEOTRACES 大西洋互校样品的结果对比。由图可见, 本实验室对 SAFe 和 GEOTRACES 互校样品的分析结果与其它实验室得到的结果较好地吻合, 结果 (Lab B) 在推荐值范围以内,

证明溶解态 Al 样品分析结果的可靠性(<http://es.ucsc.edu/~kbruland/GeotracesSaFe/kwbGeotracesSaFe.html>)。

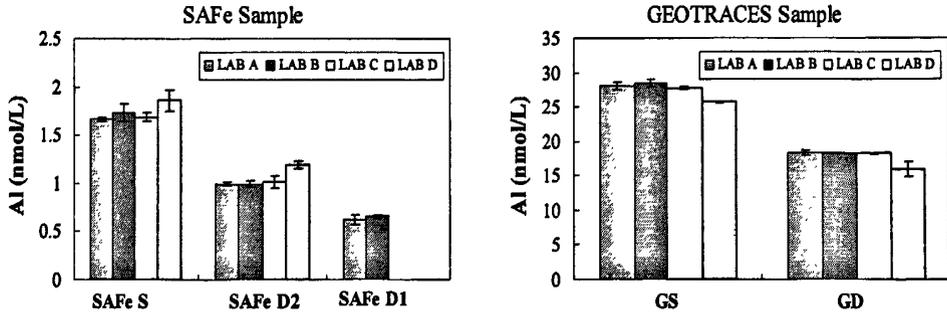


图 2-4 SAFe 和 GEOTRACES 互校样品溶解态铝分析结果比较

#### 2.2.4 颗粒物中 Al 的形态分析方法

依据文献中通行的方法 (Orians and Bruland, 1986; Moran and Moore, 1988; Hall et al., 1999), 将悬浮颗粒物样品先用 25% 的 HAc 提取 2 小时, 提取出的部分被称为可交换态铝或醋酸提取态铝 (HAc Al, 包括弱结合态、碳酸盐结合态和部分铁锰氧化物结合态), 剩余样品用  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$  混酸消解, 这部分悬浮颗粒物中的铝称为残渣态铝 (REF Al, 主要存在于矿物晶格中)。分步提取的步骤如下:

- 1) 把悬浮颗粒物样品置于离心管中, 加入 25% HAc 20 mL, 震荡 2h 后离心分离 (4000 转 20min);
- 2) 用微量自动加液器小心地移取上清液, 用分子荧光法测定其中 Al 的含量;
- 3) 离心分离 20min (4000 转), 弃去上清液;
- 4) 在剩余残余物中加入 5 mL  $\text{HNO}_3$ , 超声波振荡 30~40 min, 定量完全地转移至聚四氟乙烯消化罐中, 再分别加入 5mL  $\text{HNO}_3$ 、2mL  $\text{HClO}_4$  润洗离心管, 全部转移至消化罐后加入 5mL HF, 拧紧消化罐盖子;
- 5) 在通风橱内, 将消化罐置于远红外加热板上加热, 保持微沸状态直至悬浮颗粒物样品完全消化;
- 6) 加热将混酸蒸至尽干, 冷却。加入 1 mL 浓硝酸将残余物溶解, 100 mL 容量瓶中定容, 冷藏保存;

## 7) 测定消化液中 Al 的含量。

为确保颗粒物样品分步提取及消化测定的精密度与准确度,每次实验均以国家标准物质水系沉积物 GBW07309 (GSD-9) 进行平行提取和消化 ( $n=5$ ),可交换态 Al 提取的精密度为 2.5%,残渣态消化的精密度为 1.8%,总回收率在 98.6%~103.9%间变动,平均回收率为 101%。说明颗粒物样品中 HAc Al 和 REF Al 分级提取实验结果是可靠的。

### 2.2.5 沉积物中 Al、Ti 的消化及分析方法

- 1) 将聚四氟乙烯消化罐浸于 1:4 硝酸溶液中煮沸 1 小时,用蒸馏水洗净后浸于 1:5 稀硝酸中,使用前用 Milli-Q 水洗净后于洁净工作台内吹干;
- 2) 称取一定量的沉积物样品,依次加入 10.0 mL 浓硝酸,5.0 mL 氢氟酸,2.0 mL 高氯酸,拧紧消化罐盖子;
- 3) 在通风橱内,将消化罐置于远红外加热板上加热,保持微沸状态直至沉积物样品完全消化;
- 4) 加热将混酸蒸至尽干,加入 1 mL 浓硝酸将残余物溶解,转移至 100 mL 容量瓶中定容,冷藏保存;
- 5) 用 Plasma2000 ICP-AES 测定消化液中 Al、Ti 的含量,发射波长分别为 396.153 nm 和 336.121 nm,进样速度为 1.0 mL/min,Ar 气流速为 1.5 L/min。

为确保沉积物样品消化、测定的精密度与准确度,以国家标准物质水系沉积物 GBW07309 (GSD-9) 进行平行实验 ( $n=7$ ),Al、Ti 分析的精密度分别为 1.5% 和 2.0%,测定 GSD-9 中 Al、Ti 含量的置信区间分别为  $5.43\% \pm 0.07\%$  和  $0.52\% \pm 0.02\%$  (95%置信度),与给定的推荐值 5.60%、0.55%基本吻合,二者的回收率分别为 97.0%和 94.5%说明沉积物样品中 Al 含量的消化和分析方法是可靠的。

### 2.2.6 浮游植物细胞不同结合态 Al 的分析方法

#### 1. 现场浮游植物样品的采集方法

本文中讨论的浮游植物样品均为浮游生物网采集所得,先用 20  $\mu\text{m}$  的浮游植物网富集浮游生物,再用 200  $\mu\text{m}$  的浮游动物网滤除浮游动物。由于 20  $\mu\text{m}$  浮游

植物网网孔太小，拖网阻力过大，现场没有拖垂直网，浮游植物采样方法如下：

1) 叶绿素最大层水样中浮游植物样品的采集方法：

- ① 用大体积采水器（50L）或 Niskin 采水器采集叶绿素最大层水样，将海水采集至大桶中，再慢慢转移至 20  $\mu\text{m}$  的浮游植物网中；
- ② 当样品浓缩至收集瓶中以后，用现场海水冲洗浮游植物网外壁，使网壁内粘附的浮游植物富集至收集瓶；
- ③ 取 1L 广口瓶，将收集瓶内样品放至瓶中，带回实验室；
- ④ 取 30 mL 上述富集藻液，加入 2% 甲醛溶液固定和保存，用于浮游植物优势种鉴定；

2) 走航过程及大面站表层海水中浮游植物样品的采集方法：

- ① 走航过程中利用北斗号科学考察船自带的循环泵，将采集的船底 4 米海水用水管固定在 20  $\mu\text{m}$  的浮游植物网上方，富集时间为半小时左右；
- ② 大面站期间，用潜水泵采集表层海水，将潜水泵泵管插入 20  $\mu\text{m}$  的浮游植物网中，富集时间为半小时左右；
- ③ 后续处理过程同前。

2. 浮游植物细胞不同结合态 Al 的分级方法

本实验中涉及的浮游植物细胞不同结合态 Al 的分级是指将浮游植物中 Al 的含量分为细胞内结合态和细胞外吸附态两种形态。具体地，利用草酸盐淋洗试剂将浮游植物细胞外吸附的 Al 淋洗下来，测定淋洗后浮游植物样品中 Al 的含量，记为细胞内结合态 Al (intra-cellular Al)，另取一份浮游植物样品，直接消化测得浮游植物细胞内总 Al 含量，二者差减得到细胞外吸附态 Al (extra-cellular Al) 的含量。具体操作步骤如下：

- 1) 将藻液摇匀，分别转移至四个 Nalgene 塑料滤器中，过滤用滤膜为已经用酸清洗、烘干、称重过的 0.2  $\mu\text{m}$  Whatman 聚碳酸酯滤膜；
- 2) 控制在 2~3kPa 的压力内过滤藻液，当剩余滤液~50 mL 时，关闭真空泵，在其中的两份藻液中各加入 50 mL 草酸盐淋洗试剂，静置 5 分钟；
- 3) 打开真空泵，继续过滤藻液至~10mL，四套滤器中均加入 50mL 过滤海水洗涤藻液，静置 5 分钟；

植物网网孔太小，拖网阻力过大，现场没有拖垂直网，浮游植物采样方法如下：

1) 叶绿素最大层水样中浮游植物样品的采集方法：

- ① 用大体积采水器（50L）或 Niskin 采水器采集叶绿素最大层水样，将海水采集至大桶中，再慢慢转移至 20  $\mu\text{m}$  的浮游植物网中；
- ② 当样品浓缩至收集瓶中以后，用现场海水冲洗浮游植物网外壁，使网壁内粘附的浮游植物富集至收集瓶；
- ③ 取 1L 广口瓶，将收集瓶内样品放至瓶中，带回实验室；
- ④ 取 30 mL 上述富集藻液，加入 2% 甲醛溶液固定和保存，用于浮游植物优势种鉴定；

2) 走航过程及大面站表层海水中浮游植物样品的采集方法：

- ① 走航过程中利用北斗号科学考察船自带的循环泵，将采集的船底 4 米海水用水管固定在 20  $\mu\text{m}$  的浮游植物网上方，富集时间为半小时左右；
- ② 大面站期间，用潜水泵采集表层海水，将潜水泵泵管插入 20  $\mu\text{m}$  的浮游植物网中，富集时间为半小时左右；
- ③ 后续处理过程同前。

2. 浮游植物细胞不同结合态 Al 的分级方法

本实验中涉及的浮游植物细胞不同结合态 Al 的分级是指将浮游植物中 Al 的含量分为细胞内结合态和细胞外吸附态两种形态。具体地，利用草酸盐淋洗试剂将浮游植物细胞外吸附的 Al 淋洗下来，测定淋洗后浮游植物样品中 Al 的含量，记为细胞内结合态 Al (intra-cellular Al)，另取一份浮游植物样品，直接消化测得浮游植物细胞内总 Al 含量，二者差减得到细胞外吸附态 Al (extra-cellular Al) 的含量。具体操作步骤如下：

- 1) 将藻液摇匀，分别转移至四个 Nalgene 塑料滤器中，过滤用滤膜为已经用酸清洗、烘干、称重过的 0.2  $\mu\text{m}$  Whatman 聚碳酸酯滤膜；
- 2) 控制在 2~3kPa 的压力内过滤藻液，当剩余滤液~50 mL 时，关闭真空泵，在其中的两份藻液中各加入 50 mL 草酸盐淋洗试剂，静置 5 分钟；
- 3) 打开真空泵，继续过滤藻液至~10mL，四套滤器中均加入 50mL 过滤海水洗涤藻液，静置 5 分钟；

### 3. 长江流域溶解态铝的生物地球化学研究

#### 3.1 前言

长江流域面积辽阔, 南北支流气候、地质、水文、土壤和植被条件区域分异非常显著, 是研究溶解态铝含量与流域风化特点关系的理想场所。历时 17 年的长江三峡工程已于 2009 年完工, 由于三峡大坝的拦截作用, 长江径流量的季节性变化大大减小, 而且约有 60% 的颗粒物被三峡库区拦截 (Yang et al., 2002; Dai et al., 2008; Yang et al., 2006a,b, 2007; Tullos, 2009; Xiong et al., 2009; Xu et al., 2009), 这种人为活动的影响对流域不同支流土壤侵蚀、岩石风化的影响, 以及作为风化产物示踪因子的溶解态铝含量的响应值得人们关注。长江流域盆地人口稠密, 人文活动对长江水质的影响显著 (张经, 应时理, 1996; Chetelat et al., 2008; Müller et al., 2008)。通过对长江常量离子含量的长期统计结果发现, 长江河水中  $\text{HCO}_3^-$  含量下降, 而  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  含量有所升高, 总硬度与总碱度比值升高, 造成这种变化的原因是由于长江流域中、上游部分省份 (如四川、贵州) 酸雨严重, 酸雨加强了对长江上游流域土壤内石灰岩和砂页岩的溶蚀造成的 (陈静生等, 1998)。酸雨同样会加强对硅酸盐矿物中的淋溶, 使得地表水体中溶解态 Al 的含量升高 (Ormerod et al., 1989; Bi et al., 2001a; Dise et al., 2001; Stutter et al., 2001; Boruvka et al., 2005; Burns et al., 2008; Steven et al., 2009), 但由于缺少长期监测数据这一假设尚无法得到证实。

本章主要讨论 2009 年秋季长江流域 (主流和南、北支流) 溶解态 Al 的分布, 拟回答的问题为: 1) 对比不同南北支流及主流溶解态 Al 含量的变化, 探讨其含量与流域风化特点的关系; 2) 对比长江截流前 (1997 年春季)、后 (2009 年秋季) 各支流及主流溶解态 Al 含量的变化, 探讨长江截流造成的径流量、输沙量改变对各支流溶解态 Al 含量的影响, 以及十年来人类活动对河流溶解态 Al 含量的潜在影响; 3) 结合已发表的河流/河口溶解态 Al 的含量, 讨论我国不同河流体系溶解态 Al 的分布及其与流域岩石土壤组成和化学风化之间的内在联系。

#### 3.2 样品采集

于 2009 年 8 月 30 日-10 月 13 日对长江流域各主要的南北支流及主流沿程采

样,包括主流的南溪、江津、万州、宜昌、洪湖、黄石、安庆、芜湖、扬州、徐六泾共 10 个站位及主要支流入江口,如北方支流如雅砻江、大渡河、岷江、沱江、赤水河、嘉陵江、涪江、乌江等;南方支流如赣江、湘江、资水、沅江、清水江、乌江、牛栏江、金沙江等(图 3-1)。主流及支流入江口各采样点均设在城市中心区上游,以避免城市排污的干扰。采样时租小船划至江心,表层样品戴一次性塑料手套于船首逆流前方采样,垂直剖面水样用 Niskin 采水器在特定层次采集,痕量样品的采集和预处理方法同前。现场测定温度、pH、电导率和溶氧等相关参数。样品中溶解态铝含量利用荧光镓荧光光度法测定,详细步骤见 2.2.2 节。

### 3.3 长江流域溶解态 Al 的生物地球化学行为

#### 3.3.1 长江流域溶解态 Al 的分布特点

长江主流及主要支流样品中溶解态 Al 的含量列于表 3-1、表 3-2。长江主流溶解态铝的含量在 146~1263 nmol/L 的范围内波动,平均含量为  $548\pm 354$  nmol/L,其中上游(宜昌以上)溶解态 Al 的含量较高( $835\pm 276$  nmol/L),且随不同采样站位波动较大,而长江中、下游各采样站点溶解态 Al 的含量较低( $247\pm 44$  nmol/L),变化幅度不大(图 3-2)。长江南、北支流溶解态 Al 的含量范围分别为 64~2450 nmol/L 和 119~969 nmol/L,平均含量分别为  $550\pm 593$  nmol/L 和  $447\pm 300$  nmol/L。长江南北支流溶解态铝的含量与相应位置主流的含量相近,南方支流中除螳螂川(2460 nmol/L)、赤水河(1352 nmol/L)溶解态 Al 含量偏高以外,其余南方支流的含量均略低于北方支流或与之相当。在主流及南、北支流的部分采样站位利用 Niskin 采水器和横式采水器采集了垂直剖面或表、底层水样,结果发现,除个别站位(金沙江/石鼓镇)外,其它站位表、底层溶解态 Al 的含量基本相同或底层略高于表层(表 3-1、表 3-2),表明长江主流及主要南北支流的水体混合比较均匀,没有明显的剖面特征。

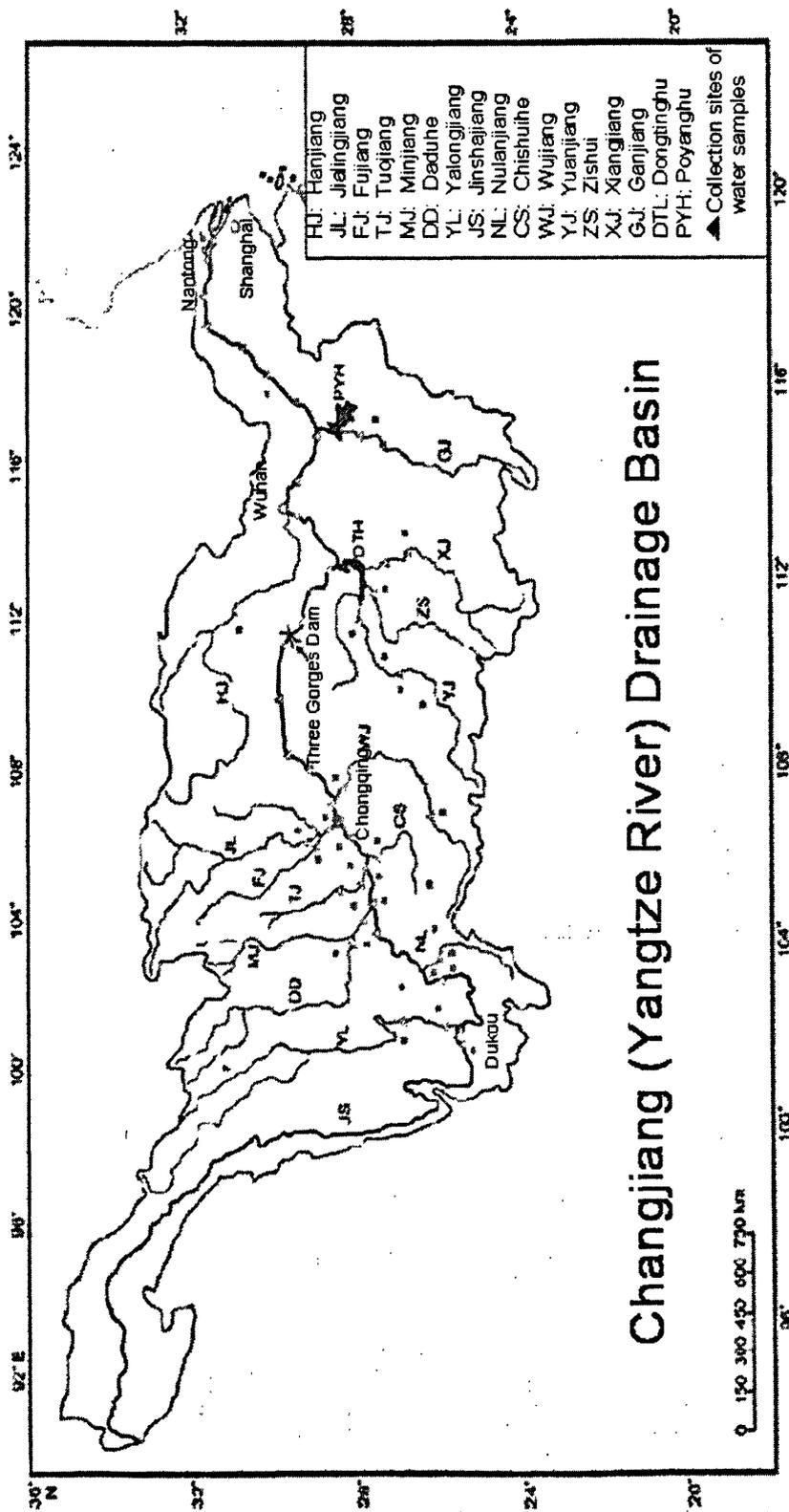


图 3-1 长江流域采样站位图

表 3-1 长江主流各站位溶解态 Al 浓度

站位	层次 (m)	温度 (°C)	DO (mg/L) (%)		pH	SPM (mg/L)	Al (nmol/L)
金沙江/石鼓镇	表	18.6	7.70	101.0	8.321	371.7	703
	1.5	18.5	8.29	109.9	8.292	393.2	625
	4.8	19.4	8.15	109.6	8.350	389.3	475
	7.5	18.5	8.18	109.8	8.355	375.3	290
金沙江/巧家	表	22.2	9.10	114.3	8.257	380.1	999
	底	23.0	8.29	105.6	8.309	593.8	1118
南溪	表	22.4	8.72	102.4	8.230	350.4	925
	1	22.5	9.09	107.9	8.279	358.3	1027
	2.5	22.5	9.00	106.5	8.277	410.0	930
江津	4	22.3	8.44	105.5	8.263	407.1	992
	表	22.7	7.38	86.2	8.207	518.2	1048
	2	22.7	7.25	93.2	8.234	521.3	1045
	4	22.7	7.48	89.6	8.230	551.4	1242
	5.5	22.7	8.05	93.6	8.235	566.8	1263
	表	23.1	7.14	85.0	8.048	27.9	726
万州	35	23.1	7.14	88.9	8.018	32.1	800
	表	23.1	7.17	87.2	8.113	14.7	981
万州-宜昌	表	23.2	7.08	83.5	8.085	12.9	737
	表	23.0	6.06	73.2	8.057	8.6	571
	表	23.3	6.32	74.4	8.016	8.1	603
	表	24.1	7.30	88.9	8.040	11.7	436
	表	23.6	6.03	69.0	7.799	20.9	309
宜昌	4.5	23.6	6.45	75.4	7.807	21.1	300
	8.5	23.5	6.34	75.5	7.817	19.8	301
	13.5	23.6	6.28	74.9	7.865	19.8	273
洪湖	表	24.7	6.64	80.2	7.810	49.1	309
	6.6	25.0	6.25	75.4	7.953	51.9	305
黄石	表	25.3	6.43	78.4	7.943	50.2	251
	15	25.2	6.52	79.2	7.921	61.9	275
安庆	表	24.4	7.17	86.2	7.983	42.3	239
	11.2	24.3	6.96	84.2	8.001	42.8	231
芜湖	表	24.1	7.22	85.3	7.952	46.9	146
	4.5	24.1	6.82	88.5	7.971	53.0	255
	8	24.0	6.59	77.8	7.953	44.0	193
扬州瓜州渡口	13.5	24.0	6.60	81.9	7.950	50.9	203
	表	24.0	6.99	81.5	7.960	26.0	223
	12.5	23.8	6.98	84.8	7.968	60.4	235
徐六泾	表	23.1	6.91	83.7	7.970	20.9	214
	4.5	23.1	7.06	81.8	8.032	26.4	243
	9	22.9	6.96	81.1	8.025	29.8	235
	14.5	22.9	6.46	72.9	8.056	37.1	207



续表 3-2

河流	采样点	层次 (m)	2009年9-10月						1997年3-4月						备注
			温度 (°C)	DO (mg/L)	(%)	pH	SPM (mg/L)	电导率 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Al (nmol/L)	pH	SPM (mg/L)	Al (nmol/L)	$\text{SiO}_3^{2-}$ ( $\mu\text{mol/L}$ )		
雅砻江	雅江渔港	表	19.7	9.72	125.6	8.433	78.4	219.0	955	8.39	9.47	90	111		
		底/15	19.9	10.06	127.2	8.430	83.6	218.0	900						
安宁河		表	16.2	8.61	106.5	7.642	29.5	101.3	200						
青衣江		表	21.3	8.19	100.3	7.984	21.8	316.0	373						
大渡河		表	18.2	10.30	120.2	8.296	62.1	224.0	969	8.17	8.28	415	81.6	雅砻江下游一条较大的支流	
岷江	乐山	表	20.6	8.80	102.8	7.970	38.7	310.0	583	8.26	5.48	710	91.9	于乐山草鞋渡处汇入大渡河	
		底/5	21.3	7.63	93.2	8.035	42.9	331.0	586						
沱江	和丰场通滩镇	表	24.4	6.57	81.0	7.773	17.7	428.0	321	7.68	5.51	460	100.4		
		底	24.1	5.66	70.2	7.797	29.0	433.0	302						
嘉陵江	盐井渡口	表	23.2	7.65	91.1	7.961	20.0	339.0	268	7.95	6.53	163	55		
		底/14.5	23.2	7.79	94.7	7.930	21.1	346.0	294						
涪江	入嘉陵江口	表	23.6	7.84	91.2	8.017	6.9	416.0	249	8.13	36	933	76.9		
汉江	仙桃	表	24.8	7.07	84.8	8.058	116.9	283.0	119	8.12	14.73	325	103.3		
		底/4.5	24.8	7.08	83.3	8.068	101.6	283.0	141						

### Changjiang Drainage Basin

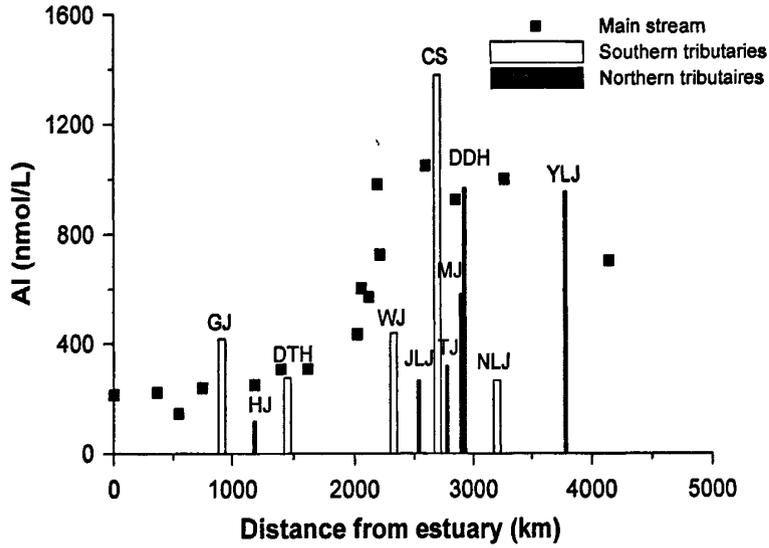


图 3-2 长江主流及主要支流溶解铝含量与距河口距离的关系

(YLJ: 雅砻江, NLJ: 牛栏江, DDH: 大渡河, MJ: 岷江, TJ: 沱江, CS: 赤水, JLJ: 嘉陵江, WJ: 乌江, DTH: 洞庭湖, HJ: 汉江, GJ: 赣江。其中南方支流沅江 (YJ)、资水 (ZS) 和湘江 (XJ) 先汇入洞庭湖后再汇入长江, 三者加权平均后以 DTH 表示)

长江主流悬浮颗粒物 (SPM) 含量在 8~594 mg/L 的范围内波动, 平均含量为  $173 \pm 203$  mg/L (表 3-1、图 3-3)。长江上游至江津段之间 SPM 含量较高 (350~594 mg/L), 至万州采样点 SPM 含量迅速下降至 28 mg/L; 万州至宜昌之间 SPM 含量最低 (仅为 8~15 mg/L), 宜昌之后长江下游 SPM 含量在 21~50 mg/L 范围内波动, 变化幅度不大。长江南、北支流 SPM 含量差异较大, 含量范围分别为 1~45 mg/L 和 7~117 mg/L, 平均含量分别为  $10 \pm 11$  mg/L 和  $48 \pm 35$  mg/L, 北方支流显著高于南方支流。相对于北方支流而言, 南方支流河水的 pH 值 ( $7.73 \pm 0.61$ )、溶解氧含量 ( $89.7\% \pm 13.4$ ) 和电导率 ( $253.2 \pm 140.9$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) 显著低于北方支流 (分别为  $8.03 \pm 0.23$ 、 $98.0\% \pm 17.1$  和  $303.4 \pm 92.6$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ )。对比 2009 年秋季和 1997 年春季南、北支流的 pH 数据可以发现, 2009 年秋季除个别北方支流变化不大以外, 其它支流 pH 较 1997 年均有一定程度的降低, 其中南方支流水体 pH 下降比较明显, 例如湘江、沅江、乌江 pH 分别下降 0.98、0.38 和 0.23 个单位, 表明近十几年来长江流域由于受到人为活动的影响水体酸化程度加剧, 其中南方支流受人为活动的扰动程度要显著强于北方支流。这一点也可以从

2009 年观测到的南、北支流 DO 数据得到证实, 大部分南方支流的溶氧饱和度均小于 100%, 其中湘江为 72.9%, 沅江为 90.1%, 乌江为 87.3%, 表明水体可能受到有机物及还原性物质的污染。

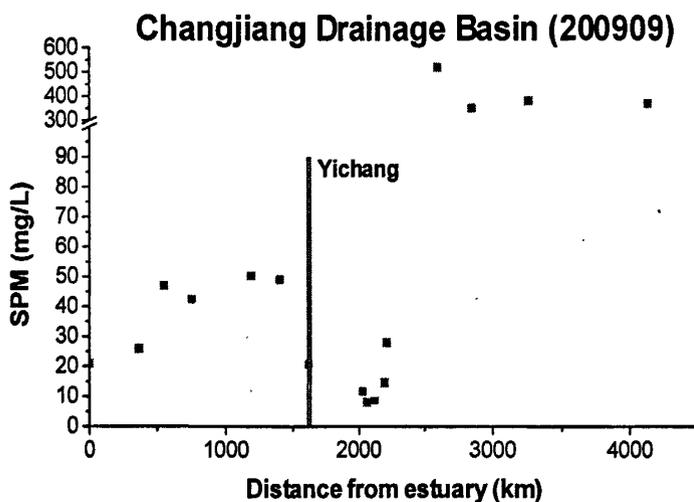


图 3-3 长江主流悬浮颗粒物含量与距河口距离的关系

对比长江江源地区及源头主要支流采样点和长江中下游采样点的溶解态铝、SPM 含量可以发现, 江源地区及其主要支流(如: 金沙江、雅砻江、大渡河、赤水河)溶解态铝及 SPM 含量均较高, 这些区域对应着长江流域土壤侵蚀、水土流失严重的区域(张立城等 1996; 长江流域水土保持公报, 2007; 长江流域概况, <http://www.cjw.gov.cn/index/river/liuyugk.asp>)。溶解态铝主要来源于岩石风化产物在水体中的溶解, 所以对应区域溶解态铝的含量也相对较高。

### 3.3.2 长江流域溶解态 Al 含量的年际变化

同 1997 年三峡大坝兴建前相比, 2009 年秋季长江主流溶解态 Al 的含量 ( $548 \pm 354$  nmol/L) 显著下降(1997 年主流平均含量为  $692 \pm 255$  nmol/L, Zhang et al., 2003), 但长江上、下游各采样站位含量变化并不相同(图 3-4)。1997 年长江主流溶解态 Al 的含量在 300-1200 nmol/L 范围内变化, 自长江上游至下游含量虽然比较离散, 但没有明显的升高或降低的趋势。2009 年长江主流溶解态 Al 的分布与 1997 年明显不同, 长江江源地区至万州(距河口~2200km)溶解态 Al 的分布与 1997 年基本相似, 但 2009 年秋季自万州至宜昌(三峡大坝所在处)溶

解态 Al 含量迅速下降至~400 nmol/L, 长江中、下游溶解态 Al 的含量基本维持在~200 nmol/L, 显著低于 1997 年含量。

对比两年长江主流 SPM 含量可以发现 (图 3-4), 1997 年春季采样期间, 长江主流 SPM 含量范围为 37.7-159.1 mg/L, 变化幅度不大。而 2009 年秋季观测期间, 长江上游采样站点的 SPM 含量显著高于 1997 年, 而自万州至宜昌 SPM 含量仅为 1997 年观测结果的~13%, 宜昌以下长江中、下游 SPM 含量则约为 1997 年观测结果的~50%。由此可见, 三峡库区对长江上游悬浮颗粒物的拦截作用非常显著, 与文献中的结果一致。(Yang et al., 2002; Yang et al., 2006a,b; Yang et al., 2007; Dai et al., 2008; Xiong et al., 2009; Tullios, 2009; Xu and Milliman, 2009)。例如 Xiong 等人 (2009) 报道长江近二十年来沉积物的输送通量下降 147 亿吨, 其中嘉陵江流域沉积物输送通量下降最为显著, 约占总下降量的 72.8%。这种改变除受到流域降雨量下降的影响之外, 人类活动和大、中型水利工程的兴建是重要的原因。

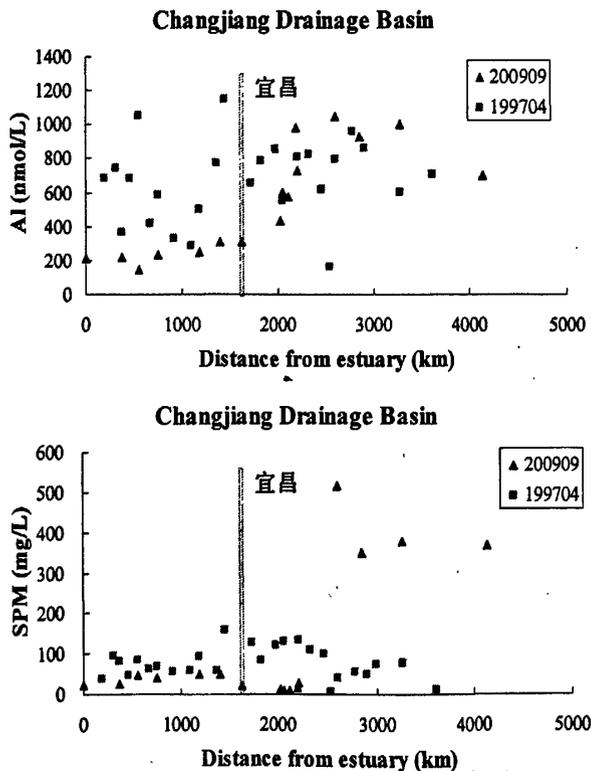


图 3-4 长江主流溶解态 Al 和 SPM 含量的年际变化

图 3-5 给出了长江南、北支流溶解态 Al、SPM 含量的年际变化。由图可见，除北方支流雅砻江、大渡河和南方支流牛栏江、赤水河中 2009 年溶解态 Al 含量明显高于 1997 年外，其它支流均明显低于 1997 年或与之相当。SPM 的年际变化规律与溶解态铝不同，北方支流除涪江外其余支流 2009 年秋季的 SPM 含量均显著高于 1997 年春季，而南方支流 2009 年秋季的 SPM 含量则均显著低于 1997 年春季。2009 年秋季南、北支流溶解态 Al 的含量分别为  $550 \pm 593$  nmol/L 和  $447 \pm 300$  nmol/L，1997 年南、北支流溶解态 Al 的含量分别为  $724 \pm 463$  nmol/L 和  $499 \pm 410$  nmol/L，由平均含量的年际变化可知，2009 年秋季南方支流溶解态 Al 含量约降低了 24%，而北方支流的年际变化则不是十分显著。

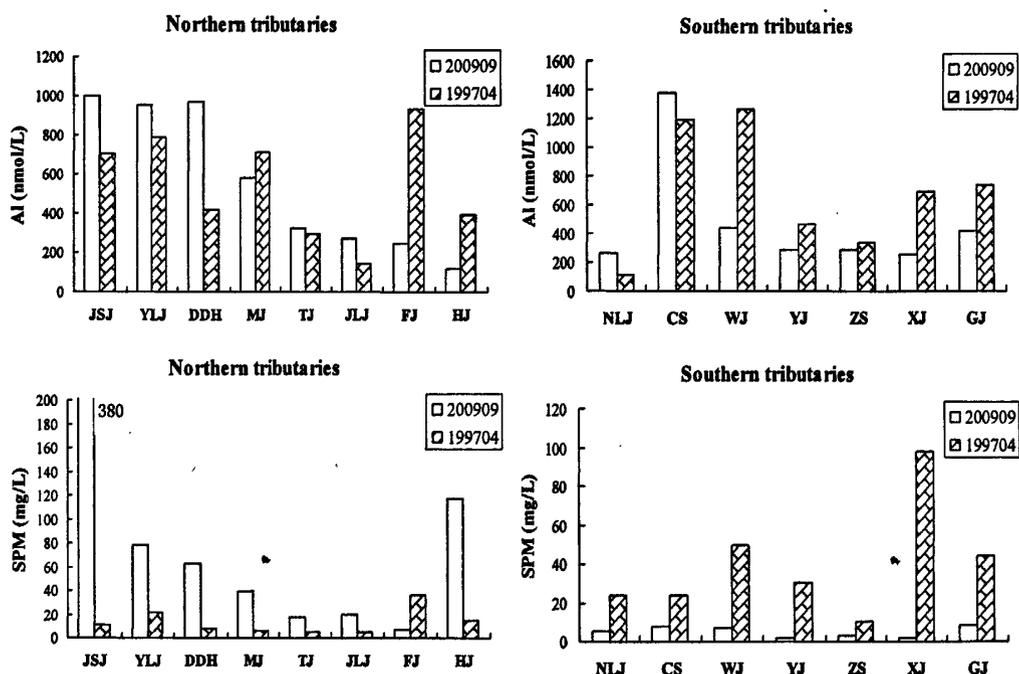


图 3-5 长江南、北支流溶解态 Al 和 SPM 含量的年际变化

(JSJ: 金沙江, YLJ: 雅砻江, DDH: 大渡河, MJ: 岷江, TJ: 沱江, JLJ: 嘉陵江, FJ: 涪江, HJ 汉江,  
NLJ: 牛栏江, CS: 赤水, WJ: 乌江, YJ: 沅江, ZS: 资水, XJ: 湘江, GJ: 赣江)

溶解态铝和 SPM 含量的年际变化可能有以下几方面的原因：一、1997 年的观测是在春季枯水期进行，观测期间南方支流流域开始进入梅雨季节，降雨量增

加,而北方河流则仍处于枯水期,流域的初次降雨会将流域内积累的风化产物冲刷进入河流,造成溶解态铝含量的升高,因此南方河流的溶解态铝含量较高。2009年的观测是在秋季进行,据国家气候中心公布的中国气候旱涝气候公报数据显示,长江江源地区的降雨量较往年持续增加,直门达水文监测站测得的年平均流量约为常年同期的两倍,而长江中下游地区降雨量偏少,旱重于涝(<http://ncc.cma.gov.cn/influ/bulletin.php>)。由此可知,2009年观测期间长江江源地区SPM显著高于1997年观测结果,主要是由于江源地区的高降雨量和流域内土壤易受侵蚀的特点决定的。Wang等人(2008)对长江1865-2005年间径流量和输沙量的统计结果显示,9月份长江输沙量约为3-4月的四倍左右,因此季节差异可能是导致北方支流SPM含量升高的原因之一。1997-2001年期间在南通每隔两月定期采集长江主流样品,图3-6给出采样期间不同月份溶解态铝平均含量的变化情况,由图可见,秋季(9、11月)溶解态铝的含量较春季高,冬季含量最低,因此2009年秋季观测期间南方河流溶解态铝含量较1997年枯水期明显降低是由其它原因造成的。

二、从对长江流域输沙量的长期观测结果分析可知,除金沙江年际变化不明显以外,其它主要支流(如嘉陵江、岷江、乌江)及长江主流输沙量均呈现明显的下降趋势,降雨量的减小是引起流域2009年秋季输沙量下降的主要因素之一,此外水库拦沙也对长江下游悬浮颗粒物含量下降产生影响。据统计截至1989年长江流域已兴建大、中、小型水库11931座,水库控制面积达流域集水面积的18%(师长兴,杜俊,2009),三峡大坝的建设无疑加剧了对长江上游及主要北方支流的拦沙作用。此外,近年来长江流域水土保持工程的开展对于流域输沙量的减少也有重要的贡献(Yang et al., 2006b)。以上原因造成了主要南方支流的SPM含量显著低于1997年的观测结果。

三、南北支流汇入长江主流的地理位置差异是造成南北流年年际变化差异的主要原因,北方支流除岷江、汉江以外其它河流均于长江上游汇入长江主流,而南方的主要支流则主要经洞庭水系和鄱阳湖水系汇入长江主流。因此,三峡大坝的兴建对南、北支流流域风化特点的影响是截然不同的。

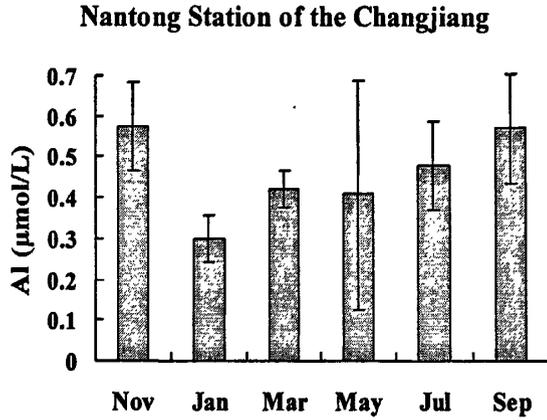


图 3-6 长江主流溶解态铝含量的季节变化

### 3.3.3 影响长江流域溶解态 Al 分布的主要因素

#### 3.3.3.1 岩石风化的影响

长江流域是我国第一大河，流域面积  $1.81 \times 10^6 \text{ km}^2$ ，占全国面积的 19%，其流域风化侵蚀特征及其对  $\text{CO}_2$  的调控作用受到人们的广泛关注。长江流域地质构造复杂，南、北支流岩石土壤类型、气候条件等区域性差异十分明显，不同支流流域的风化类型也截然不同。长江流域以北是古老的华北地块，风化主要以古生代和中生代的碎屑岩为基础；南方支流为地槽区，以原生代和古生代火成岩的海相沉积风化为基础 (Zhang et al., 2003)。碳酸盐在整个流域分布很广，尤其在南方诸省 (云南，贵州、湖南西部) 和汉江流域。蒸发盐主要存在于长江源头地区，而鄱阳湖流域则主要由变质岩组成 (图 2-1, Chetelat et al., 2008)。由长江流域的常量元素分析结果发现，北方支流和河源地区主要以碳酸盐风化为主，而南方支流 (如赣江、鄱阳湖流域) 则主要以硅酸盐风化为主 (Zhang et al., 1990)。

长江各支流溶解态 Al 含量差异很大，河源地区的金沙江和北部支流雅砻江、大渡河含量较高 (图 3-5)。这些河流流域主要处于碎屑岩区，土壤垂直分带明显、侵蚀严重 (席承藩，徐琪，1994)，调查期间河流悬浮颗粒物高达  $60\text{-}383 \text{ mg/L}$ 。通过河流常量离子组成的因子分析结果表明，这些流域河水的离子组成主要由石灰岩和硅酸盐的溶解来控制 (夏星辉等，2000)。而南方河流中除赤水、牛栏江

溶解态铝的含量较高以外, 其它河流中含量均为 64-440 nmol/L。南方支流相对于北方支流而言, 河流的悬浮颗粒物含量均较低, 例如乌江, 洞庭水系的沅江、资水和湘江, 以及鄱阳湖水系的赣江其 SPM 含量仅为 1.7-8.1 mg/L。南方支流除乌江流域主要以石灰岩风化为主外, 洞庭湖水系和鄱阳湖水系的其它支流流域的地质条件复杂, 离子含量受石灰岩、硅酸盐、岩盐等溶解的混合控制(夏星辉等, 2000)。

以河水中 Si:Alk 比值作为长江南、北支流硅酸盐风化和石灰岩风化的相对重要性指标, 将之与河水中的溶解态铝含量做图(图 3-7)。由图可见, 北方支流虽然数据点之间比较离散, 但两年的观测数据均显示出溶解态铝的含量随 Si:Alk 比值增加而增加, 即当河流的风化以硅酸盐风化为主时河流中的溶解态铝含量也相应较高。由前面讨论长江流域不同支流风化特点可知, 南方支流主要以硅酸盐风化为, 河流的硅酸盐含量较北方支流高(Zhang et al., 2003), 但碱度却较北方支流低, 例如赣江碱度仅为  $0.4 \text{ mmol L}^{-1}$ , 因此南方支流的 Si:Alk 比值及范围均比北方支流大, 体现出以硅酸盐风化为主的特点。1997 年航次中南方支流赤水河和乌江由于土壤侵蚀严重, 溶解态铝含量高达 1000 nmol/L 以上, 而河流中的硅酸盐含量仅为  $61.8 \mu\text{mol/L}$  和  $60.9 \mu\text{mol/L}$ , 碱度  $1.44 \text{ mmol/L}$  和  $1.69 \text{ mmol/L}$ , 除这两个数据点以外其它南方支流溶解态铝的含量随 Si:Alk 比值增加基本保持不变, 这说明南方支流溶解态铝的含量除了受流域的岩石组成影响以外, 其它的影响因素较多且比较复杂。

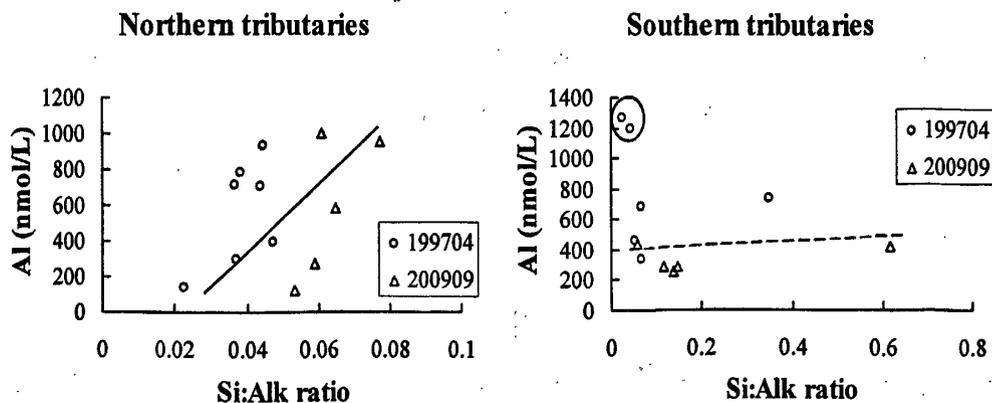
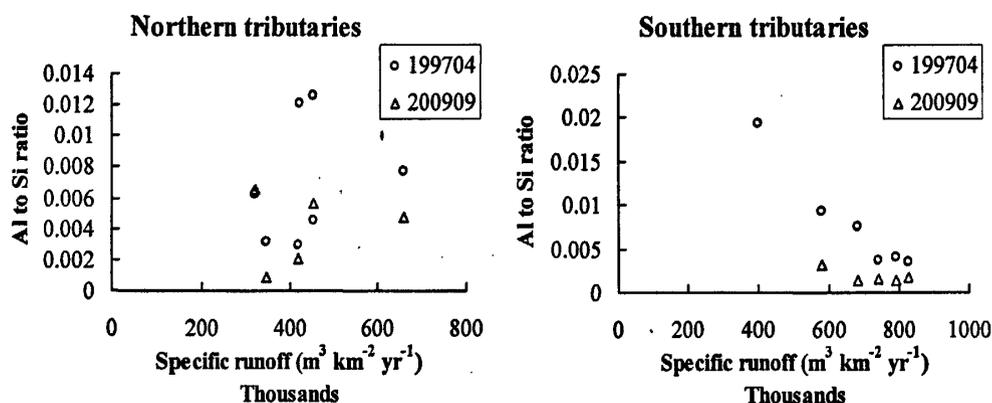


图 3-7 长江南北支流 Al 含量与 Si:Alk 的关系

图 3-8 给出了南北支流 Al:Si 比值与径流模数的关系。由图 3-8 可见, 2009 年秋季观测中的 Al:Si 比值较 1997 年的数据明显降低, 这种变化主要是由于 2009 年秋季数据溶解态铝含量下降而硅酸盐含量升高带来的。虽然数据点相对较离散, 但北方支流 Al:Si 比值随径流模数增大而增大, 而南方支流则恰好相反, Al:Si 比值随径流模数增大而减小。南、北支流 Al:Si 比值与径流模数的关系表明, 随着径流模数的增大, 北方支流铝的溶出相对硅酸盐要快, 而南方河流则相反, 径流模数的增大导致更多的硅酸盐溶出。这说明北方支流溶解态铝的含量主要受风化过程控制, 而南方支流则主要受到搬运控制 (Zhang et al., 2003)。由图 3-8 可知, 虽然三峡大坝的建成对于长江流域主流及南北支流的溶解态铝含量产生了重要的影响, 但流域南北支流表现出来的风化特点与 1997 年基本类似, 没有发生显著的转变。然而, 南北支流的区域性分异特征明显较长江截流前减弱。



· 图 3-8 长江南北支流 Al:Si 比值与径流模数的关系。

### 3.3.3.2 人为活动的影响

长江南北支流溶解态铝含量的差异除受流域岩石风化作用影响外, 人为活动的影响也是一重要因素。长江流域人口稠密、农业耕种强度大、工业发达, 人为活动排放的污水对长江水质的影响非常显著 (Liu et al., 2003)。在全球气候变化的背景下, 温室气体 (如 CO<sub>2</sub>) 排放日益严重, 且含硫矿石的燃烧使得大气中含硫气体大量增加, 这些均会使雨水的 pH 降低, 使得流域化学风化速率明显加快。已有研究结果表明含硫降雨使得我国西南云贵高原黄铁矿氧化日益严重 (Xu and

Liu, 2007)。Chetelat et al. (2008) 根据长江主流及主要支流常量离子的测定结果, 选择大气湿沉降、城市污水、农业污水、蒸发岩溶解、石灰岩溶解和硅酸盐溶解六大常量离子来源的特征常量元素之间的比值和  $^{86}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$  比值, 分别计算了各采样点上述六种来源对长江常量离子来源的贡献率。结果表明, 除长江源头地区河水的离子主要来源于蒸发岩和石灰岩溶解以外, 其它支流和主流站位长江常量离子的则主要来源于石灰盐的溶解, 其次为硅酸盐的溶解, 而人为源和雨水的贡献也占到相当大的比例, 如赣江雨水及人为活动对河流常量离子的贡献达到~40%。

工农业和生活污水的排放会使水体的有机质含量升高, DO 含量下降, 而水体中的有机质是溶解态铝的天然配体, 形成的铝-有机质配合物在水体中的存留时间会大大增加, 从而增加了流域内溶解态铝的含量。2009 年观测期间, 螳螂川采样点溶氧饱和度为 88.8%, 溶解态铝的浓度高达  $2.45 \mu\text{mol/L}$ 。螳螂川是金沙江支流, 为滇池的唯一出口, 自滇池流向西北, 经昆明市后于禄劝与东川交界处注入金沙江。采样时发现, 螳螂川水样污浊、有异味、且难于过滤, 人为活动的污染可能是其异常高含量的主要原因。

除人为活动排污的直接影响以外, 大气沉降也可能是重要的来源。含硫矿石的燃烧使得大气中含硫气体大量增加, 因此我国的酸雨主要由硫酸盐引起, 酸雨现象由北向南逐渐加重。长江以南形成三个重要的酸雨区, 其中酸雨最严重的西南地区(重庆、贵阳)雨水的月平均值在  $\text{pH} \sim 5$  以下 (Zhao et al., 1994)。Chen et al. (2002) 报道了长江流域受到酸雨的影响自 1959-1990 年间河水  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量呈逐年增加的趋势, 且长江上游  $\text{SO}_4^{2-}$  的增加与煤炭的消耗成正比。酸沉降会使长江水质酸化, 这些质子会被流域中的碳酸盐和硅酸盐所中和, 从而释放出大量的铝离子和钙离子进入水体。由表 3-2 对比的长江南、北支流 1997 年和 2009 年水体 pH 的变化可知, 北方支流除岷江、涪江 09 年观测的 pH 较 1997 年降低 3.5%、1.4% 以外, 其它北方支流两年观测期间河水的 pH 基本保持不变。而南方支流 09 年观测期间的 pH 较 97 年明显下降, 下降的范围约为 3%-12%, 其中以湘江水质的 pH 酸化更为显著。09 年观测期间南方支流除牛栏江和赤水河的含量较 97 年相比略有升高以外, 其它河流溶解态铝的含量均明显降低, 而长江中、上游汇入的北方支流中溶解态铝的含量则明显升高 (图 3-5)。从目前的观测结果来看, 水质的酸化对水体中溶解态铝含量的影响还没有充分体现出来, 影响长江南、北支

流及主流溶解态铝含量变化的除人为污染物的排放以外，还有其它重要的因素。

图 3-9 给出了南、北支流溶解态铝含量与水体 SPM 含量之间的关系曲线。由图可见，北方支流除汉江以外，其它支流溶解态铝的含量与 SPM 显著相关，即物理剥蚀率高的支流其溶解态铝的含量也相对较高。但 2009 年秋季观测期间溶解态铝与 SPM 含量间的斜率仅为 1997 年观测结果的约三分之一，两次观测的季节性差异可能是造成这种差异的主要原因。南方支流溶解态铝与 SPM 之间不存在明显的相关关系，在较大 SPM 含量范围以内溶解态铝的含量相对稳定，这种关系尤其以 2009 年的观测更为显著。

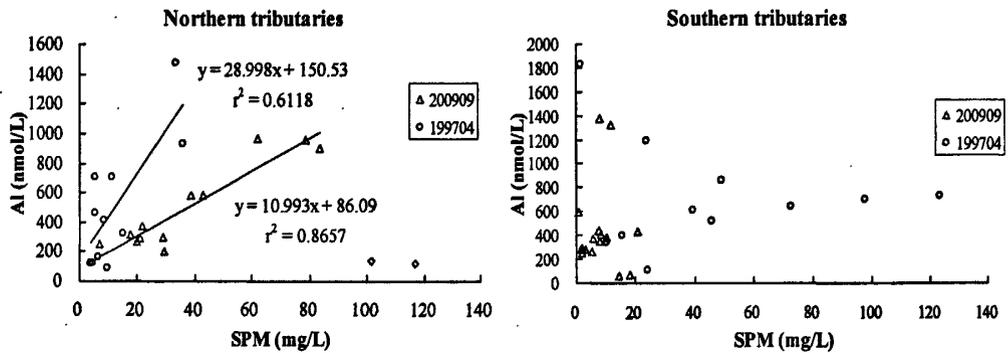


图 3-9 南北支流溶解态 Al 与 SPM 含量之间的关系

由南、北支流 SPM 的年际变化可知（图 3-5），2009 年观测期间北方支流 SPM 的含量显著高于 1997 年，而南方支流则显著低于 1997 年水平。造成 SPM 这种年际变化的原因除了上面讨论的不同采样年、季节的影响以外（2009 年观测期间长江江源地区降雨量较常年水平增加，而长江中下游则较往年旱，具体讨论见 3.3.2 节），三峡截流也是影响因素之一。长江流域的输沙主要来源于江源地区的主要支流，大坝的截流使大量悬浮泥沙被拦截在大坝之前，下游 SPM 含量显著降低。且大坝建成以后使得长江上游径流量在丰水期明显减小，水体在库区前的存留时间增加，由于 Al 是高颗粒活性元素极易吸附在颗粒物表面清除出水体，因此长江上游接近库区部分采样站点的溶解态 Al 含量明显下降，这种低含量一直持续到入海口。因此，由于长江三峡大坝的建设对长江有明显的“降沙削峰”的影响，这种人为活动的扰动对流域溶解态铝的分布及其对流域风化特点的影响特点产生了较大程度的改变。

## 3.3.4 我国及世界主要河流溶解态 Al 含量的对比

我国对主要河流/河口体系溶解态铝的生物地球化学行为的调查始于上个世纪九十年代,并开始陆续发表了一些结果。表 3-3 给出了长江和其它我国已发表的河流溶解态铝的含量,其中长江溶解态铝的浓度以 1997 年和 2009 年观测数据的平均值来代表。为使数据量丰富以便于对比我国自北向南主要河流溶解态铝分布的规律,将本实验室其它一些未发表的河流数据也列入表中,其中万泉河的浓度为 2008 年夏季三次调查的平均值,浙闽沿岸河流为 2008 年 5 月采集。

表 3-3 我国主要河流溶解态铝含量的对比

河流	简称	Al ( $\mu\text{M}$ )	$\text{SiO}_3^{2-}$ ( $\mu\text{M}$ )	径流量 ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )	TSM ( $\text{mg/L}$ )	Alk ( $\text{meq/L}$ )	降雨量 ( $\text{mm}$ )	参考文献
鸭绿江	Yl	1.14	142	1200	20	2.3	927.1	Zhang et al., 1999a; Xu et al., 2002
双台子河	St	1.96	109	160	2000	2.3	472.6	Zhang et al., 1999a
滦河	Lh	1.75	76	200	500	4.4	564.8	Zhang et al., 1999a
黄河	Hh	2.96	150	1300		3.16	464.4	未发表数据
长江	Cj	0.69 0.55	102 168	31709		2.4	1070.5	Zhang et al., 2003 本文
钱塘江	Qt	0.18	80	1281		0.64	1587	未发表数据
闽江	Mj	0.55	156	1852		0.38	1710	未发表数据
椒江	Jj	0.42	162	210	100	0.16	210	Zhang et al., 1999a
九龙江	Jl	0.46	228	466			1667	未发表数据
珠江	Zj	0.92	165	106545		1.45	1544	Zhang et al., 1999b
万泉河	Wq	0.16	283	1849		0.63*	2800	未发表数据

(\*: 由于缺少相关数据, 万泉河碱度由海南南渡江  $\text{HCO}_3^-$  代替)

河流中的硅主要来自流域盆地风化产物的溶解, 人文活动对其含量影响较小, 如果忽略河流中浮游藻类对硅酸盐的消耗, 则可用硅酸盐含量作参比以考察人为活动对水质的影响。图 3-10 给出了我国主要河流中 Al:Si 比值与流域降雨量和河流碱度之间的关系, 由图可见, 我国主要河流中 Al:Si 比值随流域降雨量的增大而减小, 随河流碱度的增大而增大。由此可见, 这些主要河流中溶解态铝的含量基本上受人为活动的扰动较小, 其含量主要受到流域风化条件控制。

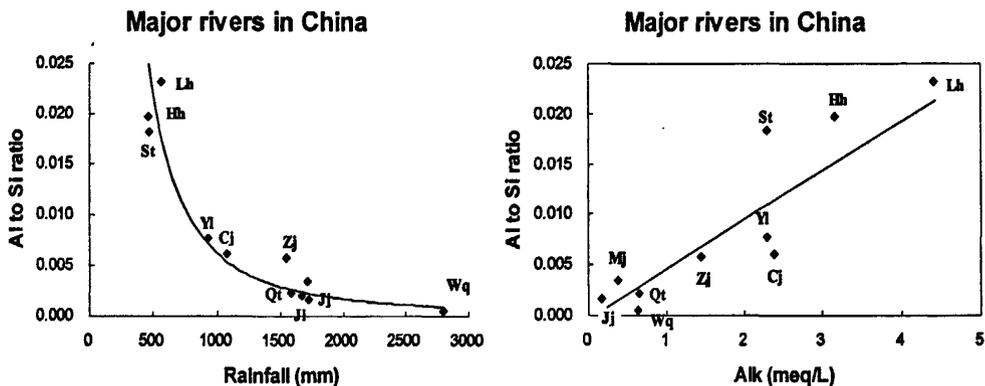


图 3-10 我国主要河流中溶解态铝硅比值与降雨量和碱度的关系

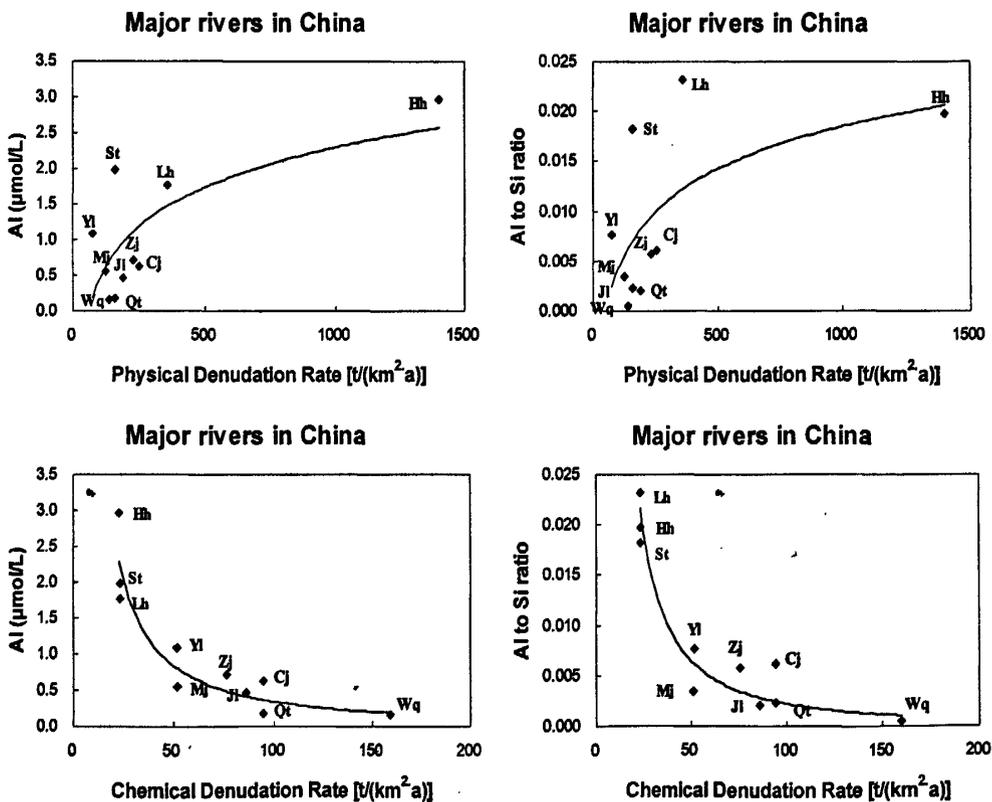


图 3-11 我国主要河流 溶解态铝硅比值与机械剥蚀率和化学风化率的关系

根据文献中给出的我国主要河流流域的机械剥蚀率 (PDR) 和化学风化率 (CDR) 的数据 (张经, 1996; 李晶莹, 张经, 2003), 将我国主要河流中溶解态铝的含量和 Al:Si 比值与 PDR、CDR 作图 (图 3-11)。由图可见, 我国主要河流流域机械剥蚀强度属黄河流域最高, 其次为滦河、长江, 基本呈现南北低、中间高的分布特点, 而化学风化率则呈现北方低、南方高的特点。研究结果表明, 我国主要河流流域除嫩江以外, 其它流域的 PDR 均超过 CDR, 属于“风化限制型”河流, 流域的风化较有较强的选择性 (李晶莹, 张经, 2003)。溶解态铝的含量及 Al:Si 比值均呈现随 PDR 升高而升高的分布趋势, 即流域的机械剥蚀强度越大, 河流中的溶解态铝含量越高, 其中典型的代表是黄河、双台子河和滦河。除了这些机械剥蚀强度大的流域以外, 其它河流溶解态铝含量没有表现出明显的与 PDR 之间的关系。我国主要河流溶解态铝的含量和 Al:Si 比值随 CDR 升高而降低, 二者显著相关 ( $Al/Si=0.03 \cdot e^{-0.025CDR}$ ,  $r=0.92$ )。通常化学风化作用随河流径流增大而变强 (Meybeck, 1976), 随流域温度、降雨量增大而增强 (Pinet and Souriau, 1988), 随植被覆盖率增大而增强 (Schwartzman and Volk, 1989; Berner, 1992; Gislason et al., 1996), 由图 3-10 可见, 我国主要河流化学风化率按其地理位置自北向南逐渐增大, 其中黄河、双台子河和滦河化学风化率较低, 而海南的万泉河最高, 溶解态铝的含量自北向南依次降低。

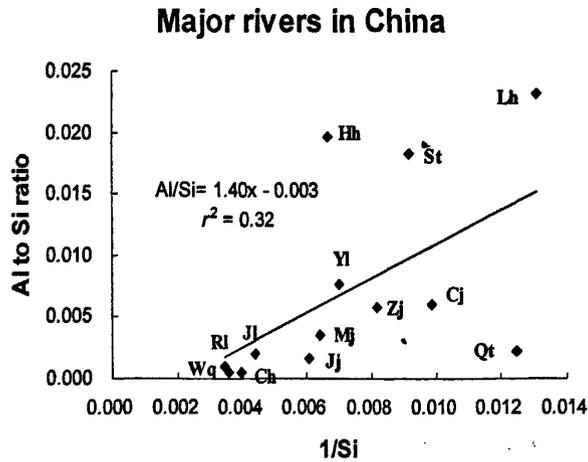


图 3-12 我国主要河流 Al:Si 比值与 1/Si 间的关系

图 3-12 给出了我国主要河流中 Al:Si 比值与 1/Si 的相关关系,图中补充了瑞丽江 (Rl) 和昌化江 (Ch) 的数据以使热带河流端的数据代表性更强。由图可见,虽然数据具有一定的离散性,但 Al:Si 比值随河流的 1/Si 增加而增加。即对于以硅酸盐风化为主要的热带河流(硅酸盐含量高,而 Al:Si 比值低)而言,流域内硅的溶出程度相对于铝而言要大;而我国北方的河流则具有明显的高 Al:Si 比值的特征,例如黄河、长江的北部支流等,与这些河流流域流经黄土沉积区有关。

我国不同流域盆地的岩石、土壤组成十分复杂,且不同岩石在相同的温度、降雨量、植被条件下化学风化速率存在显著的差异,例如碳酸盐的风化速率是花岗岩的 12 倍(李晶莹,张经,2003)。由此可见,大尺度上就流域的岩石、土壤组成与河流中溶解态铝的含量进行讨论时影响因素很多。由上述讨论可知,我国不同流域河流中溶解态铝含量及铝硅比值自北向南逐渐下降,且随流域降雨量的增大而减小,随化学风化率的增大而减小,即受流域所处的气候带、岩石组成、风化特点的影响显著。以长石 (Al:Si=3.0) 风化过程中的矿物演替为例,其中在纬度地区中一弱碱性条件下形成蒙脱石—伊利石的次生矿物组合,随着风化作用进行的彻底程度至中低纬度地区转变为以高岭石为主的次生矿物,而在低纬度的炎热地区土壤多呈酸性且受到强烈的淋溶作用的影响,在风化过程中释放出溶解  $\text{SiO}_2$ , 次生的黏土矿物将全部转化为水铝石(张经,2009)。次生矿物蒙脱石 (Al:Si=2.3)、绿泥石 (Al:Si=1.5)、伊利石 (Al:Si=1.1)、高岭石 (Al:Si=1.0)、水铝石 (Al:Si=0.0) 中的 Al:Si 比值依次降低,这种次生矿物的演替与气候带自温带向热带的变化趋势是一致的。随着河流流域所处气候带自温带向热带的转变,风化作用逐渐增强,流域的次生矿物逐渐向稳定的水铝石方向演替,造成不同流域溶解态铝的含量及铝硅比值自北向南逐渐下降。

表 3-4 给出了长江和世界其它主要河流溶解态铝含量之间的对比,由表可见长江流域溶解态铝的含量与世界其它大河流域相比要明显偏低,例如亚马逊河 ( $1.98 \mu\text{mol/L}$ )、刚果河/扎伊尔河 ( $1.07 \mu\text{mol/L}$ )、泰马河 ( $1.72 \mu\text{mol/L}$ ) 等,表明除个别支流外长江流域仍处于自然风化状态,未受到人为活动的明显扰动。

表 3-4 长江和世界其它主要河流溶解态铝含量的对比

河流	简称	Al ( $\mu\text{M}$ )	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{M}$ )	径流量 ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )	参考文献
长江	Cj	0.69	102	31,709	Zhang et al., 2003
		0.55	168		本文
Amazon (South America)	Am	1.98	122	219,000	Gaillardet et al., 1997; Aucour et al., 2003
Congo/Zaire	Co	1.07	209	41,800	Dupre et al., 1996
Parana(Argentina)	Pa	0.55	201	18,000	Eyrolle et al., 1996
St. Lawrence (Canada)	Sl	1.63	50	10,400	Takayanagi and Gobeil, 2000
Columbia (US)	Cl	0.80		7,300	Brown and Bruland, 2009
Fraser (Canada)	Fr	0.53	116	3,475	Cameron et al., 1995
Rhône (France)	Rh	0.50	57.5	2,300	Chou and Wollast, 1997
		0.44	81.2		任景玲, 张经, 2002b
Humber(UK)	Hu	2.35	104.5	236.11	Neal and Davies, 2003
Trinity (US)	Tr	1.54	40.4	138	Benoit et al., 1994
Mandovi (India)	Ma	1.5	160		Upadhyay and Sen Gupta, 1995
Tamar (UK)	Ta	1.72	100	22.55	Morris et al., 1986

### 3.4 小结

1994年12月14日开土动工的三峡工程不可避免地将影响长江流域的各项水文、地质、化学、生物等指标。为了对比长江截流前、后流域溶解态铝含量的变化,我们于2009年9-10月对长江南、北主要支流和主流进行了考察。本文主要讨论2009年秋季考察期间长江流域溶解态铝的含量及分布特征、年际变化及其影响因素,得到的主要结论如下:

(1) 2009年秋季调查期间长江主流溶解态铝的含量在146~1263 nmol/L的范围内波动,其中上游(宜昌以上)溶解态Al的含量较高且波动较大,而宜昌以下溶解态Al的含量较低。长江南、北支流溶解态Al的含量范围分别为64~2450 nmol/L和119~969 nmol/L,平均含量分别为550±593 nmol/L和447±300 nmol/L。除个别支流以外,长江南、北支流溶解态Al的含量与相应位置主流采样站点的含量相近,北方支流溶解态铝的含量高于南方支流。

(2) 同1997年的调查结果相比,2009年秋季长江主流溶解态铝的平均含量显著下降,但长江主流不同采样点的年际变化特征并不相同。长江江源地区至

万州段溶解态 Al 的含量与 1997 年基本相似,但长江中、下游(宜昌以下)溶解态 Al 的含量则显著降低。南方支流溶解态 Al 含量较 1997 年约降低了 24%,而北方支流的年际变化则不是十分显著。

(3) 长江流域南、北支流溶解态铝的含量主要受两方面因素的影响:一、流域盆地岩石土壤组成、风化特点、气候条件、径流量等因素是造成南、北支流溶解态铝含量差异的主要原因;二、人为活动对溶解态铝含量有重大影响,部分支流如牛栏江溶解态铝主要受到人为活动的输入含量较 1997 年明显升高,另外三峡大坝的建设使得长江上游流速减缓、下游含沙量明显降低,从而对支流溶解态铝的含量产生明显的改变。

(4) 我国主要河流中溶解态铝的含量随流域化学风化率增加而显著降低,河流中溶解态铝的含量主要受气候变化控制。与世界其它河流相比,长江流域溶解态铝的含量处于较低的水平。

## 4. 黄海铝的生物地球化学研究

### 4.1 前言

海洋中铝的分布主要受到外源输入、自水体中的快速清除和内部循环的控制,近岸区域河流输送是海洋中溶解态铝的重要来源,而大洋则主要来源于气源颗粒物在海洋表层的溶解释放(Hydes and Liss, 1977; Hydes, 1979, 1983; Measures et al., 1984; Morris et al., 1986; Duce et al., 1991; Measures, 1995; Measures and Vink, 2000; Kramer et al., 2004)。沙尘气溶胶在海水中的溶解度在 0.087-14.3% 范围内变动,溶解度的大小取决于淋溶实验的介质和采用的 pH,一般认为平均溶解度为 5% (Jickells, 1995; Maring and Duce, 1987; Spokes and Jickells, 1996; Measures et al., 2009)。在未受到明显河流输送影响的海区,海洋表层溶解态铝的富集可以作为大气沙尘输送的有效指示因子 (Measures and Brown, 1996; Measures and Vink, 1999, 2000; Vink and Measures, 2001; Gehlen et al., 2003; Schübler et al., 2005; Han et al., 2008)。关于溶解态铝自水体中的清除机制目前尚存在争议,大部分学者认为溶解态铝由于其颗粒表面活性主要通过吸附在颗粒物表面而清除出水体 (Orians and Bruland, 1985; Measures and Vink, 2000),而部分学者则认为硅藻也会主动吸收水体中的溶解态铝以形成其硅质外壳 (Moran and Moore, 1988a, b; Moran et al., 1992; Gehlen et al., 2002)。

黄海受到许多陆源河流输送的影响,例如中国的黄河、鸭绿江、长江和韩国的 Han, Keum, Yeongsan 河等 (Milliman et al., 1985, 1987; Alexander et al., 1991; Park et al., 2000; Yang et al., 2003; Yang and Youn, 2007),其中黄河注入渤海,长江汇入东海,而鸭绿江则主要影响北黄海,但这些大河流域仍会对黄海产生影响,例如 6-10 月约有 12-27% 的长江径流输入黄海,最远可影响到济州岛 (Liu et al., 2003),给黄海带来大量的陆源物质,但冬、春季长江对黄海的影响则基本可以忽略。黄海每年冬、春季受到东亚沙尘输送的影响,据统计 2000-2002 年期间约有 63.9% 的沙尘事件对我国陆架边缘海产生影响,其中 30.9% 的沙尘影响黄海 (Zhang and Gao, 2007)。研究表明,大气沙尘输送是黄海,特别是黄海中部营养物质的重要来源,其重要性甚至与河流输送相当 (Zhang and Liu, 1994; Chung et al., 1998; Zhang et al., 2001, 2004)。黄海的初级生产力和浮游植物丰度

自 1983 年至 1998 年逐年下降,且存在优势种由硅藻向甲藻转化的趋势(Lin et al., 2005)。黄海叶绿素的平均含量夏、秋高,冬、春低,黄海中部每年春季都会暴发季节性水华(Fu et al., 2009)。

本章主要讨论 2007 年 3-4 月、2009 年 2 月和 2009 年 3-4 月黄海中部铝的分布,拟回答的问题主要有:1) 黄海溶解态铝分布的季节变化及其主要影响因素;2) 大气沙尘输送对黄海中部溶解态铝分布的影响程度,以溶解态铝的含量为示踪因子反演沙尘的贡献;3) 水华过程对溶解态铝分布、形态转化及清除机制的影响;4) 初步估算黄海溶解态铝的存留时间。

## 4.2 样品采集

于 2007 年 3 月 31 日-4 月 23 日、2009 年 2 月 13 日-23 日和 2009 年 3 月 24 日-4 月 15 日利用“北斗号”科学考察船在黄海中部海域(33.5°N~37.1°N, 121°E~124.5° E)的 30 余个站位采集水样,采样站位图如图 4-1 所示。2007 年 3 月 30 日爆发了源自亚洲戈壁沙漠地区的特大沙尘暴,3 月 31 日-4 月 1 日期间影响到黄海海区,由 MODIS 卫星图片可见黄海上空沙尘非常明显(图 4-1b, <http://earthobservatory.nasa.gov/NaturalHazards/view.php?id=18217>)。航次期间用 Whatman QM-A 石英滤膜在船顶层甲板采集气溶胶样品(泵速为 10 m<sup>3</sup>/min),3 月 31 日采得样品的平均沙尘含量为 2.06 mg/m<sup>3</sup>(石金辉,个人通讯)。2007 年春季航次的主要目标是追踪水华过程,因此大面站的采样顺序并不是简单按设计站位图进行,实际采样顺序如图 4-1a 中箭头所示。具体地,3 月 31 日采集 A 断面的 A1-A4 站,后因天气原因驶向石岛避风,并在途中采集 D1 站。根据 NASA 卫星图片显示黄海东南部出现高叶绿素区,故 4 月 3 日避风结束后航次沿断面 G (E1 站至 C6 站)进行,于 F4 站处发现水体中叶绿素含量高达 10 μg/L,说明黄海中部海域爆发了赤潮(优势种为硅藻,孙军,个人通讯),水华区遍及调查区域东南部。4 月 11 日再次驶至石岛避风,4 月 13 日至航次结束调查主要在黄海中部 A6-BM1-C4-D3 往返进行,但未追踪到第二次水华过程。

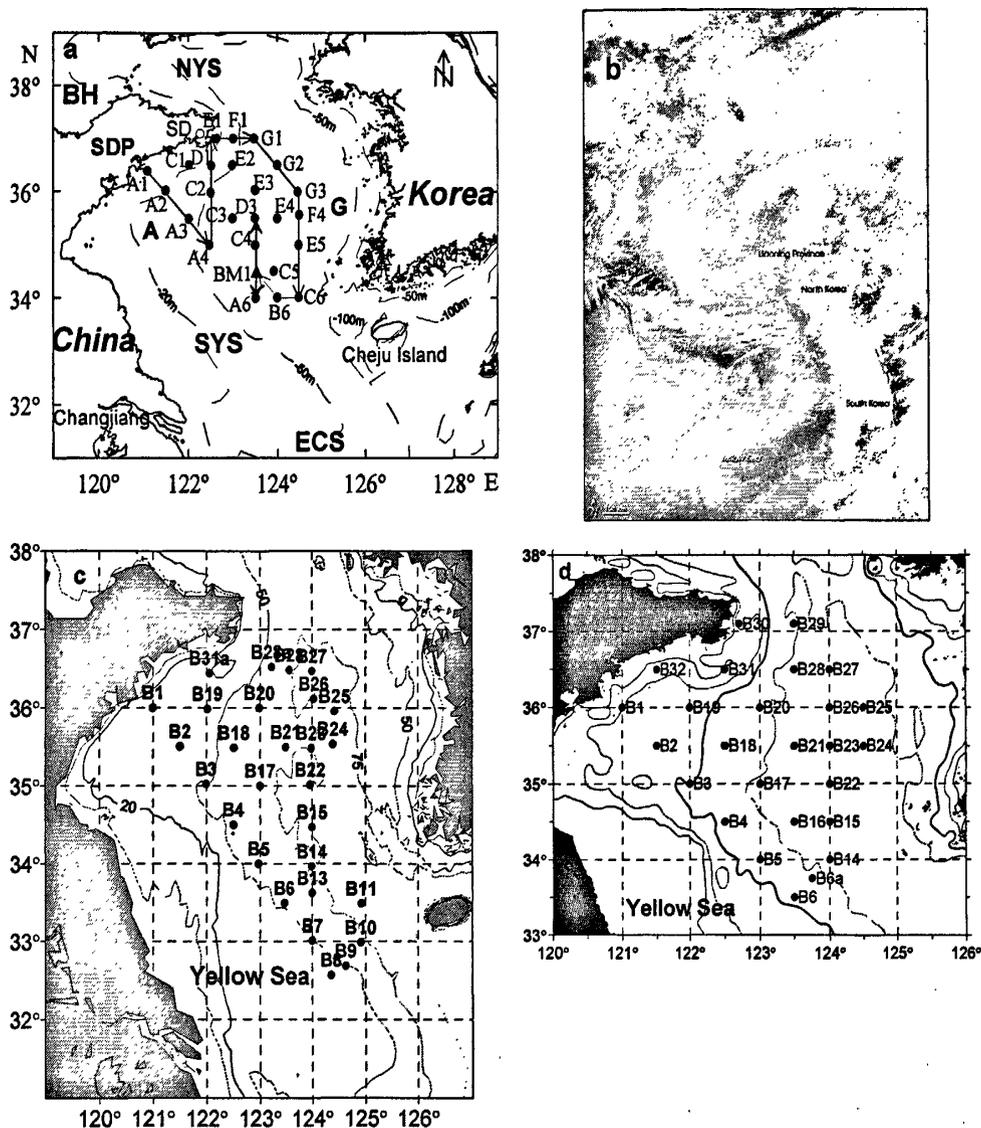


图 4-1 黄海中部采样站位图

(a, 2007 年 3-4 月航次, 图中箭头表示采样顺序; b, MODIS 3 月 31 日黄渤海上空卫星图片; c, 2009 年 2 月冬季背景场航次; d, 2009 年 3-4 月航次大面站调查期间站位图)

2009 年 2 月冬季背景场航次主要是进行背景调查, 按照站位图依次完成。2009 年 3-4 月航次分为两个航段进行, 3 月 24 日-3 月 31 日为大面调查, 期间气温偏低、海况较差; 4 月 1 日-4 月 15 日为水华追踪阶段, 追踪的区域见图 4-2 中黄色区域, 追踪阶段和大面调查阶段的站位号码对照关系也如图所示。根据追踪过程中对叶绿素含量的监控, 在 Z11 站和 Z4 站分别进行了 102 小时和 126 小时的浮标追踪, 追踪轨迹见图 4-3, 追踪过程中船随着浮标移动, 并间隔 3-6 小

时采样，旨在研究水华发生、发展、消亡过程中化学、生物等相关参数的变化。由图 4-3 可见，Z11 站追踪过程中浮标主要向西南方向飘移，而 Z4 站追踪过程中浮标的运移方向多变。

不同深度的样品用 Niskin 采水器按标准层采集，采样方法同前。样品采集后立即在简易的洁净工作台中过滤，获得溶解态及颗粒态痕量样品，待返回实验室后尽快测定。现场温度、盐度等参数由 CTD 在海水采集时同步测定，溶解氧、pH 等参数在船上实验室用溶氧仪和 pH 计测定，叶绿素数据返回实验室测定得到。样品的采集、预处理及分析方法的详细步骤见第二章。

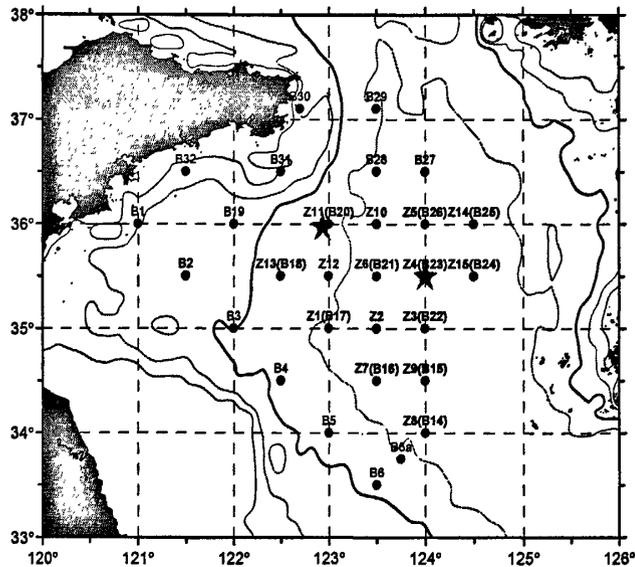


图 4-2 2009 年 3-4 月航次黄海中部海域追踪过程站位图

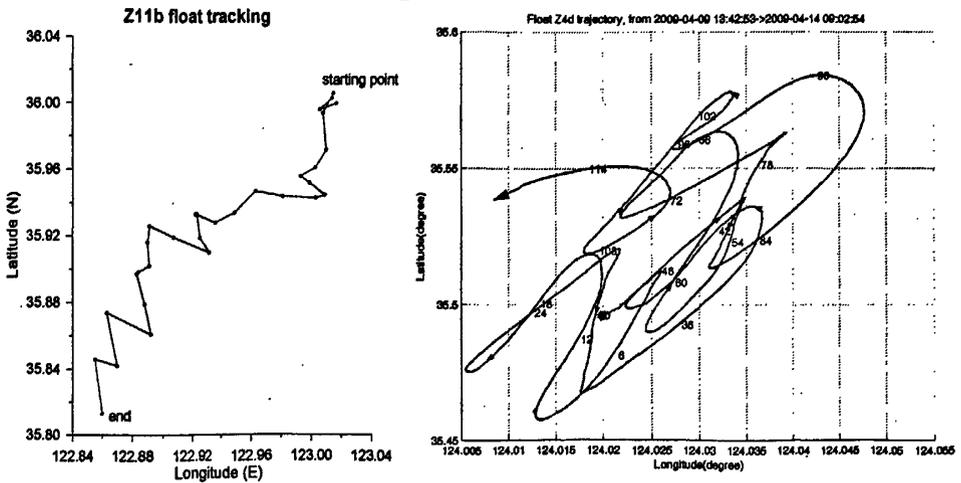


图 4-3 Z11 站 (左) 和 Z4 站 (右) 浮标追踪轨迹示意图

### 4.3 2007年春季航次

#### 4.3.1 平面分布特征

2007年春季航次黄海中部海域温度、盐度、SPM和溶解态铝的分布如图4-4所示。表、底层温度范围分别为6.2-11.9℃和6.0-11.9℃，平均温度分别为10.0℃和9.8℃；表、底层盐度范围分别为31.35-33.63和31.58-33.88，平均盐度分别为32.70和33.18；表、底层悬浮颗粒物(SPM)范围分别为2.6-20.4 mg/L和3.0-48.7 mg/L，平均SPM含量分别为4.7 mg/L和12.1 mg/L。由平面分布图可知，山东半岛南端和研究区域东侧海域温度、盐度偏低，而中部海域温度、盐度相对较高，说明有一高温、高盐暖流沿黄海海槽向北入侵黄海。由此上述分析可知，春季影响黄海中部的水团主要是低温、低盐、高SPM含量的黄海沿岸流(YSCC)和朝鲜沿岸流(KCC)，以及高温、高盐、低SPM含量的黄海暖流(YSWC)(汤毓祥等, 2001; 于非等, 2005; 王辉武等, 2009)。对比表、底层分布可知，温、盐的表、底层分布规律基本相似，但黄海中部底层水体中由于YSWC的入侵相对于表层具有更高的温度和盐度。SPM的分布规律与温、盐分布不同，它在山东半岛南端近岸区域含量较高，而黄海中部海域含量相对较低，垂直分布上底层SPM含量明显高于表层，且在研究区域的最南端底层出现另一高值区域。

溶解态Al的含量范围为10-306 nmol/L，平均含量为58 nmol/L。溶解态Al的含量在山东半岛沿岸区域含量相对较高，随离岸距离的增加向黄海中部含量逐渐下降。表层溶解态Al的高值主要出现在A2、A3、A4和D1站，由前面样品采集部分的描述可知，这几个站位是在受到东亚沙尘影响显著的3月31日和4月1日期间采得的，沙尘在海洋表层的溶解可能是其主要来源。黄海中部和东部海域溶解态Al的含量较低，仅为20-30 nmol/L。溶解态Al的含量在研究区域的南端出现另一高值，且底层高于表层，这个区域的采样是在4月5日完成的，此时沙尘输送的影响已经结束，且相邻其它采样站位并没有出现高值，由此可知此区域的高值并不是由沙尘输送引起的。结合SPM的分布可知，此区域底层SPM含量相对较高，因此底沉积物再悬浮过程中的释放可能是其高含量的主要原因(Moran and Moore, 1991)。对比表、底层溶解态Al的分布可知，其表、底层的分布规律基本相似，但在沙尘影响期间采得的样品表层含量高于底层，而其它时间

段采集的样品则底层略高于表层。

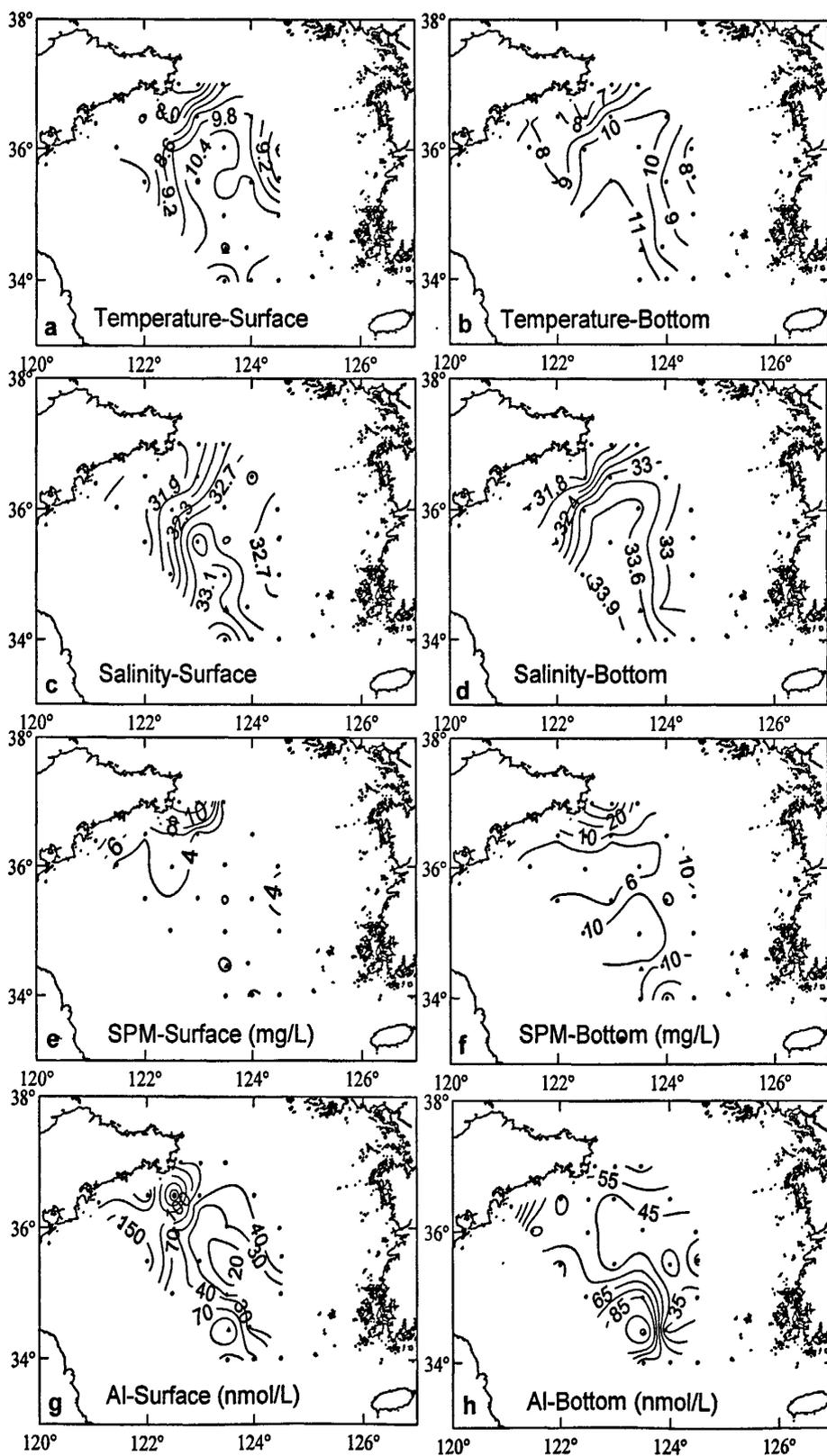


图 4-4 2007 年春季黄海温度、盐度、SPM 和溶解态 Al 的大面分布

## 4.3.2 断面分布特征

选择断面 A (A1-A4 站, 沙尘影响期间采集)、断面 G (G1-C6 站, 水华爆发期间采集) 和断面 E (E1-E5 站, 水华结束后采集) 来讨论溶解态 Al 的断面分布, 并由此说明沙尘输送及水华过程对溶解态铝分布产生的影响 (图 4-5, 4-6, 4-7)。

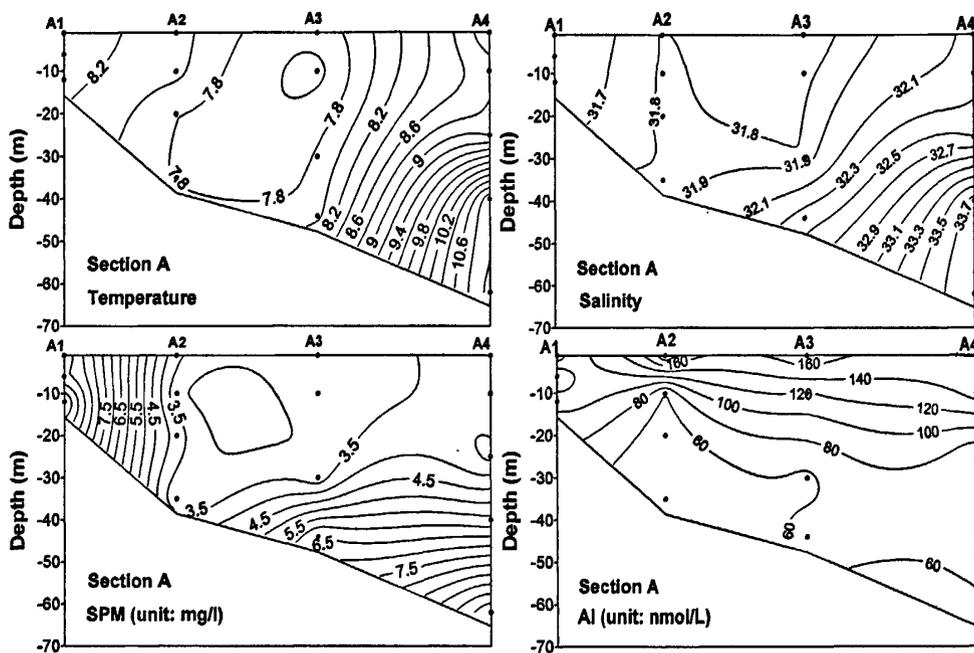


图 4-5 断面 A 温度、盐度、SPM 和溶解态 Al 的分布

由断面 A 的温、盐分布可知 (图 4-5), 近岸区域垂直混合比较均匀, 而黄海中部分则出现弱的层化现象。在 A4 站的底层出现高温、高盐的水团特性, 显示出受到黄海暖流的影响。在断面 A 的中部区域出现了温度中间层最小的现象 (10-20 米), 这可能是由于沿岸冷水表层升温 and 底层黄海暖流入侵的共同作用造成的。SPM 含量近岸区域含量较高且表、底混合均匀, 随离岸距离的增加含量逐渐下降, 而后在 A3 至 A4 站底层区域含量又逐渐升高。沿岸区域的高值主要是由春季沿岸流系的特点造成的, 渤海沿岸流流出渤海进入黄海后称为黄海沿岸流, 这支沿岸流系携带着黄河输送的陆源物质进入黄海, 从而造成了 SPM 的高含量。渤黄沿岸流对黄海近岸地区 SPM 含量的影响可由 SPM 的表、底层大面分

布规律证明 (图 4.4), 山东半岛东端容成湾外侧 SPM 含量较高, 自北向南含量逐渐下降, 显示出受到渤海沿岸流的影响。溶解态 Al 的断面分布特征与温、盐、SPM 均不相同, 其含量在表层出现最大值, 然后随深度的增加含量逐渐下降。表层溶解态 Al 的高含量与温、盐等参数显示的水团分布不相符, 也与 SPM 的分布模式不吻合, 由此可以推断造成此高值的主要原因来自于沙尘气溶胶在表层的溶解释放。

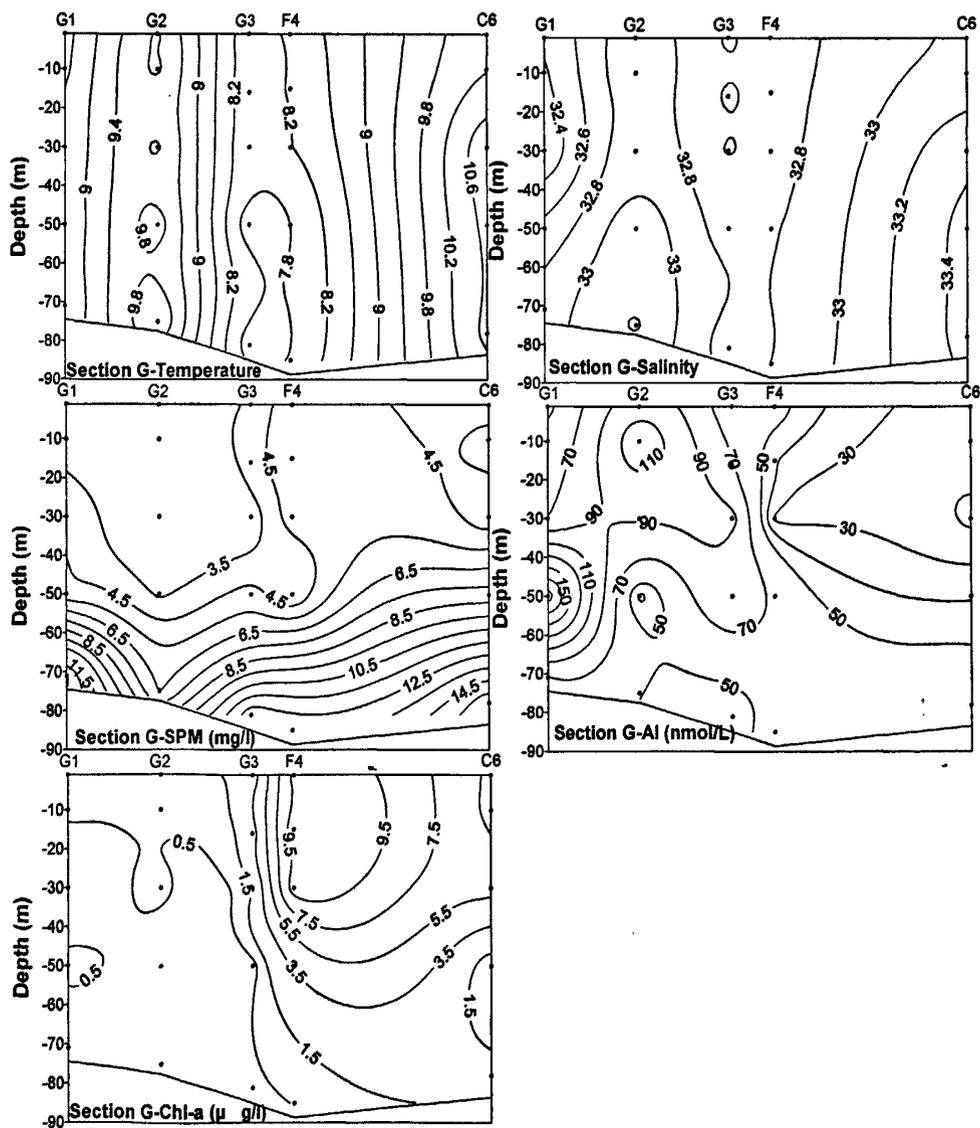


图 4-6 断面 G 温度、盐度、SPM 和溶解态 Al 的分布

断面 G 位于研究区域的东侧边界, 水柱垂直混合均匀, 自 G1 站向 C6 站温度、盐度逐渐增加 (图 4-6)。在 G3 站和 F4 站之间存在低温、低盐水团的影响, 结合前面水团分析和站位图可知, 此区域可能受到朝鲜沿岸流的影响。SPM 表层含量较低, 随深度增加含量逐渐升高。叶绿素含量在 G1 站至 G2 站期间含量仅为 0.1-0.8  $\mu\text{g/L}$ , 至 4 月 6 日 F4 站采样时表层突然升高至 10.0  $\mu\text{g/L}$ , 并在后续观测中保持较高含量, 说明黄海春季水华的爆发。水华的爆发距沙尘影响结束大约 4-5 天, 沙尘输送的营养物质对水华的爆发起到了一定的促进作用, 台湾学者在台湾以东太平洋区域也观测到了此次沙尘输送后当地颗粒有机碳沉降通量明显增加 (Hung et al., 2009)。

断面 G 溶解态 Al 的分布在 G1 站至 G3 站期间 (水华爆发前) 表现出中间层最大值, 且随距离增加含量逐渐下降的分布特征。此区间的采样时间为 4 月 3-4 日, 沙尘暴的影响刚刚结束一两天, 中间层溶解态 Al 的高值可能对应于沙尘气溶胶在水体下沉过程中溶解释放的影响。F4 站水华爆发以后溶解态 Al 的含量快速下降, 至 C6 站含量仅为约 20  $\text{nmol/L}$ , 对 F4 站至 C6 站 30 米以浅水样溶解态 Al 含量和叶绿素含量的相关分析表明, 二者存在明显的负相关关系 ( $[\text{Al}] = -4.2[\text{Chl } a] + 73.4, r = 0.55, n = 13$ ), 说明水华的爆发对水体中的溶解态 Al 具有明显的清除作用。

断面 E 的观测是在避风后执行的, 避风期间最大风速 18  $\text{m/s}$ , 平均风速 6  $\text{m/s}$ 。大风结束后, 断面 E 水体垂直混合比较均匀, 在断面中间 E3 站至 E4 站中间存在高温、高盐的水团 (图 4-7)。SPM 含量在近岸区域含量较高, 随离岸距离的增加含量逐渐下降, 在黄海中部海域表层 SPM 的含量约为 2-4  $\text{mg/L}$ 。断面 E 的叶绿素含量范围约为 0.4-1.2  $\mu\text{g/L}$ , 表层含量略高于中间层水体, 在 E4 站底层存在一相对高值中心, 估计为水华期间表层藻体沉降所致。在后续的追踪观测过程中, 叶绿素的含量始终维持在 1  $\mu\text{g/L}$  以下。溶解态 Al 的分布与 SPM 分布基本类似, 从近岸的 60  $\text{nmol/L}$  逐渐下降至 E5 站的 23  $\text{nmol/L}$ , 显示出沿岸流的影响。

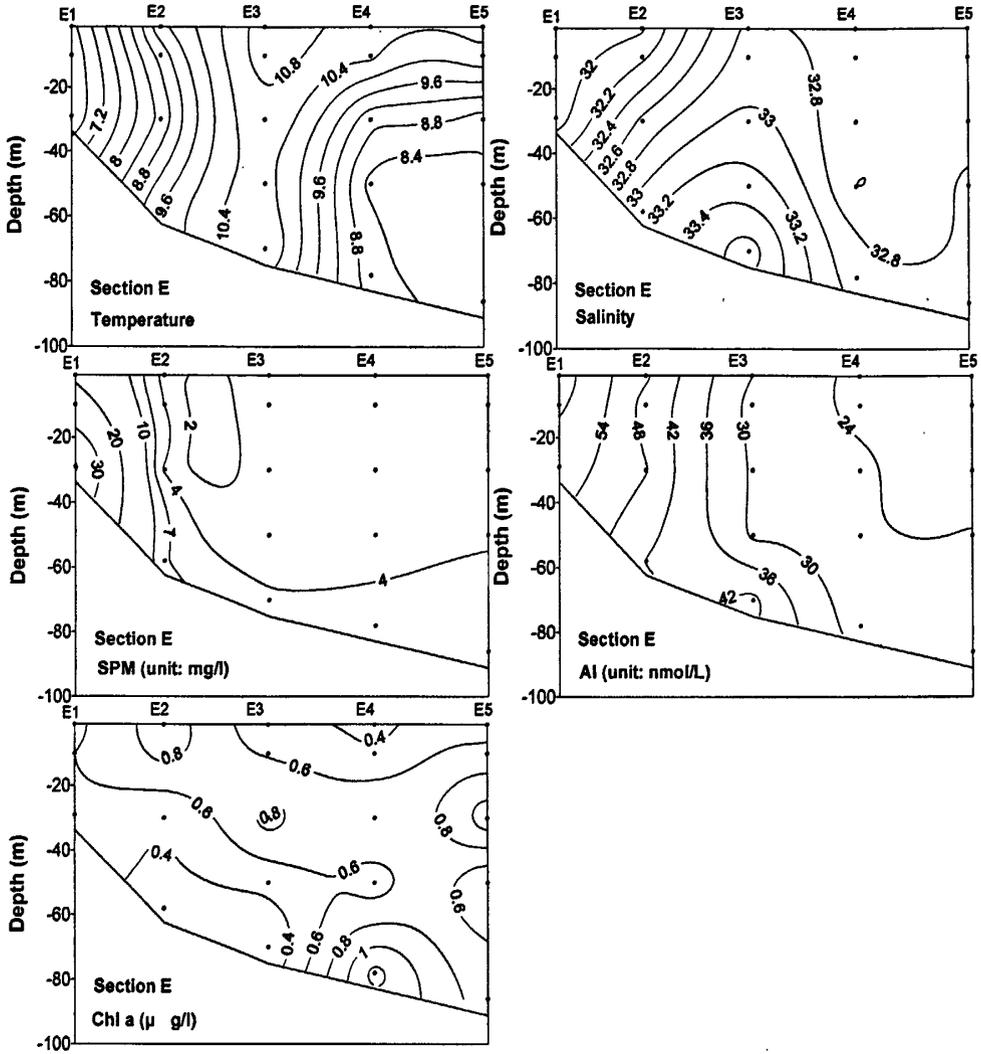


图 4-7 断面 E 温度、盐度、SPM 和溶解态 AI 的分布

#### 4.3.3 BM1 连续站分布特征

图 4-8 给出了位于黄海中部 BM1 连续站的各项参数的周日变化特征。BM1 站水深约 80 米，潮差约为 1.7 米。水体层化比较明显，表层低温、低盐，在水深 30-40 米处存在明显的温跃层，底层存在高温、高盐的水团，证明在观测期间存在 YSWC 的影响。SPM 在跃层以上含量较低，跃层以下含量相对较高，含量范围为 9-18 mg/L。叶绿素的含量在连续站观测的头 5-6 个小时以内含量较高，期间底层叶绿素的含量是表层含量的约 2 倍，说明此次连续站观测记录了水华开始衰退、沉降的过程。在连续站观测的后 15 个小时期间，叶绿素含量约为 3-5

$\mu\text{g/L}$ , 表层含量略高于底层, 没有观测到另一次明显的水华现象。

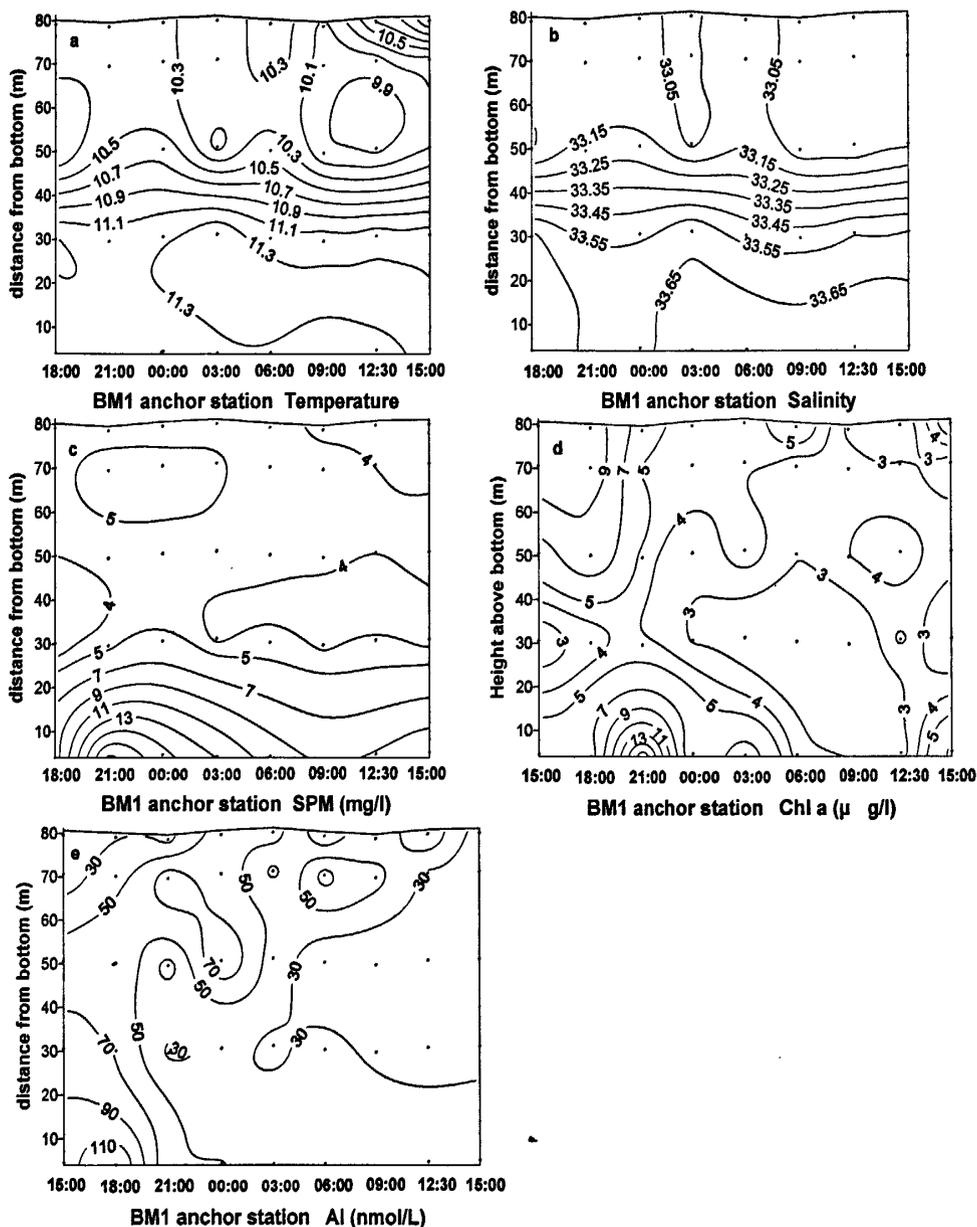


图 4-8 BM1 连续站温度、盐度、SPM、叶绿素和溶解态铝的周日变化

BM1 连续站观测头 5-6 个小时以内溶解态 Al 的含量较高, 含量范围为 22-132 nmol/L, 其垂直分布特征与 SPM 和叶绿素的分布特征类似, 表层含量较低, 随深度的增加含量逐渐升高。结合溶解态铝和 SPM、Chl a 的断面分布可知, 底层溶解态 Al 的高值可能来源于两方面的原因, 一是底沉积物再悬浮过程的释放, 另一方面的原因可能是由于沉降的生源颗粒物携带了大量的铝沉降到底层, 而有机质降解过程中铝又会溶解释放回水体。在连续站观测的后 15 个小时期间, 溶

解态 Al 含量相对较低, 含量范围仅为 30-50 nmol/L, 表层含量略高于底层。

#### 4.3.4 悬浮颗粒物中铝的形态分布特征

表 4-1 给出了黄海中部海域部分站位悬浮颗粒物中 HAc-Al 和 REF-Al 的含量, 为方便对比表中同时给出了相同站位水体中 SPM、叶绿素和溶解态 Al 的含量。选择的站位分别为受沙尘暴影响显著的 A2、A3 站, 水华期间的 F4 站和 BM1 站, 以及水华结束后的 BM1-f (4 月 23 日航次结束前的重复观测) 站, 来讨论沙尘输送及水华过程对悬浮颗粒物中铝形态分布的影响。

表 4-1 黄海部分站位悬浮颗粒物中 HAc-Al 和 REF-Al 的含量

Station	Depths (m)	SPM (mg/kg)	Chl <i>a</i> ( $\mu\text{g/kg}$ )	Dissolved Al (nmol/kg)	HAc-Al (nmol/kg)	REF-Al (nmol/kg)
A3	1	3.40	0.64	177.3	31.2	2409.3
	10	3.35	0.66	117.1	28.3	1454.4
	30	3.18	0.25	55.7	32.1	2327.1
	44	6.57	0.21	67.7	68.3	4481.1
A4	1	3.84	1.14	165.2	27.5	1305.0
	10	3.93	0.95	148.8	19.6	565.4
	25	3.35	0.61	61.1	14.8	560.1
	40	5.65	0.20	68.1	123.4	9777.9
	62	10.46	0.23	57.6	246.0	19123.6
F4	1	5.18	10.03	56.7	31.1	1394.8
	15	5.48	10.59	41.2	45.6	1140.7
	30	5.00	10.50	28.2	30.1	1243.8
	50	3.53	3.82	38.9	58.5	3318.0
	85	153.58	0.53	59.8	4790.1	384397.4
BM1	1	3.77	2.75	36.4	17.1	1539.6
	10	4.51	3.61	56.0	10.1	561.7
	30	4.21	3.99	11.1	14.6	800.3
	50	3.78	1.1	26.3	20.0	1092.4
	76	8.61	2.98	66.0	141.3	11034.0
BM1-f	1	3.04	0.83	26.6	7.2	609.9
	30	3.07	0.94	23.1	3.3	149.9
	50	2.93	0.34	30.7	11.5	597.5
	75	9.25	0.56	30.4	205.3	17620.5

由表可见，悬浮颗粒物中 HAc-Al 和 REF-Al 的含量随采样站位、采样时间、采样层次变化很大。总体而言，近岸区域站位和受沙尘暴影响站位采集样品中的 HAc-Al 和 REF-Al 的含量相对较高，而黄海中部由于受到陆源物质输送影响相对较小，生源颗粒物比例相对较高，HAc-Al 和 REF-Al 的含量比较低。从时间序列上看，水华结束后悬浮颗粒物中 HAc-Al 和 REF-Al 的含量显著低于水华过程中的样品，例如表 4-1 中显示的 BM1 站在 4 月 5 日连续站观测期间（水华过程中）和 4 月 23 日观测（BM1-f，水华后）样品含量的对比，水华后期表层水体悬浮颗粒物中 HAc-Al 和 REF-Al 的含量分别低至 10 nmol/kg 和 610 nmol/kg。

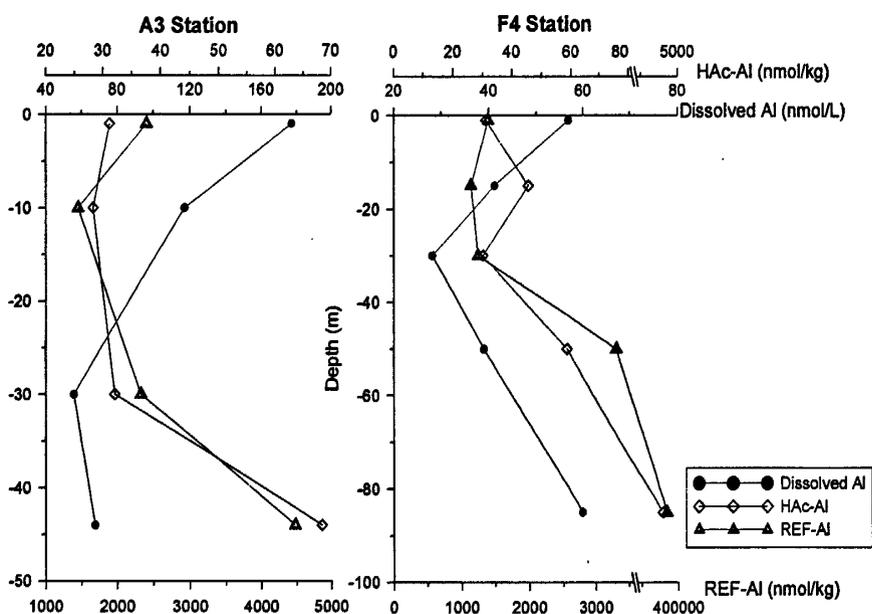


图 4-9 黄海部分站位不同形态铝的垂直分布特征

图 4-9 给出了受沙尘影响显著的 A3 站和水华爆发的 F4 站 HAc-Al 和 REF-Al 含量的垂直分布。由图可见，受沙尘影响期间（A3 站）溶解态铝表层含量很高，随深度增加含量快速下降，而水华发生以后（F4 站）在叶绿素最大层溶解态铝含量出现极小值，而后至底层含量逐渐升高。HAc-Al 和 REF-Al 的垂直分布通常表现为表层水体悬浮颗粒物中 HAc-Al 和 REF-Al 的含量较高，随深度增加含量逐渐下降，至中间层水体含量最低，然后随深度增加含量又开始升高，至底层达到最大（如 A3 站）。然而，F4 站观测到的悬浮颗粒物中 HAc-Al 含量的垂直分布剖面与上述规律不同，F4 站观测期间次表层叶绿素含量达到 10  $\mu\text{g/L}$ ，HAc-Al 的垂直剖面规律与叶绿素的垂直分布类似，自表层至次表层含量逐步升

高, 然后至底层快速增加。但应该注意的是, F4 站底层样品的 SPM 含量异常增高至 153.6 mg/L, 对应的其悬浮颗粒物中 HAc-Al 和 REF-Al 的含量也出现异常高值, 颗粒物中铝总量为 6.84%, 这说明这个样品是由于采样过程中人为扰动造成的, 应予以排除。

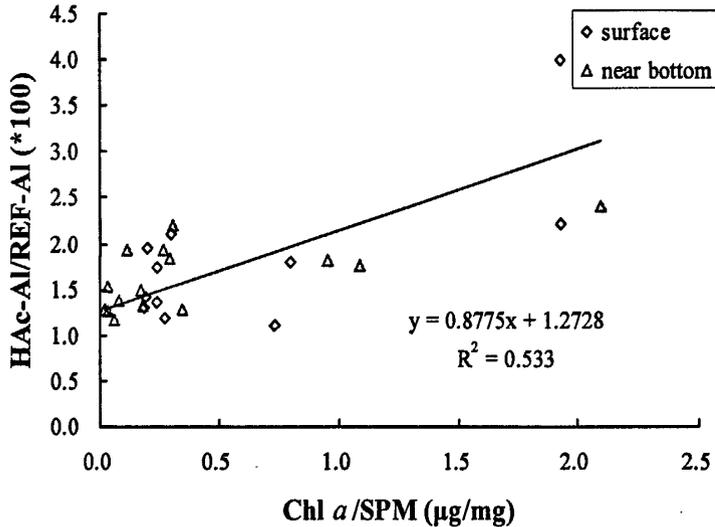


图 4-10 悬浮颗粒物中 HAc-Al/REF-Al 比值与水体中 Chl a/SPM 比值的关系

为说明水华过程对悬浮颗粒物中 HAc-Al 含量的影响, 绘制所有分析站位悬浮颗粒物中 HAc-Al/REF-Al 比值与水体中 Chl a/SPM 含量比值之间的关系图, 结果如图 4-10 所示。由于缺乏颗粒物中有机碳的数据, 故用水体中 Chl a 和 SPM 含量之间的比值来描述悬浮颗粒物样品中生源颗粒物可能占的比例。由于水华的影响主要集中在表层和次表层, 所以在画图过程中将 30 米以浅水样和近底层水样区分开。由图 4-10 可见, 在表层和次表层水样中, HAc-Al/REF-Al 比值与水体中 Chl a/SPM 含量比值之间存在较为显著的正相关 ( $r=0.73$ ), 即当水体中浮游植物含量高时, 颗粒物中生源颗粒物比例也较高, 对应的悬浮颗粒物中活性的、可再溶出的铝形态 (HAc-Al) 含量也比较高。这些结果说明, 生源颗粒物是水体中溶解态 Al 清除的有效载体, 但这种活性的铝形态是以表面吸附态形式存在还是以细胞内结合态形式存在目前尚不能证实。

## 4.4 2009 年航次

### 4.4.1 2009 年冬季背景场航次

2009 年冬季背景场航次黄海中部海域温度范围为 5.2-13.5 °C，平均温度为  $8.8 \pm 2.3$  °C；盐度范围为 31.53-34.18，平均盐度为  $32.81 \pm 0.70$ ；黄海溶解态铝的含量范围为 23-128 nmol/L，平均含量为  $42 \pm 14$  nmol/L。

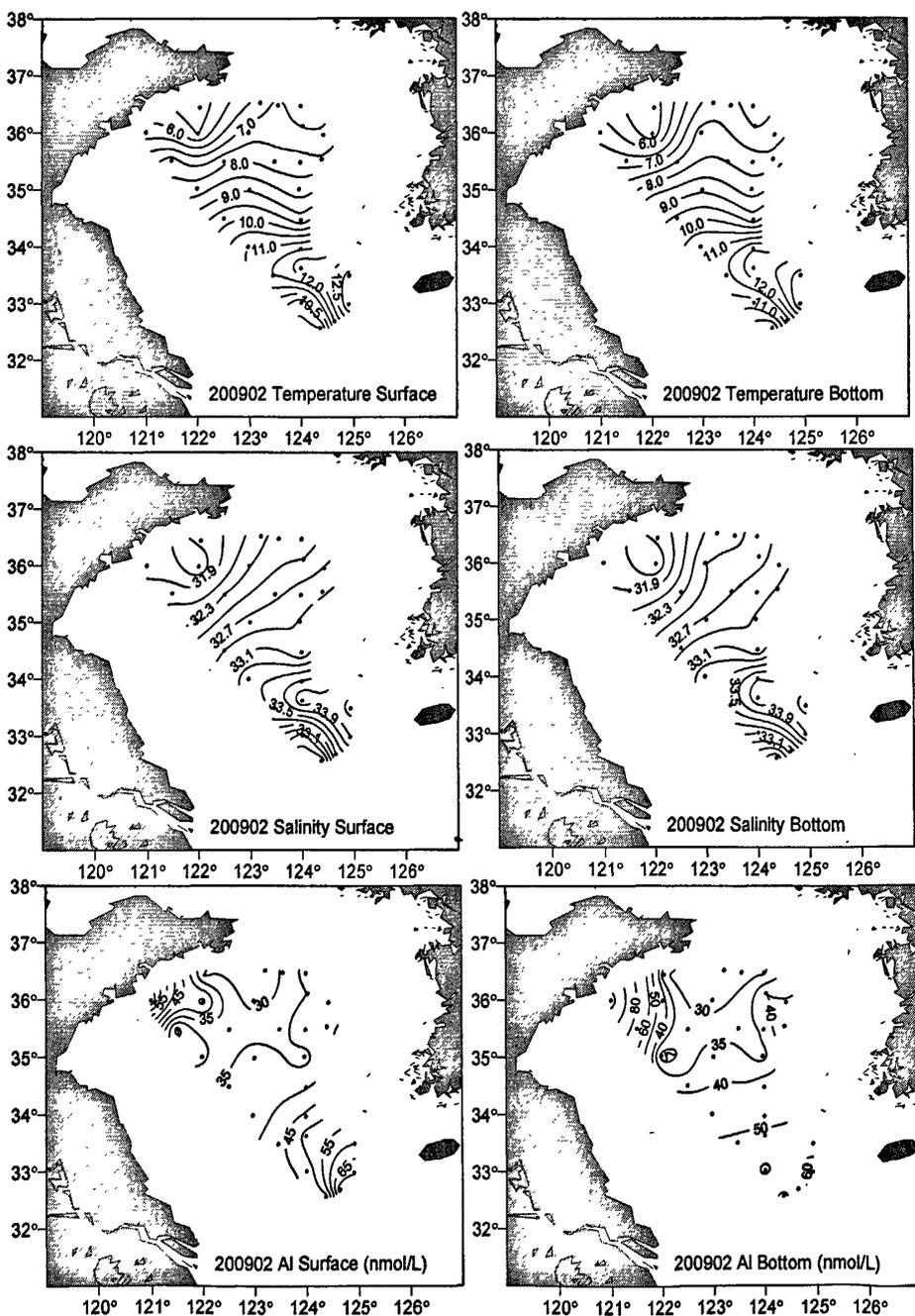


图 4-11 2009 年冬季黄海温度、盐度和溶解态铝表、底层平面分布

2009年冬季背景场航次黄海中部海域温度、盐度、溶解态铝的分布如图4-11所示,石岛以南海域的沿岸水体温度、盐度均很低,存在较明显的温度、盐度锋面。石岛避风期间观测到海水温度仅为 $2.9^{\circ}\text{C}$ 左右,为航次期间的最低水温。观测区域的东南侧(济州岛以西)存在明显的高温、高盐水体,其温、盐分别为 $13^{\circ}\text{C}$ 和33.9。高温、高盐水团向西扩展到黄海海槽偏西约50米等深线附近,受到冬季强北风的影响,此高温、高盐水团仅局限在 $34.5^{\circ}\text{N}$ 以南海域。温度、盐度的表底层分布规律基本一致,说明冬季调查期间水体垂直混合比较均匀。溶解态铝的分布模式受到不同水团混合的影响非常明显,石岛以南海域的近岸水体中溶解态铝含量较高,随离岸距离的增加含量逐渐下降,至黄海中部达到最低值。沿岸区域溶解态铝的高值可能是受到渤、黄沿岸流的影响。研究区域南部海域表、底层溶解态铝的含量也相对较高( $\sim 60\text{--}65\text{ nmol/L}$ ),结合对温、盐的讨论可知,此处受到高温、高盐的台湾暖流影响,暖流可能携带了朝鲜半岛河流输送的陆源物质至此区域产生此高值。

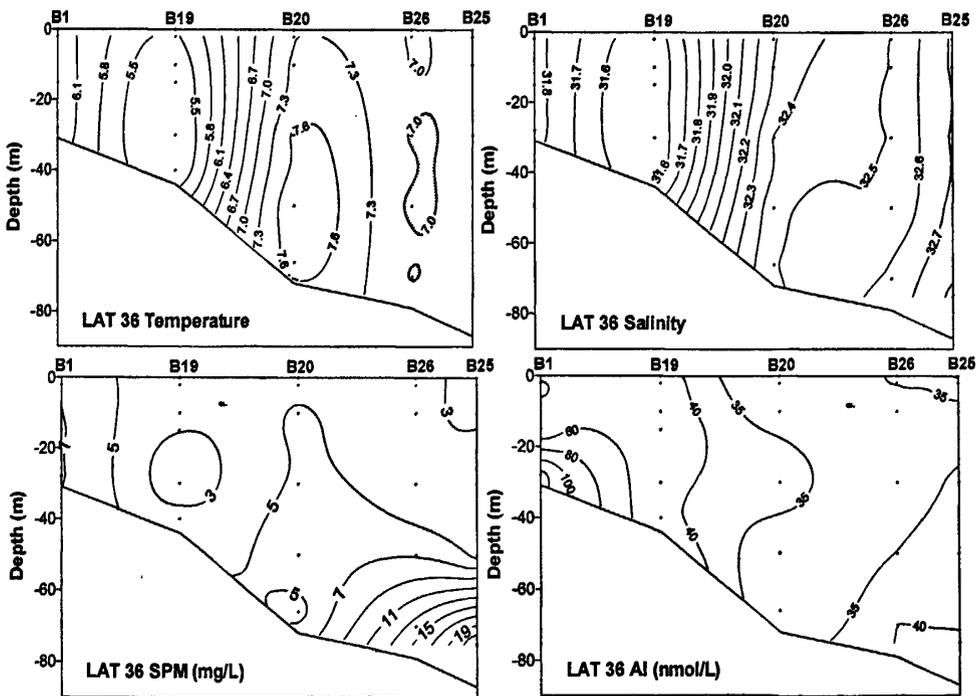


图 4-12 2009 年冬季黄海北纬  $36^{\circ}$  断面温度、盐度和溶解态铝的断面分布

为讨论冬季航次黄海水体的垂直分布情况,选择北纬 $36^{\circ}$ 断面来加以讨论(图4-12)。由温度、盐度的断面分布可知,水体垂直混合非常均匀,B19站处存在

明显的低温、低盐水团, 随后温度、盐度逐渐升高。溶解态铝的垂直分布规律除 B1 站外其余站位与温度、盐度基本类似, 水体垂直混合比较均匀, 在近岸区域含量较高且随离岸距离的增加含量逐渐下降。B1 站底层溶解态铝含量出现了高值 (128 nmol/L), 沉积物再悬浮的释放可能是造成这种分布特征的主要原因。

#### 4.4.2 2009 年春季水华追踪航次

##### 4.4.2.1 平面分布特征

表 4-2 给出了黄海中部海域 2007 年 3-4 月、2009 年 2 月和 2009 年 3 月三个航次大面站调查期间温度、盐度、SPM 和溶解态铝含量的范围和平均值。2009 年春季航次大面站调查于 3 月 24 日至 3 月 31 日之间完成, 航次开始前黄海海域有明显的大风、降温天气过程, 例如 3 月 24 日晚八点左右海上气温降至 0-1 °C, 风速达到 10 m/s, 有雨夹雪现象。因此, 2009 年春季航次大面站调查期间海域的平均温度甚至低于 2009 年冬季航次。2009 年春季航次盐度范围、平均盐度与冬季航次相比略有降低, 但其平均盐度与 2007 年春季调查期间大致相当。溶解态铝的含量范围为 5-35 nmol/L, 平均含量为 20±7 nmol/L, 与 2009 年冬季背景场航次相比溶解态铝含量下降约 50%。与 2007 年春季航次相比, 2009 年春季航次溶解态铝的平均含量仅为 2007 年春季航次的 35%, 这主要是由于在 2007 年春季航次开始前黄海海域经历了特大沙尘暴的影响, 沙尘气溶胶在海洋表层的溶解释放是造成 2007 年春季航次平均含量较高的主要原因。沙尘气溶胶对黄海溶解态铝分布的影响将在本章后续小节中深入讨论。

表 4-2 黄海中部海域三个航次期间各项水文参数及溶解态铝含量

航次	温度 (°C)	盐度	SPM (mg/L)	Al (nmol/L)
2007 年 3-4 月	1.5-11.9	30.36-33.38	2.5-48.7	10-306
	(9.3±1.5)	(32.70±0.68)	(6.6±7.2)	(58±46)
2009 年 2 月	2.3-13.5	31.52-34.18	1.1-68.8	14-128
	(8.8±2.3)	(32.81±0.70)	(10.6±13.0)	(42±14)
2009 年 3 月	1.5-11.0	31.42-33.77	-	5-35
	(7.9±1.6)	(32.68±0.62)		(20±7)

注: 括号内为平均值加减标准偏差

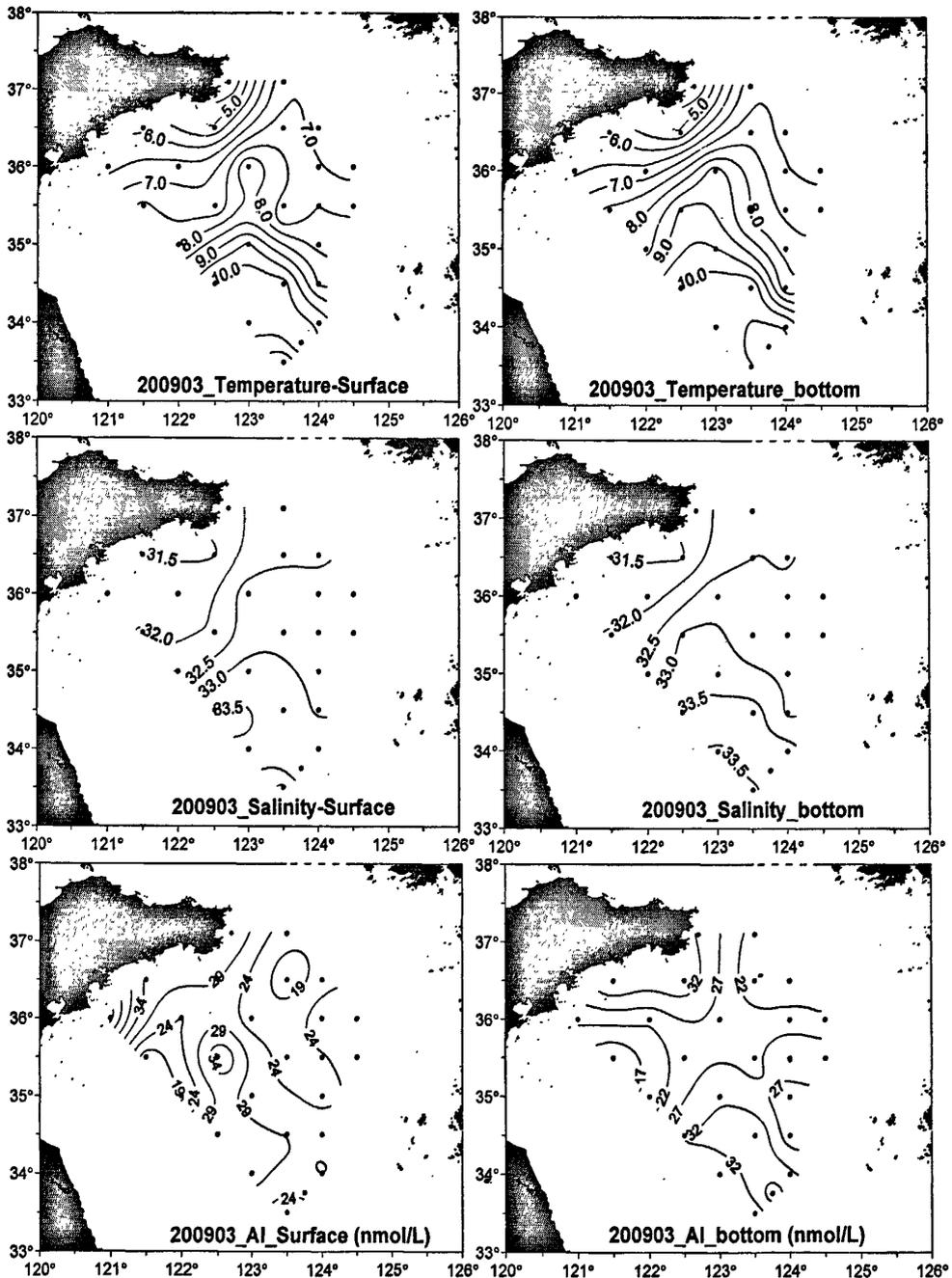


图 4-13 2009 年春季航次大面站期间温度、盐度和溶解态铝含量的平面分布

图 4-13 给出了 2009 年春季航次大面站期间温度、盐度和溶解态铝含量表、底层的平面分布。由图可见，黄海海域温度、盐度的大面分布规律与冬季背景场基本相似，均在山东半岛以南存在明显的低温、低盐的沿岸冷水，在调查海域的南端、黄海海槽附近存在明显的高温、高盐的黄海暖流的影响，二水团在调查海域形成明显的锋面。对比 2009 年春季与冬季航次的温、盐平面分布可知，2009 年春季大面站调查期间黄海海域没有明显的增温过程，除个别位于黄海暖流影响

显著的站位出现较弱的层化现象以外,大部分站位表、底温度、盐度的平面分布特征基本相似,垂直混合均匀。对比 2009 年春季与冬季温度的表、底层分布可知,黄海暖流的暖水舌较 2 月航次更加明显,且底层强于表层。

2009 年春季溶解态铝的平面分布规律与 2009 年冬季航次基本相似,均在山东半岛南端受沿岸冷水影响显著的区域出现溶解态铝的高值,显示出陆地径流的影响。在研究区域的南端溶解态铝也出现相对高值,这可能是受到黄海暖流携带的朝鲜陆源径流的影响,另外高含量东海水的影响也可能是其主要来源。溶解态铝的表、底层分布规律基本相同,底层含量略高于表层,垂直混合比较均匀。2009 年春季航次期间黄海海域溶解态铝的浓度梯度明显比冬季航次期间小,这说明在外源输送强度变化不大的前提下,冬、春两个航次相隔的一个月时间内溶解态铝发生了明显的清除过程。

#### 4.4.2.2 浮标追踪站

2009 年春季航次的调查主要分为两个阶段,一是大面调查,二是在图 4-2 的黄色区域内进行了三轮的追踪调查(3 月 30 日-4 月 4 日期间),追踪调查的主要目的是跟踪调查海域内叶绿素水平的变化,并在可能爆发水华的区域进行长时间的浮标追踪。在 4 月 3-4 日的第三轮追踪期间,发现 Z11 (B20, 35°59.761'N, 123°00.356'E, 水深 72 米) 站出现次表层叶绿素最大值,其活体叶绿素荧光值超过 5  $\mu\text{g/L}$ ,于是投放浮标转入连续跟踪阶段,进行了 102 小时的连续追踪调查(2009.4.4 03:30 - 4.8 09:00)。图 4-14 给出了 Z11 站追踪期间温度、盐度、叶绿素和溶解态铝含量的连续变化过程。由图可见,Z11 站追踪期间水体稳定度较高,温度、盐度的变化范围分别为 7.5-9.9 $^{\circ}\text{C}$ 和 32.03-33.29,温度、盐度均自表层向下逐渐增大,在约 45 米处出现较弱的跃层,底层为高温、高盐、高营养盐的黄海暖流。追踪期间在 10-20 米层出现叶绿素最大层,其含量在 0.2-6.4  $\mu\text{g/L}$  范围内随采样时间变化而变化,在 4 月 6 日(45-65 小时)时间段内叶绿素含量达到最大值,且持续时间较长,之后水华逐渐衰退,含量降至 2  $\mu\text{g/L}$  以下。对比追踪期间营养盐的含量变化可知,由于持续水华过程的消耗,表层硝酸盐、磷酸盐含量近乎为零,而底层高营养盐含量的黄海暖流无法对表层的营养盐进行有效地补充,这可能是春季水华衰退的主要原因(刘素美,个人通讯)。溶解态铝含量

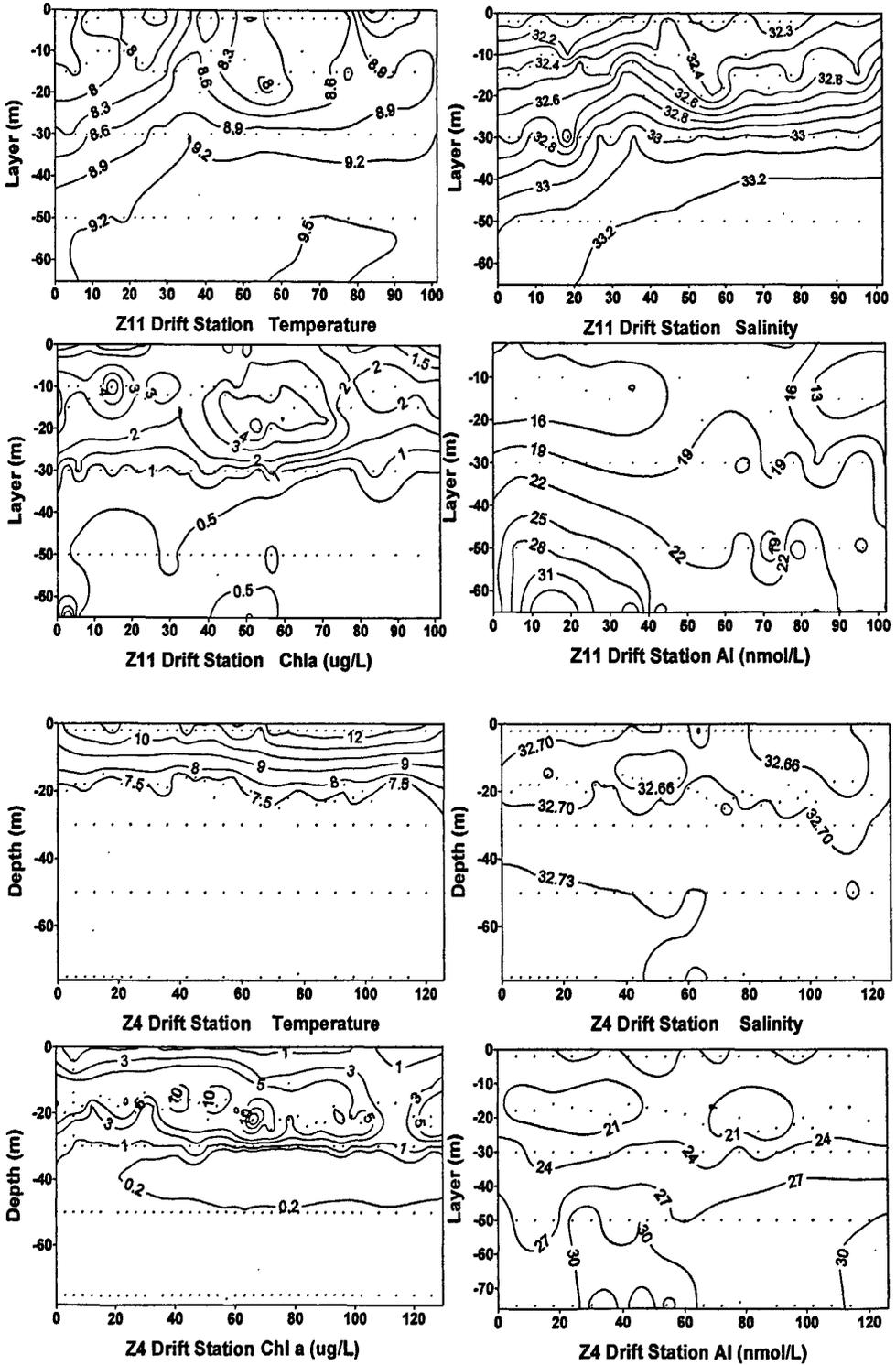


图 4-14 Z11 和 Z4 浮标追踪站温度、盐度、叶绿素和溶解态铝含量的变化

(注：横坐标为时间，单位为小时)

在追踪过程中的分布与叶绿素的分布剖面较好的对应, 20 米以浅水体为水华发生的区域, 对应的溶解态铝的含量最低, 且随水华的发生、发展过程含量逐渐下降, 跃层以下含量相对较高。

结束了 Z11 (B20) 站的浮标追踪后, 又于 2009 年 4 月 9 日 03:00–4 月 14 日 09:00 在 Z4 (B23, 35°30.123'N, 124°00.289'E, 水深 83 米) 站进行了 126 小时的浮标追踪调查。与 Z11 站观测相比, 由于气温的明显回升, Z4 追踪站调查期间海洋表层温度升温明显, 温度由表层的 12 °C 快速下降至 20 米处的 7.5 °C, 20 米以下水层温度约为 7.4-7.5 °C 左右。垂向的盐度变化很小, 追踪期间盐度的变化范围仅为 32.74-32.76。在 20 米附近存在明显的叶绿素最大层, 但最大层的位置相对于 Z11 站而言变化较大, 且由 RBR 的活体叶绿素剖面发现, 叶绿素最大层仅出现在薄薄的 1-2 米深度, 最大活体荧光浓度在 4 月 11 日出现极大值, 达到 68.5  $\mu\text{g/L}$ , 至追踪结束前含量降至 4  $\mu\text{g/L}$  以下。Z4 追踪站溶解态铝的分布与 Z11 站基本类似, 均在 30 米以浅水体含量较低, 至底层含量略有回升。由 Z4 和 Z11 追踪站溶解态铝含量的变化可以说明, 水华过程对水体中的溶解态铝具有明显的清除现象。

## 4.5 影响黄海铝生物地球化学行为的主要因素

### 4.5.1 大气沉降和湍流扩散

为估算 2007 年特大沙尘暴对黄海海区溶解态铝含量的影响, 需要知道黄海溶解态铝含量的背景值。由于缺少直接的航次观测, 故用 2009 年 2 月冬季背景场和已发表的 2001 年 5 月和 2002 年 9 月黄海溶解态铝 (Ren et al., 2006) 的平均值来代替。需要说明的是黄海 2001 年 5 月和 2002 年 9 月的结果是根据黄海 3 个站位的观测结果得出的, 3 个站位分别位于黄海沿岸区域 (121.0248° E, 34.9948° N)、黄海中部 (123.1002° E, 34.4987° N) 和黄、东海交界位置 (123.9974° E, 32.5025° N), 含量范围分别为 12-24 nmol/L 和 8-68 nmol/L, 平均含量分别为 18 nmol/L 和 50 nmol/L。已知 2009 年 2 月航次溶解态铝的平均含量为  $42 \pm 14$  nmol/L, 故黄海溶解态铝含量的背景值为  $37 \pm 14$  nmol/L, 下面以此为基准来讨论 2007 年沙尘输送对黄海溶解态铝含量的影响。

源自戈壁沙漠的特大沙尘暴于3月31日至4月1日影响黄海, 黄海海域沙尘沉降通量的估算根据现场采集的 Anderson 分级气溶胶含量和分级粒子沉降速率进行 (Caffery et al., 1998; Zufall et al., 1998), 得到的沙尘期间和非沙尘期间的平均沙尘沉降通量分别为  $885.6 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$  和  $23.5 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ , 二者相差约四十倍 (石金辉, 个人通讯)。根据下式计算大气沙尘 Al 的沉降通量:

$$J_{\text{atm}, \text{TAl}} = (D \cdot A_{\text{Al}}) / M_{\text{Al}}$$

$$J_{\text{atm}, \text{dAl}} = S_{\text{Al}} \cdot J_{\text{atm}, \text{TAl}}$$

其中  $J_{\text{atm}, \text{TAl}}$  和  $J_{\text{atm}, \text{dAl}}$  分别为大气沙尘带来的总铝的沉降通量和溶解态铝的沉降通量 ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ),  $D$  为沙尘沉降通量 ( $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ ),  $A_{\text{Al}}$  为戈壁沙漠源区沙尘中 Al 的含量 (Al: 7%, Zhang et al., 2001),  $M_{\text{Al}}$  为 Al 的原子量,  $S_{\text{Al}}$  为沙尘在海洋中的溶解度 (采用 5% 的平均溶解度, Measures and Brown, 1996)。根据上式估算出沙尘天气和非沙尘天气大气沙尘带来的溶解态铝的沉降通量分别为  $114.9 \mu\text{mol Al m}^{-2} \text{ day}^{-1}$  和  $3.0 \mu\text{mol Al m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 。计算出来的黄海海域沙尘带来的溶解态铝沉降通量的加权平均值比东海高 6 倍左右 (文献报道的东海平均值为  $1.5 \pm 2.6 \mu\text{mol Al m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ , Hsu et al., 2008)。

由 2007 年春季航次 A3、A4 站的温、盐剖面可知 (图 4-15), 在 30 米左右存在跃层, 因此以上混合层为 30 米为界来讨论 2 天的沙尘输送对黄海溶解态铝含量的影响。根据上述计算得到的大气沙尘带来的溶解态铝的沉降通量, 综合考虑黄海面积 ( $380 \times 10^8 \text{ m}^2$ ) 和上混合层厚度 (30 m), 得到 2 天的沙尘输送会使黄海溶解态铝的含量升高  $77 \pm 29 \text{ nmol/L}$ , 由于黄海溶解态铝含量的背景值为  $37 \pm 14 \text{ nmol/L}$ , 因此沙尘暴过后将会使黄海上混合层溶解态铝的含量升高到  $114 \pm 29 \text{ nmol/L}$ 。对航次沙尘影响期间采集站位的 30 米以浅层次测定结果计算平均值, 得到黄海实测的平均含量为  $115 \pm 51 \text{ nmol/L}$ , 与计算结果较好地吻合, 说明沙尘期间沙尘气溶在海洋表层的溶解释放是 2007 年春季黄海表层溶解态铝高含量的重要来源。

由前面讨论的断面分布 (图 4-5, 4-6, 4-7) 可知, 底层溶解态铝的含量高于表层, 因此底层向上混合层的湍流扩散可能也是影响表层含量的因素之一。湍

流扩散的强度与浓度梯度和扩散系数有关 (King and Devol, 1979)。Chung 等 (2002) 根据南黄海 E4 站 (125° E, 34° N)  $^{222}\text{Rn}$  的垂直剖面估算了 20-50 m 水深处的扩散系数, 结果为  $0.42 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。底层向上混合层的扩散通量可以用下式计算:

$$F_{Al} = K_z \times \frac{dc}{dz}$$

其中  $K_z$  为扩散系数,  $\frac{dc}{dz}$  为溶解态铝在跃层处的浓度梯度。对航次调查过程中垂直剖面存在明显跃层的站位计算其跃层处溶解态铝的浓度梯度, 得到结果范围为  $0.0135 \text{ to } 0.0261 \mu\text{mol Al m}^{-4}$ , 平均浓度梯度为  $0.017 \mu\text{mol Al m}^{-4}$ 。结合黄海的扩散系数及上混合层深度 (30 m) 计算得到底层溶解态铝向上混合层的湍流扩散通量范围为  $0.049\text{-}0.095 \mu\text{mol Al m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ , 平均扩散通量为  $0.062 \mu\text{mol Al m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 。本文计算得到的黄海溶解态铝扩散通量与 Sargasso Sea 计算得到的结果相当 ( $0.0017\text{-}1.2 \mu\text{mol Al m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ , Jickells, 1999), 说明计算是可靠的。这一扩散通量与 2007 年特大沙尘给黄海表层带来的溶解态铝的沉降通量相比要小  $10^3\text{-}10^4$  倍, 所以 2007 年春季航次观测到的表层溶解态铝的高值主要是由大气沙尘气溶胶在海洋表层的溶解造成的。上述计算表明, 每年冬、春季的沙尘输送对黄海溶解态铝的分布产生着重要的影响。

#### 4.5.2 浮游植物水华的影响

关于溶解态 Al 在水体中的清除机理方面的研究目前仍存在较大的争议, 部分学者认为溶解态 Al 是非生物必需元素, 其在水体中的分布主要受无机过程控制 (Hydes, 1979; Orians and Bruland, 1986; Zhang et al., 1999a); 部分学者通过对比地中海地区溶解态 Al 和 Si 的垂直剖面发现, 溶解态 Al 表现出营养盐型的分布特征, 并假设溶解态铝在水体中的分布主要受生物活动所控制 (Mackenzie et al., 1978; Stoffyn, 1979; Hydes et al., 1988; Measures and Edmond, 1988; Moran and Moore, 1988a,b; Moran et al., 1992; Chou and Wollast, 1997; Gehlen et al., 2002)。

图 4-15 给出了 2007 年和 2009 年春季航次黄海典型站位温度、盐度、叶绿素、溶解态铝和硅酸盐的垂直剖面图, 为方便对比, 图中同时给出了 2007 年非水华期 (受沙尘影响) A4 站的垂直剖面。由图可见, 作为典型的植物性营养元

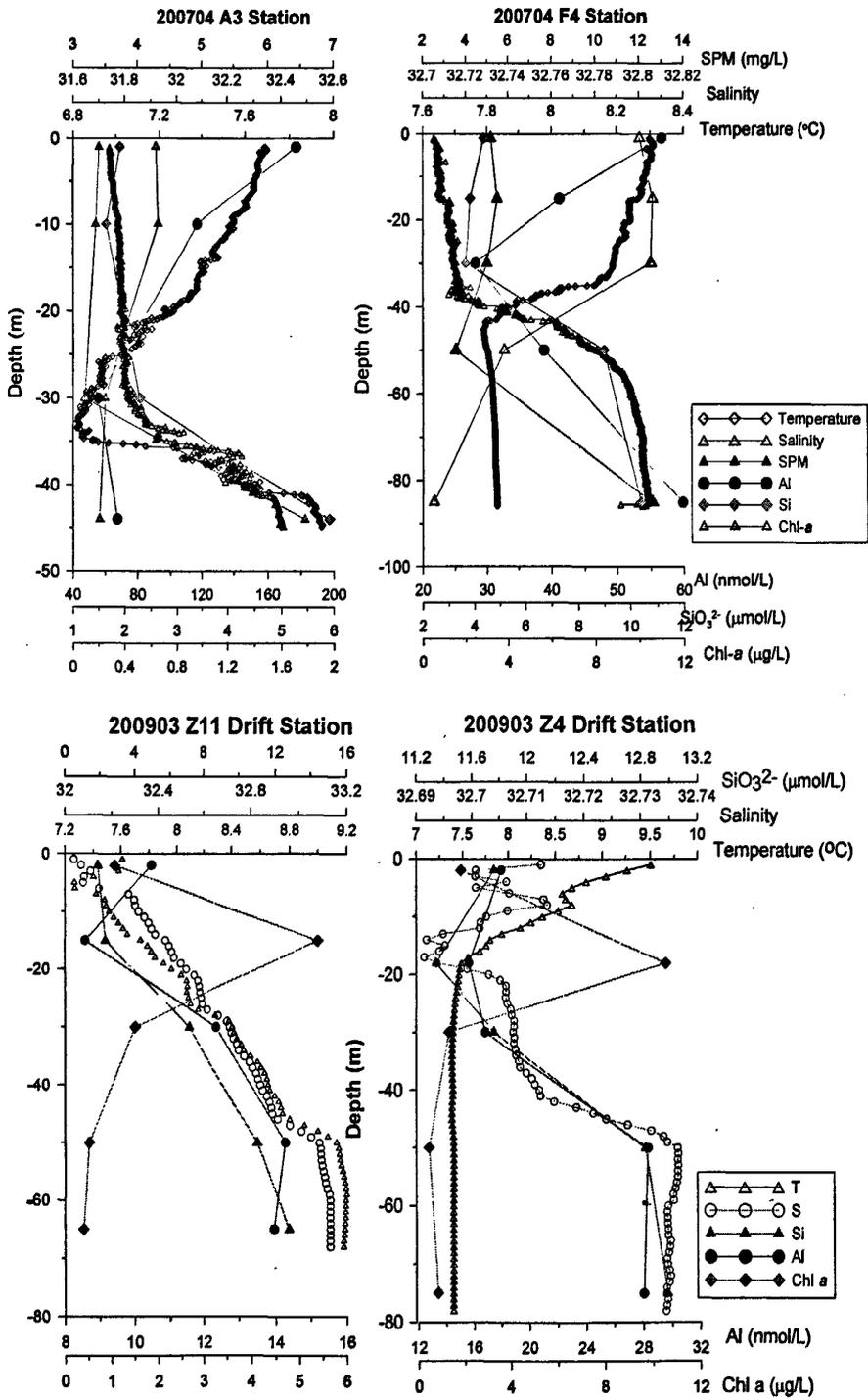


图 4-15 黄海春季部分典型站位水文参数、叶绿素和溶解态铝含量的剖面分布

素, 硅酸盐在所有站位 (水华期和非水华期) 的垂直分布均表现为表层清除, 含量随深度增加而增加的营养盐型分布剖面。溶解态铝的垂直分而剖面则在水华期和非水华期表现出明显的差异, 例如受沙尘影响显著的 A3 站, 溶解态铝含量在表层由于受到沙尘气溶胶的溶解影响含量较高, 然后随深度的增加含量逐渐减

小；而对受水华影响显著的站位，溶解态铝的垂直剖面与硅酸盐的剖面分布特征类似，表层含量略高，随后含量逐渐下降，至叶绿素最大层含量降至最小，然后随深度的增加至近底层含量增至最大。这表明浮游植物的水华过程对水体中溶解态铝的分布具有显著的调控作用。

2007年和2009年黄海春季航次均发现在水华过程中溶解态铝的含量有明显的清除现象，但不同站位清除的比例不尽相同，下面以2007年春季航次BM1站的结果为例来讨论浮游植物水华过程对溶解态铝含量的影响。图4-16给出了2007年春季航次黄海中部BM1站叶绿素和溶解态铝含量的变化。由前面讨论可知，沙尘影响期间黄海表层溶解态铝的平均浓度为 $115 \pm 51$  nmol/L，至水华发生前的G3站溶解态铝含量降至75 nmol/L，水华过程中BM1边续站时溶解态铝含量为43 nmol/L，至水华消退以后的BM1-b站溶解态铝含量为21 nmol/L，而后黄海表层溶解态铝的含量维持在 $\sim 20$  nmol/L左右。由对比可知，2007年追踪的水华过程（以 $[\text{Chl } a] > 4 \mu\text{g/L}$ 为标准）持续了2-3天后即沉降至海底，溶解态铝的含量在水华发生过程中发生了明显的清除过程，水华后黄海30米以浅海域溶解态铝含量下降了约70%。

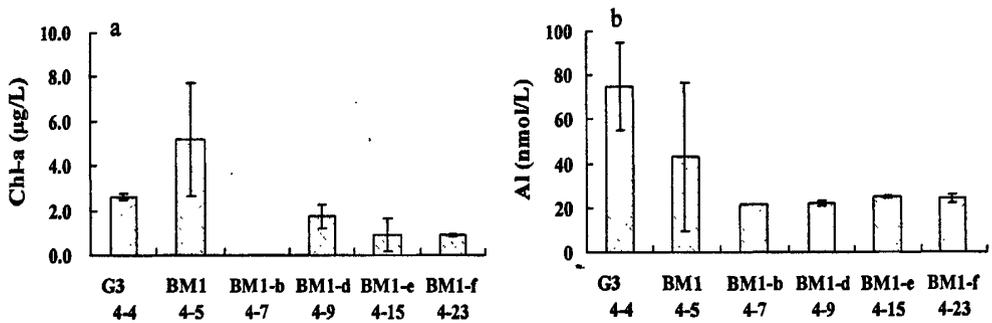


图 4-16 黄海中部 BM1 站叶绿素和溶解态铝含量的变化

#### 4.6 黄海溶解态铝的存留时间

溶解态铝的存留时间可由海区溶解态铝的总贮库量除以各种“源”的总输入通量或各重要“汇”的总输出通量来计算。本文考虑大气沙尘沉降、河流输送、黄海与渤海、东海的水交换等来源的输入通量来估算黄海溶解态铝的存留时间，

结果归入表 4-3。

表 4-3 黄海溶解态铝各种来源的输入通量

输入源	水量 ( $\text{m}^3 \text{yr}^{-1}$ )	Al ( $\text{nmol/L}$ )	Al 通量 ( $\mu\text{molAl m}^{-2} \text{day}^{-1}$ )	参考文献
长江	$130 \times 10^9$ <sup>a</sup>	$620 \pm 377$	$0.8 \pm 0.5$	Liu et al., 2003; Zhang et al., 2003; 本文
鸭绿江	$37.9 \times 10^9$	$2083 \pm 316$	$5.7 \pm 0.9$	Xu et al., 2002; Liu et al., 2003
Han 河, Keum 河, Yeongsan 河	$29.6 \times 10^9$	$539 \pm 320$ <sup>b</sup>	$1.2 \pm 0.7$	Liu et al., 2003; Ryu et al., 2008
东海	$1.4 \times 10^{11}$ <sup>c</sup>	$48 \pm 28$	$0.5 \pm 0.3$	Liu et al., 2003
渤海	$28.5 \times 10^9$	$64 \pm 42$	$0.13 \pm 0.09$	Liu et al., 2003; 冯士筭等, 2007
大气	沙尘沉降通量 ( $\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ )			
	9.7			Uematsu et al., 2003
	47.4			Zhang and Gao, 2007
	29.4			Moon et al., 2002
	50-60			Zhang et al., 1993
	17.2 <sup>d</sup>			本文
	平均值	$31.7 \pm 20.0$	$11.3 \pm 7.1$	

a: 长江每年输送到黄海的量约为总径流量的 14.1%

b: 由于缺少韩国主要河流溶解态铝数据, 此处以长江流域溶解态铝:硅比值与文献中 Han 河主流硅酸盐含量 (Ryu et al., 2008) 计算得到, 具体计算方法见下面讨论

c: 东海向黄海的输送仅存在于夏季 (六-八月)

d: 根据航次采集的沙尘期间及非沙尘期间气溶胶的含量进行估算, 假设黄海每年受沙尘影响的时间约为十天

输入黄海的河流约有 30 余条, 例如源自中国的鸭绿江、淮河; 韩国的 Han 河、Keum 河、Yeongsan 河等。长江虽然直接汇入东海, 但长江的径流也会影响黄海, 据估算长江径流在冬、春季对黄海影响相对较小 (小于 5%), 但在夏、秋季则有 10-27% (平均值为 14.1%) 的长江径流输送到黄海, 最远可影响至济州岛 (Liu et al., 2003)。韩国汇入黄海的河流主要有 Han 河, Keum 河和 Yeongsan 河, 其年平均径流量分别为  $19.0 \times 10^9$ ,  $7.0 \times 10^9$  和  $1.6 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ , 其中以 Han 河对黄海的影响最大。但由于缺少韩国河流溶解态铝的数据, 这给估算河流对黄海的输送量带来困难。为估算上述韩国河流对黄海溶解态铝输送的贡献, 此处假定 Han 河主流溶解态 Al:Si 比值与长江相同, 而据 1997 年和 2009 年的观测结果,

长江 Al:Si 比值为 0.0061 (图 3-10), 而 Han 河主流溶解态硅酸盐的含量为 88.4  $\mu\text{mol/L}$ , 由此可以估算出 Han 河溶解态铝的含量约为  $539\pm 320 \text{ nmol/L}$ , 并以此含量作为韩国河流溶解态铝的代表浓度。由表 4-3 中对各河流向黄海溶解态铝的输送通量估算结果可以看出, 在这些河流当中, 以鸭绿江对黄海的影响最大, 而长江和韩国主要河流对黄海的贡献占河流总输送通量的 26%。

表 4-3 中给出了五组大气沙尘的沉降通量数据, 其中 Uematsu 等 (2003) 的结果是由模式计算得到, 而 Zhang et al. (1993) 和 Zhang and Gao (2007) 的结果是由沿海城市 (青岛) 采集气溶胶结果估算得到, Moon 等 (2002) 的结果则是根据黄海航次走航期间采集的气溶胶样品估算得到。据统计, 在 2000-2002 年期间有 42 次沙尘天气过程影响到我国陆架边缘海, 其中 30.9% 的沙尘过程影响到黄海, 即平均每年有 4-5 次沙尘天气过程影响黄海 (Zhang and Gao, 2007)。若假设每次沙尘过程持续 2 天, 则黄海每年有 8-10 天受到沙尘输送的影响。由航次期间采集的气溶胶样品得到沙尘及非沙尘期间大气的沉降通量, 并假设黄海每年受沙尘影响的天气为 10 天, 得到表中第五组沙尘沉降通量。由表可见, 四种方法得到的黄海大气沙尘沉降通量差异较大, 这主要是由于数据获得的方法不同造成的。对比大气和河流溶解态铝的沉降通量可知, 沙尘气溶胶带来的溶解态铝的沉降通量约为河流输送通量的 1.5 倍, 由此可知大气沙尘输送对黄海溶解态铝的分布起着重要的影响, 但大气沙尘输送具有明显的季节性和偶发性的特点。

黄海与渤海、东海的水交换量取自文献值 (Liu et al., 2003), 这些结果是分别根据水量、盐量守恒计算得到的。受东亚季风的影响, 东海向黄海的输送仅存在于夏半年, 因此计算过程中考虑为半年。计算得到渤海、东海向黄海输送铝的通量为  $0.6\pm 0.3 \mu\text{mol Al m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ , 这一通量相对于大气和河流输送而言要小得多。

黄海溶解态铝的平均含量由冬季 (2009.2)、春季 (2001.5, 2007.3-4, 2009.3-4)、秋季 (2002.9) 的结果进行平均来估算, 得到黄海溶解态铝的平均含量为  $42\pm 20 \text{ nmol/L}$ 。考虑黄海溶解态铝的平均含量和平均水深, 得到黄海溶解态铝的贮库为  $1851\pm 880 \mu\text{mol Al m}^{-2}$ , 各种“源”向黄海的输入通量为  $21.3\pm 7.1 \mu\text{mol Al m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ , 由此计算得到黄海溶解态铝的存留时间为  $87\pm 9$  天。这一存留时间与文献估计的结果基本相当, 例如 Sargasso Sea 235-255 天 (Jickells, 1999), Arabian Sea 上混合

层的 0.6-4 年 (Schüßler et al., 2005), Weddell Sea 表层 2-3 年 (Moran et al., 1992)。

#### 4.7 小结

对黄海海域 2007 年春季水华航次、2009 年冬季背景场航次和春季水华航次溶解态及颗粒态铝的分布特征及影响因素进行了讨论, 得到的主要结论如下:

(1) 黄海海域溶解态铝的分布受黄海沿岸流、朝鲜沿岸流及黄海暖流的共同影响, 基本呈现出山东半岛以南近岸区域含量较高, 黄海中部含量最低, 黄、东海交界处含量略有回升的平面分布特征。季节变化特征上, 黄海海域溶解态铝的含量冬季较高, 春季略低于冬季。但受 2007 年 3 月 30 日戈壁沙漠源区特大沙尘暴的影响, 2007 年春季航次期间溶解态铝的含量最高。

(2) 黄海海域春季受到东亚沙尘天气的影响显著, 2007 年春季航次开始阶段受到特大沙尘沉降的影响, 溶解态铝的断面分布表现为表层含量最高, 随深度增加含量逐渐下降的分布特征。根据航次期间采集的分级气溶胶样品, 计算了大气沙尘沉降带来的溶解态铝的沉降通量, 估算此次沙尘沉降对黄海表层溶解态铝含量的影响, 估算结果与实测结果较好地吻合, 说明沙尘沉降对黄海溶解态铝的分布起着重要的影响。

(3) 2007 年和 2009 年春季航次均以水华追踪为研究主线, 研究结果发现, 水华发生过程中溶解态铝的垂直分布剖面与硅酸盐类似, 且随着水华的发生、发展过程海域表层溶解态铝的含量明显降低, 水华过程中采集的悬浮颗粒物样品中 HAc-Al 提取态铝含量较非水华期明显升高。这些结果说明, 黄海海域浮游植物(硅藻为优势种)水华过程对溶解态铝的分布起着重要的调控作用。

(4) 计算了黄海大气沙尘沉降、河流输送、与渤海及东海的交换等输入源的输送通量, 结果表明, 大气沙尘沉降带来的溶解态铝的输送通量与长江、鸭绿江等河流输送的通量相当。结合黄海溶解态铝的贮库、黄海表面积及平均水深, 得到黄海溶解态铝的存留时间为  $87 \pm 9$  天。

## 5. 东海铝的生物地球化学研究

### 5.1 前言

东海是世界上最宽阔的陆架之一,其东、西边界分别受到北太平洋西边界强流——黑潮和长江、钱塘江等河流输送的影响,同时受到季节性转向的东亚季风气候的调节,形成复杂的环流体系(苏纪兰, 2001; Zhang et al., 2007a)。黑潮入侵陆架最明显的特征是夏季黑潮次表层水的强烈涌升和冬季黑潮表层水的大量入侵(苏纪兰, 2001)。东海西南部还受到台湾暖流(TWC)的影响,它沿 50~100 米的等深线之间终年向北流动(苏纪兰, 2001)。东海陆架的初级生产力水平很高,在长江口邻近海域可以达到  $2079 \text{ mgC m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ,是世界著名的渔场(Gong et al., 2003)。受人为活动影响,长江向东海输送的营养盐通量(例如硝酸盐)在过去二十年间增加了近十倍,富营养化的加剧导致了沿岸区域有害赤潮的频发和缺氧现象(Li et al., 2001; Yan et al., 2003; Li and Dag, 2004; Chen et al., 2007)。长江作为东海营养物质输送的重要来源,其对东海陆架乃至西北太平洋的影响成为人们关注的焦点。自长江口向东南琉球群岛方向的 PN 断面是长江冲淡水主轴方向的延伸,且与东海内的黑潮主轴垂直,成为人们研究长江陆源物质对东海、西北太平洋影响的重点断面,近年来陆续开展了大量的研究工作(Abe et al., 2003; Ogawa et al., 2003; Iseki et al., 2003; Ren et al., 2006; Wu et al., 2007)。长江三峡大坝的建设引起长江径流量和输沙量的变化,由此引发的对东海陆架生产力的影响受到各国学者的广泛重视,部分学者认为会引起东海陆架初级生产力水平的降低(Gong et al., 2006)。

本章主要讨论 2006 年 11-12 月、2007 年 2 月东海中陆架溶解态铝的分布,拟回答的问题主要有: 1) 东海中陆架溶解态铝分布的季节变化及其主要影响因素; 2) 结合前期的研究工作讨论黑潮入侵陆架的年际及季节性差异; 3) 以溶解态铝为示踪因子讨论长江输送的陆源物质对东海影响的季节变化; 4) 初步估算东海溶解态铝的存留时间。

### 5.2 样品采集

于 2006 年 11 月 19 日-12 月 23 日和 2007 年 2 月 22 日-3 月 11 日利用“北斗

号”科学考察船在东海海域(25°N~33°N, 120°E~127°30'E)采集样品,共设置6个断面,采样站位图如图5-1所示。由于“北斗”号科学考察船载钢缆长度的限制,2006年秋季航次CTD只能下放到800米,800米以深海水样品用船上的浮游生物绞车单独挂Niskin采水器采集,样品采集后立即测定温度,并留部分样品回实验室测定盐度。2007年冬季航次CTD的数据连接线通讯异常,后用备用的短数据连接线工作,故只有200米以浅的温、盐剖面数据。不同深度的样品用Niskin采水器按不同水团的温、盐剖面结构采集,样品采集后立即在简易的洁净工作台中过滤,待返回实验室后尽快测定。样品的采集、预处理及分析方法的详细步骤见第二章。

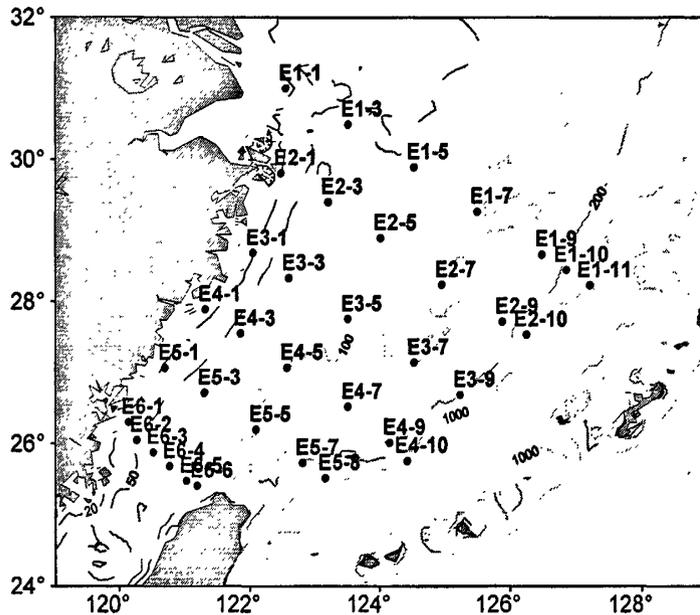


图 5-1 东海中陆架采样站位图(2006年11月和2007年2月)

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 平面分布特征

2006年秋季和2007年冬季航次表、底层温度、盐度、SPM和溶解态铝含量的范围及平均值如表5-1所示,由于深水区域采集水样量有限且水体悬浮颗粒物含量较低,故深水区域样品没有SPM数据。由表可见,2007年冬季航次东海中陆架海域表、底层的温度均低于2006年秋季航次,而表、底层盐度则均略高于2006年秋季。对比表、底层温度、盐度的分布范围和平均含量可知,两个航次均表现

出底层温度较低而盐度较高的分布趋势,这些结果表明冬季高温高盐的黑潮表层水和低温高盐的黑潮次表层水对东海陆架的入侵程度明显强于秋季,与文献中的结果一致(林葵等,1995)。2006年秋季航次表、底层溶解态铝的含量高于2007年冬季,且表层略高于底层。

表 5-1 2006 年 11 月和 2007 年 2 月航次东海中陆架海域温度、盐度、SPM 和溶解态铝含量的范围

航次	温度(°C)	盐度	SPM (mg/L)	Al (nmol/L)
2006年11-12月 表层	14.7-26.0	29.11-34.55	<1-194.5	18-296
	(22.3±2.9)	(33.46±1.46)		(89±58)
底层	12.6-25.4	29.11-34.75	<1-322.7	19-156
	(19.2±2.9)	(33.72±1.49)		(79±39)
2007年2-3月 表层	10.0-24.5	25.95-34.61	<1-290.3	13-133
	(19.4±4.3)	(33.52±2.27)		(59±30)
底层	10.6-20.8	28.44-34.81	<1-181.4	16-107
	(16.4±2.8)	(33.44±1.88)		(51±21)

注:括号内数值为平均含量

2006年秋季和2007年冬季航次东海中陆架温度、盐度、SPM和溶解态铝的分布如图5-2、5-3所示。东海陆架海域大部分为不足200米的浅海,区域宽阔,黑潮沿携带高温、高盐的海水沿东海陆架斜坡向东北流动,并通过多种方式给东海陆架海区带来重要影响。前期研究结果表明,黑潮水向陆架的涌升主要为黑潮表层水和黑潮次表层水(汤毓祥等,1997;李凤歧和苏育蒿,2000)。在琉球群岛黑潮主轴上,黑潮表层水一般为0-50 m,而黑潮次表层水一般为50-200 m(Hung et al., 2003),故底层的平面分布图中选用的数据在水深小于200米的陆架区域为底层数据,而对于水深大于200米的陆坡区域则选择200米水深的数据进行绘制。

由平面分面图可知,2006年秋季航次表层温度、盐度均在长江口及浙闽沿岸区域出现最低值,沿陆架向陆坡方向逐渐升高,在20米与50米等深线之间形成温度、盐度等值线密集区,而在75米等深线以深海域存在着温度大于22.5 °C,

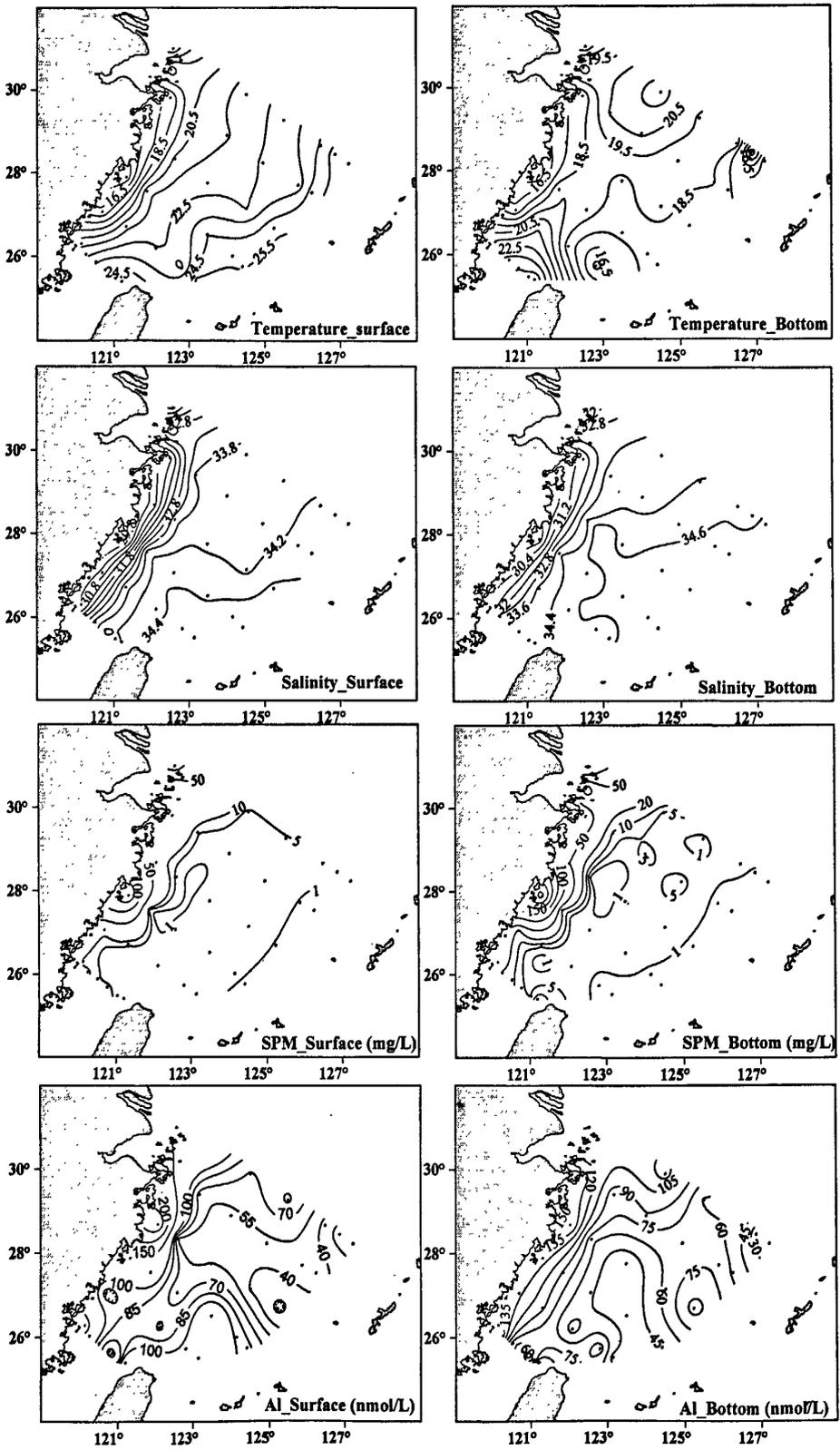


图 5-2 2006 年 11 月东海中陆架温度、盐度、SPM、溶解态铝的平面分布

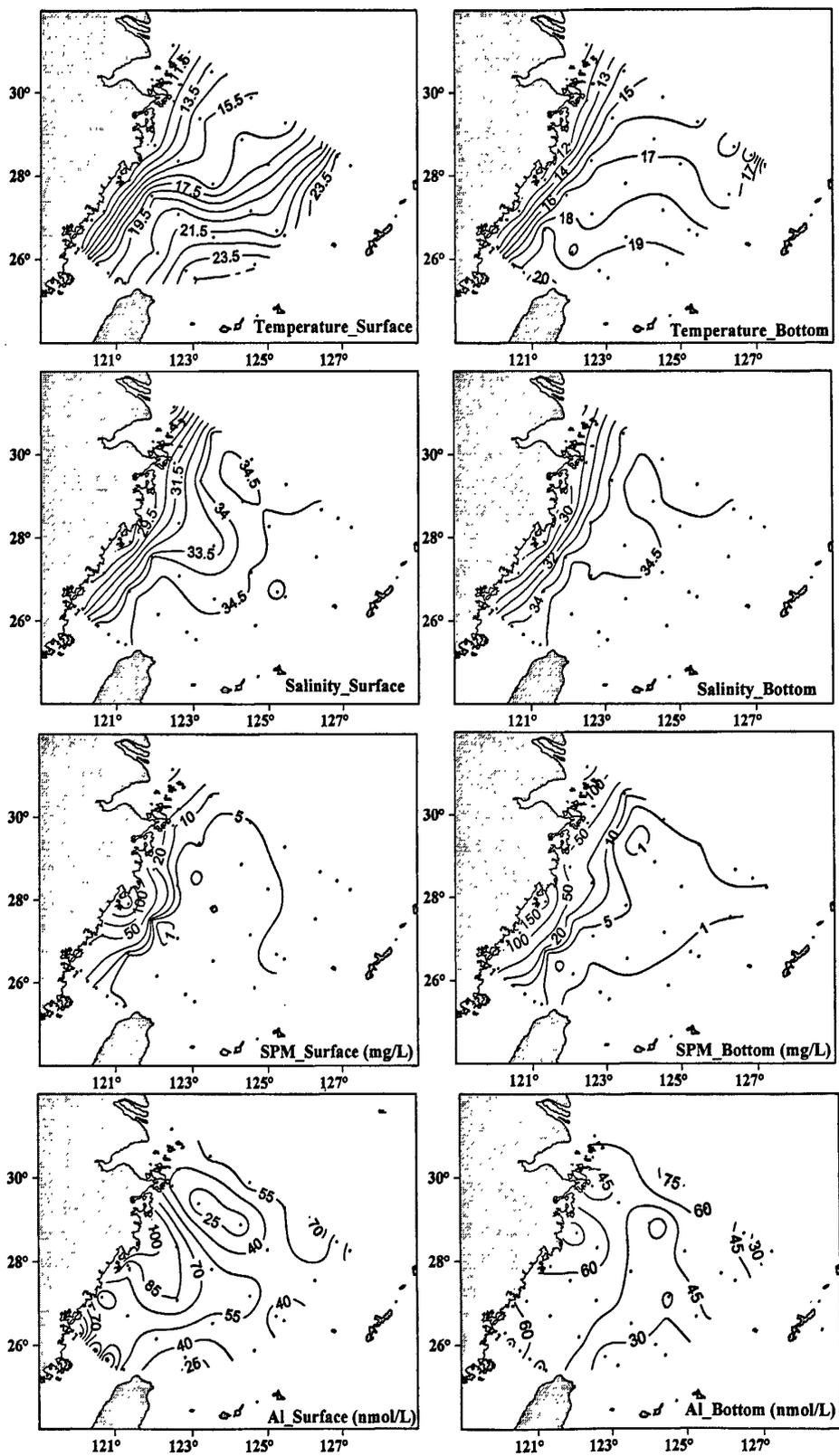


图 5-3 2007 年 2 月东海中陆架温度、盐度、SPM、溶解态铝的平面分布

盐度大于 34.2 的水体。底层盐度的平面分布趋势与表层类似, 但外海高盐海水入侵陆架的程度显著强于表层, 在 75 米等深线附近存在着盐度为 34.6 的高盐水体。底层温度的分布趋势与表层不同, 在长江口及浙闽沿岸海域温度较低, 随离岸距离增加温度逐渐升高, 在台湾东北海域及 E1 断面东端黑潮入侵陆架的区域出现明显的低温中心, 沿台湾海峡向北明显存在着一个高温水团向东海陆架的流动。SPM 的分布在浙闽沿岸出现最高值, 随离岸距离的增加而快速下降, 至中陆架区域 SPM 含量低至 1 mg/L 左右, SPM 含量底层略高于表层。由上述讨论可知, 秋季影响东海陆架的水团主要有低温、低盐、高 SPM 的东海沿岸水, 高温、高盐、低 SPM 的黑潮表层水, 低温、高盐、低 SPM 的黑潮次表层水和高温、高盐、高 SPM 的台湾暖流。溶解态铝在长江口以南沿岸海域出现最大值, 向外海含量逐渐降低, 随着黑潮水在陆架的涌升, 东海陆架陆坡处出现溶解态铝的低值中心, 例如 E1-11 站 200 米水深处溶解态铝的含量仅为 19 nmol/L, 显示出黑潮次表层水的影响。台湾东北部表层海水出现了一个溶解态铝含量约为 100 nmol/L 水舌, 这一高溶解态铝含量的水舌沿黑潮表层水入侵陆架的方向向陆架中部延伸, 而底层则并不存在此高溶解态铝的水舌, 在黑潮次表层水入侵陆架的区域溶解态铝含量最低。上述溶解态铝的平面分布规律说明, 在 E6 断面观测期间东海表层海水受到了台湾陆地径流的影响, 查阅台湾中央气象局降雨资料显示, E6 断面观测期间 (2006 年 11 月 26-27 日) 台湾北部的台北市及新竹市均有明显的降雨过程 (降雨量约为 ~40 mm, 2006 年度台湾雨水平均 pH 约为 ~4.4, <http://www.cwb.gov.tw>), 降雨携带陆源物质进入海洋并被黑潮表层水携带至东海中陆架区域可能是造成这种平面分布的主要原因。

2007 年冬季东海中陆架温度、盐度的平面分布与 2006 年秋季类似, 但高温、高盐的黑潮表层水和低温、高盐的黑潮次表层水在陆架的入侵程度明显强于 2006 年秋季。冬季盛行的北风使台湾暖流对东海陆架的影响大大减弱, 仅在台湾西北角底层海域出现温度为 20℃ 的高温水舌。溶解态铝的含量在长江口以南海域最高, 其表层含量为 133 nmol/L, 受长江、钱塘江等河流径流量季节变化的影响, 较 2006 年秋季航次的 296 nmol/L 明显降低。溶解态铝含量自近岸向外海含量逐渐降低, 受黑潮水入侵的影响, 至研究区域东端含量降至 20-30 nmol/L。受陆地径流减弱及黑潮入侵增强的双重影响, 2007 年冬季东海陆架溶解态铝的含量明

显低于 2006 年秋季。

由秋、冬季溶解态铝的表、底层分布可知,除在长江口以南沿岸区域水体垂直混合均匀,溶解态铝表、底层含量相近或底层略高于表层外,其它大部分调查站位底层海水的溶解态铝含量低于表层。这与黄海(第四章)和其它沿岸海域溶解态铝的表、底层分布规律不同,一般情况下受到底沉积物再悬浮的影响底层溶解态铝的含量会明显升高。对比两个季节 SPM 的表、底层分布可知,沿岸区域 SPM 含量底层高于表层,而对于 75 米等深线以深海域 SPM 表、底层含量相当或底层略高,溶解态铝的平面分布与 SPM 的平面分布规律并不吻合。伴随着冬季黑潮次表层水体在陆架入侵程度的增强,底层溶解态铝的含量较秋季航次明显降低,这说明东海中陆架底层溶解态铝的分布主要受低含量外海水入侵的影响。

### 5.3.2 断面分布特征

由平面分布的讨论可知,东海陆架海域秋、冬季主要受到东海沿岸水(长江径流)和高温、高盐的外海水(黑潮表层水、黑潮次表层水和台湾暖流)的共同影响,其水文状况和化学特征复杂。为了了解长江径流、台湾暖流、黑潮水对东海溶解态铝分布的影响,分别选择自长江口向东南琉球群岛方向延伸的 E1 断面(E1-1 至 E1-11 站,也称 PN 断面)和位于台湾海峡北端的 E6 断面(E6-1 至 E6-6 站)进行讨论。

E1 断面位于长江冲淡水的主轴方向,且横切冲绳海槽和黑潮主轴,对研究长江冲淡水和黑潮对东海陆架的影响极具代表性。秋、冬航次中温度、盐度、SPM 和溶解态铝的断面分布如图 5-4 所示,T-S 点聚图如图 5-5 所示。利用断面内所有观测站的温、盐数据作图即可得到 T-S 点聚图,它是划分“水团”的重要依据,通常将 T-S 曲线中的一段定义为一个水团(毛汉礼等,1964)。由图 5-5 可知,影响 E1 断面的水团主要有长江冲淡水,陆架混合水,黑潮表层水和黑潮次表层水,这一结果与 Zhang 等(2007b)利用  $^{226}\text{Ra}$  同位素作为示踪因子分析得到的影响东海陆架的水团结构相同。其中位于长江口以外的 E1-1 站盐度为 31 左右,通常人们以盐度 30 作为区分长江冲淡水与陆架水体的界线,2006 年 11 月航次调查期间长江冲淡水影响的范围较文献报道的 2002 年 9 月要小(Ren et al., 2006),甚至小于 2007 年 2 月。造成这种现象的主要原因一是由于本文讨论的调

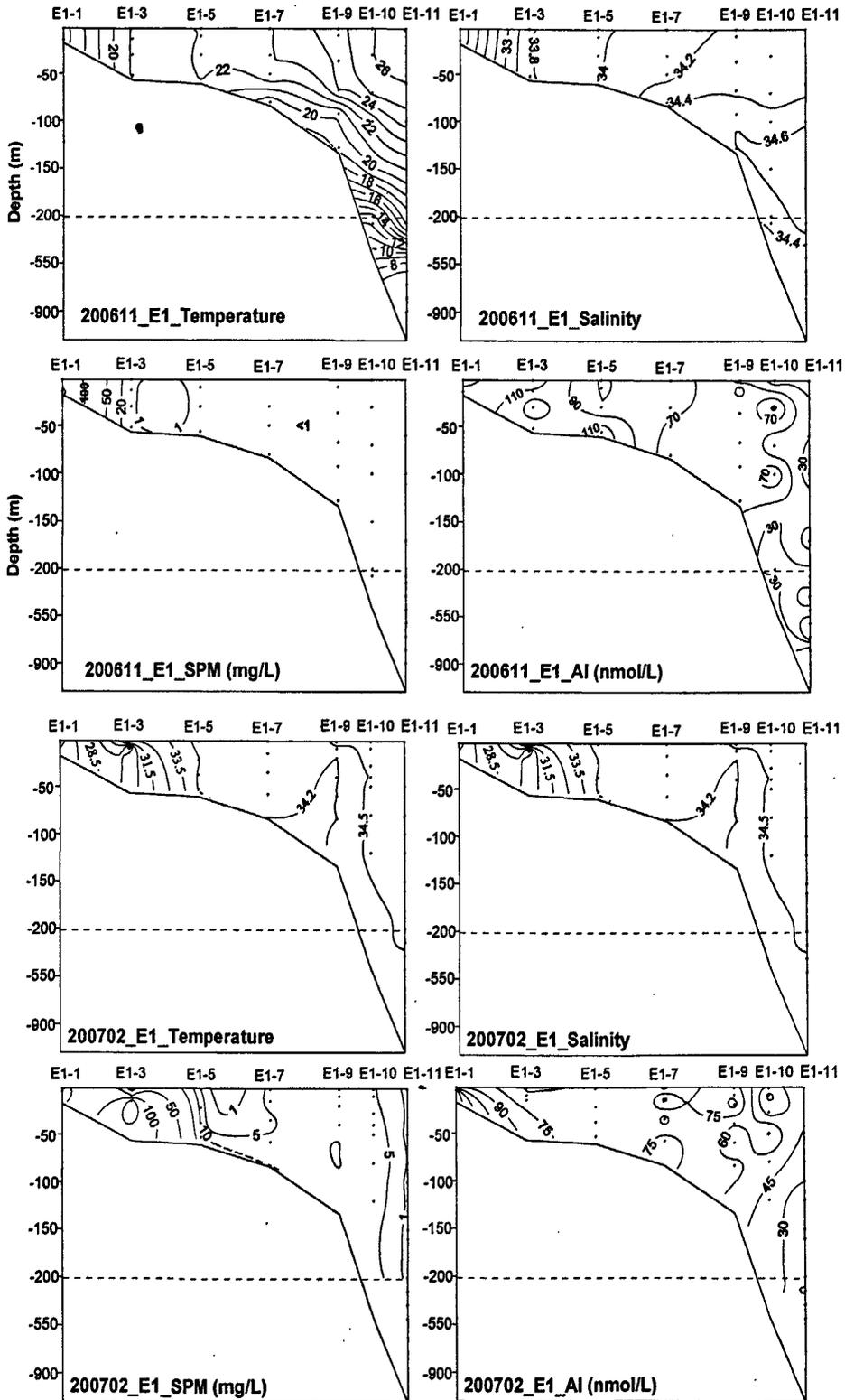


图 5-4 东海中陆架 E1 断面温度、盐度、SPM、溶解态铝的分布

(注：水深为不等间距坐标)

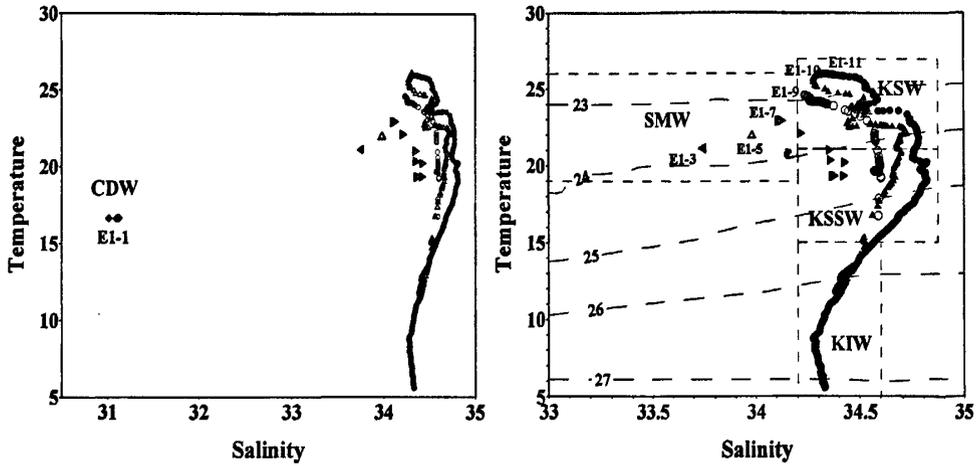


图 5-5 E1 断面 T-S 关系曲线

(注：左图为 E1 断面的所有数据，右图将盐度范围为 33-35 内数据放大，图中缩写依次为：SMW，陆架混合水；KSW，黑潮表层水；KSSW，黑潮次表层水；KIW，黑潮中层水)

查航次于晚秋和冬季进行，长江平均径流量小于 9 月；另一个主要原因是由于 2006 年特殊的气象条件造成的，2006 年是长江的特枯年，2006 年 8 月全国平均降雨量仅为 83.6 mm，是自 1951 年以来全国同期最低降雨量，重庆遭遇百年一遇特大伏旱、四川遭受 1951 年以来最严重伏旱（国家气候中心，中国气候影响评价 200608，<http://ncc.cma.gov.cn/influ/yxpi.php>），长江宜昌站水位为 130 年来历史最低水位，长江流域 2006 年平均降雨量为 974.5 mm，较常年少 10.3%（长江水利网，2006 年长江流域及西南诸河水资源公报，<http://www.cjw.gov.cn/wawr/2007gb/index.htm>）。而 2006 年 11 月和 2007 年 2 月全国月平均降雨量则较同期偏高（国家气候中心，中国气候影响评价 200611 和 200702，<http://ncc.cma.gov.cn/influ/yxpi.php>）。E1 断面东侧站位主要受到黑潮水的影响，真正涌升到东海陆架的水团为黑潮表层水和黑潮次表层水。

由温、盐的断面分布可知（图 5-4），秋、冬季 E1 断面西侧均出现低温、低盐的水团，表明受到长江冲淡水的影响，表、底层混合均匀。自长江口向外海盐度快速升高，在 E1-3 站附近形成明显的盐度锋面。通过对比发现，2007 年冬季长江冲淡水的影响范围大于 2006 年秋季，这可能与 2006 年是长江的特枯年有关，因此长江冲淡水的影响范围相对较小。由于受到长江冲淡水的影响，溶解态铝的

分布均表现为自长江口海域向外海含量快速下降的分布特征。2006年秋季航次中,50米等深线以深海域温度出现弱的层化现象,断面东侧明显受到高温、高盐的黑潮表层水和低温、高盐的黑潮次表层水涌升的影响,温度为17-20℃、盐度为34.6的水舌自E1-11站200米水深处向陆架涌升,这一水舌的温、盐值符合黑潮次表层水的特征。对应于盐度的分布,在黑潮次表层水涌升陆架的中心区域,存在着一个低溶解态铝含量(19-30 nmol/L)的水舌。2007年冬季航次由于技术原因,只有200米以浅的温、盐数据,但由断面分布图可知,冬季整个断面垂直混合比较均匀,高温、高盐的黑潮表层水向陆架的入侵较秋季航次明显增强。伴随着黑潮表层水的入侵,断面东侧低溶解态铝含量的水团影响的区域更大。由文献结果可知,由于缺少外源输入,大洋中溶解态铝的含量较低,例如太平洋东部沿岸海区溶解态铝的含量范围为5-20 nmol/L (Kramer et al., 2004),而太平洋中部开阔海区中含量仅为0.1-2 nmol/L (Orians and Bruland, 1986)。由秋、冬季航次的结果可知,黑潮表层水和次表层水溶解态铝的代表浓度分别为~30 nmol/L和~20 nmol/L。由E1断面溶解态铝的分布可知,溶解态铝含量可以作为不同水团在陆架区混合的示踪因子。

E6断面位于台湾海峡北端,可以用来研究黑潮水、台湾暖流及两侧陆地径流对东海陆架的影响。秋、冬航次中温度、盐度、SPM和溶解态铝的断面分布如图5-6所示。由温、盐的断面分布可知,秋、冬季E6断面西侧均存在低温、低盐的水团,表明研究海域受到闽浙沿岸流的影响,表、底层混合均匀。自西部沿岸向海峡中部海域温度、盐度逐渐升高,至台湾西侧达到最大值,说明E6断面受到高温、高盐的黑潮水影响显著。由2006年秋季航次表、底层温度、盐度的平面分布(图5-2)讨论可知,E6断面中部底层存在一明显的高温水舌,提示台湾暖流对东海陆架的入侵。由上述讨论可知,秋、冬季在E6-3至E6-4站之间均存在着台湾暖流的影响,秋季影响更显著。

受闽浙沿岸流的影响,SPM含量在断面西侧较高,且底层高于表层。SPM含量自沿岸向海峡中部海域快速下降,2006年秋季航次E6断面SPM含量在台湾沿岸海域也出现高值。溶解态铝的分布与SPM分布规律基本类似,在闽浙沿岸含量较高,随离岸距离的增加含量逐渐下降,秋季航次在台湾近岸海域的表、底层也出现高溶解态铝含量的水团。结合SPM的断面分布说明,2006年秋季航

次 E6 断面同时受到闽浙沿岸流和台湾沿岸输送的陆源物质的影响。台湾暖流入侵陆架海域溶解态铝的代表浓度在秋、冬季分别为 75 nmol/L 和 45 nmol/L。

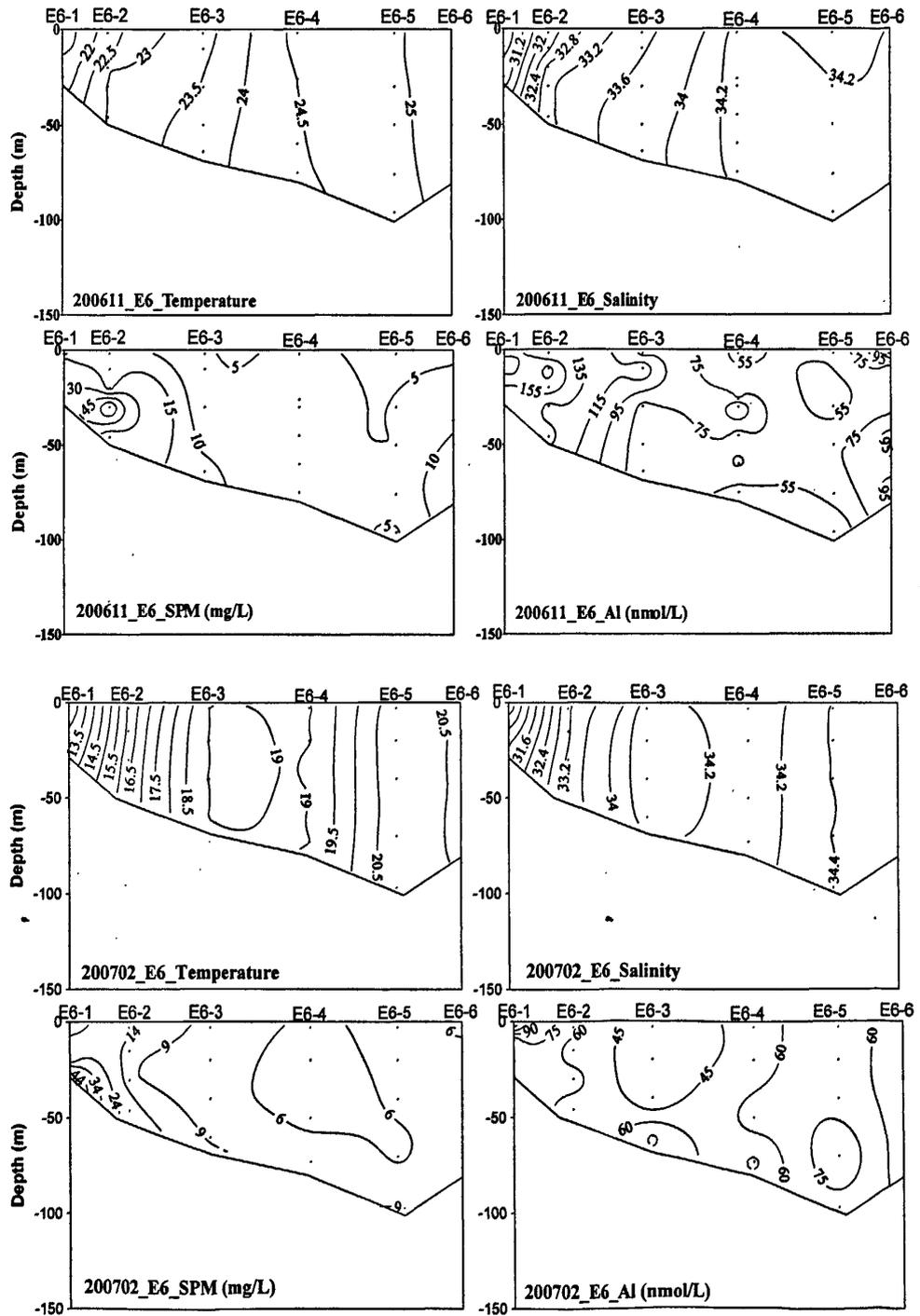


图 5-6 东海中陆架 E6 断面温度、盐度、SPM、溶解态铝的分布

### 5.3.3 东海溶解态铝分布的影响因素

由东海溶解态铝的平面及断面分布特征可知,溶解态铝的分布受到水团混合的影响十分显著,而底沉积物的再悬浮过程的释放也可能是底层水体中溶解态铝的重要来源,下面以 2006 年秋季航次为例进行讨论。图 5-7 给出 2006 年秋季航次所有站位表、底层溶解态铝与盐度、SPM 的关系图,由图可见,2006 年秋季航次表、底层溶解态铝含量与盐度之间均存在明显的负相关关系,相关系数分别为 0.66 和 0.79 ( $n=34$ ),说明二者显著相关 ( $P<0.001$ ),即东海陆架海域不同水团之间的混合是影响溶解态铝分布的主要因素。对比表、底层溶解态铝的关系图可知,表层的相关性略差于底层,造成这种现象的主要原因是由于台湾以北海域从温、盐特性上讲是高温、高盐的黑潮水,但黑潮水在台湾东侧入侵陆架的同时将台湾的陆源物质带入研究海域,使溶解态铝含量明显升高,造成数据的离散。从溶解态铝含量与盐度的关系图还可以得知,秋季东海陆架海域溶解态铝的分布基本呈保守混合的分布规律,因此可以用溶解态铝作为示踪因子来讨论不同水团的混合。

东海表、底层溶解态铝与 SPM 的关系基本一致,在 SPM 为 0-20 mg/L 范围内随 SPM 含量增加溶解态铝的含量也增加,但当 SPM 含量增加至 50 mg/L 以上时,溶解态铝的含量基本保持不变。这说明 SPM 含量并不是影响秋季东海陆架溶解态铝的含量变化的决定性因素。由上述讨论可知,影响东海中陆架溶解态铝分布的主要因素是不同水团之间的混合。

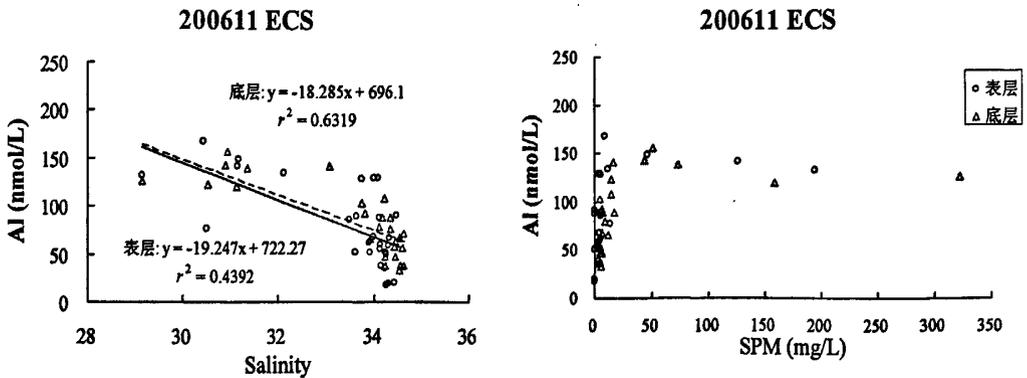


图 5-7 2006 年秋季东海中陆架表、底层溶解态铝含量与盐度、SPM 的关系

颗粒物表面的吸附沉降是溶解态铝自水体中清除的主要机制 (Hydes, 1979; Orians and Bruland, 1986; Zhang et al., 1999a); 但部分学者通过对比溶解态 Al 和 Si 的垂直剖面发现, 溶解态 Al 表现出营养盐型的分布特征, 因此假设溶解态铝在水体中的分布主要受生物活动所控制 (Mackenzie et al., 1978; Stoffyn, 1979; Hydes et al., 1988; Measures and Edmond, 1988; Moran and Moore, 1988a,b; Moran et al., 1992; Chou and Wollast, 1997; Gehlen et al., 2002)。通过第四章的讨论可知, 浮游植物水华对黄海溶解态铝的分布具有重要的调控作用。

图 5-8 给出了 2006 年秋季和 2007 年冬季航次东海中陆架 E1 断面溶解态铝和硅酸盐含量的关系图。由图可见, 二者之间的关系相对比较离散。硅酸盐作为典型的植物性营养元素, 除了来源于长江及闽浙沿岸的陆地径流以外, 黑潮次表层水的涌升也是东海陆架的重要来源 (Zhang et al., 2007a)。2006 年秋季航次中, 硅酸盐的垂直分布类型一般为表层含量较低, 随深度的增加而增加, 底层由于受到黑潮次表层水涌升的影响含量最高。2007 年冬季航次由于水体垂直混合比较均匀, 且冬季主要是高温、高盐、贫营养盐的黑潮表层水在陆架的涌升, 故硅酸盐的垂直分布比较均匀。而溶解态铝的平面及断面分布与硅酸盐明显不同, 秋、冬季节东海陆架溶解态铝的含量均表现为近岸高于外海, 表层高于底层, 底层溶解态铝的低含量主要是由于贫铝的大洋水 (黑潮) 入侵造成的。东海陆架区溶解态铝的分布主要体现出不同水团混合的影响, 从现有的结果看不出浮游植物对溶解态铝的调节作用。

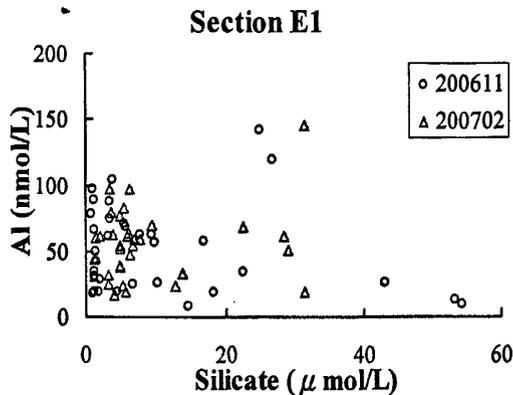


图 5-8 东海中陆架秋、冬航次溶解态铝含量与硅酸盐含量的关系

由上述讨论可知, 黄海和东海中陆架浮游植物活动对海水中溶解态铝分布的调节作用并不相同, 黄海春季航次过程中明显观测到浮游植物水华过程中溶解态铝的清除过程, 而对于东海中陆架的观测则没有发现溶解态铝与硅酸盐之间的相关关系, 造成这种差异的主要原因可能有以下几点。首先黄、东海调查航次的时间差异, 本文中讨论的东海中陆架溶解态铝的分布是在晚秋和冬季进行调查的, 浮游植物生物量相对较低, 例如秋季航次浮游植物细胞丰度的范围为  $0.09-5.11 \text{ cells mL}^{-1}$ , 平均值为  $4.92 \text{ cells mL}^{-1}$  (王丹等, 2008), 因此浮游植物的调节作用也相对较弱。然而, 对比 2001 年春季 (5 月) 和 2002 年秋季 (9 月) 对 PN 断面的调查结果可以发现 (Ren et al., 2006), 东海陆架海区同样也不存在溶解态铝与硅酸盐之间的耦合关系, 由此可见调查季节的差异并不是主要原因。其次是由于黄、东海本身的地理位置的差异, 黄海春季水华过程中, 黄海周边的河流输送对黄海溶解态铝的含量影响不大 (长江的径流主要影响东海, 而鸭绿江则主要影响北黄海, 且鸭绿江口溶解态铝的清除可达 80-90%, Xu et al., 2002), 黄海整体溶解态铝的含量比较稳定, 因此浮游植物活动对水体中的溶解态铝清除很容易被观测到。而东海则明显不同, 由于受到台湾暖流及黑潮水入侵的影响, 长江冲淡水主要被局限在沿岸区域 (50 米等深线以内), 此区域也是东海春季水华的主要发生地。由于受到源源不断的长江径流输送的影响, 溶解态铝可以得到有效的补充, 因此调查过程中不易发现溶解态铝与植物性营养元素之间的关系。由前期对长江口邻近海域赤潮高发区溶解态铝分布的讨论可知, 赤潮爆发以后相同海区溶解态铝的含量较爆发前可下降 40% 左右, 这也证实了浮游植物活动对水体中溶解态铝生物地球化学行为的调控作用 (任景玲等, 2003)。但对于宽阔的东海中陆架而言, 其季节性水华并不显著, 因此从目前的研究结果来看尚没有发现东海陆架溶解态铝含量出现营养盐型的分布剖面 (本文; Ren et al., 2006)。

#### 5.3.4 PN 断面溶解态铝分布的季节、年际变化特征

在 973 项目和中—德合作项目的支持下, 对 PN 断面不同季节、不同年度溶解态铝的分布进行了观测, 表 5-2 给出了不同观测期间温度、盐度、SPM 和溶解态铝含量的范围和平均含量。其中 2000 年 10 月和 2001 年 5 月观测期间 PN 断面仅设 4 个观测站, 且 2000 年秋季航次对 PN 断面的观测东端仅至 200 m 等深线附近, 而其余航次 PN 断面均与图 5-1 中 E1 断面位置相同, 自距长江口约 100

公里处 (122.6 °E, 31.0°N) 至冲绳海槽 (127.3 °E, 28.4°N), 观测站位的布设不同航次间略有不同。

表 5-2 东海中陆架 PN 断面温度、盐度、SPM 和溶解态铝含量

航次	站位数	温度(°C)	盐度	SPM (mg/L)	Chl a (µg/L)	Al (nmol/L)	参考文献
春季	4	4.7-25.7 (18.5±5.0)	25.29-34.80 (32.84±2.68)	1.17-39.7 (17.3±39.7)	0.02-11.05 (1.08±2.49)	10-76 (28±19)	Ren et al., 2006
秋季	4	12.3-26.0 (21.91±3.1)	27.87-34.59 (33.24±1.99)	0.1-40 (5.3±9.2)	-	11-92 (38±20)	Li et al., 2008
2002.9	10	4.4-28.5 (23.3±5.7)	13.75-34.68 (32.59±3.85)	1.5-187.3 (13.4±33.7)	0.01-0.30 (0.05±0.05)	15-151 (42±32)	Ren et al., 2006
2003.9	11	4.4-29.2 (22.7±6.4)	26.54-34.78 (33.42±1.70)	1.2-51.8 (7.7±9.7)	0-0.85 (0.12±0.22)	3-44 (20±12)	谢亮, 2005
2006.11	7	6.1-26.0 (20.2±5.2)	31.10-34.79 (34.09±0.78)	<1-158.6 -	-	8-141 (53±34)	本文
冬季	7	9.9-24.2 (17.2±4.1)	25.95-34.81 (33.62±2.38)	<1-1181.4 -	-	16-146 (54±27)	本文

注：括号内为平均值加减标准偏差

由表 5-2 可见, 不同季节、不同年份 PN 断面溶解态铝的含量范围和平均含量差异非常大, 其中 2006 年 11 月和 2007 年 2 月航次溶解态铝的平均浓度显著高于其余四个航次, 这种差异主要是由于样品保存方式不同造成的。2000 年至 2003 年航次痕量样品过滤后均采用冷冻的方式保存样品, 而 2006 年 11 月和 2007 年 2 月航次则采用高纯 HCl 酸化至 pH≈2 常温避光的方式保存。酸化放置的保存方式会使样品中胶体部分的铝同时被测定, 故测定的铝含量可称之为“总溶解态铝”(Reitmeyer et al., 1996)。2003 年中德合作航次过程中, 利用切向流超滤系统(截留分子量 1kDa, 美国 Millipore 公司)对 PN 断面部分站位预过滤海水(样品采集后先用 0.45 µm 醋酸纤维膜预过滤)进行了胶体样品的分离(图 5-9, 谢亮, 2005)。研究结果表明, 长江口海域(PN 断面最西端)胶体态铝的含量高达 20 nmol/L, 随离岸距离的增加胶体铝的含量逐渐下降, 陆架中部海域表、底层胶体态铝浓度分别为~5 nmol/L 和~3 nmol/L, 至 PN 断面东端 P3 站表、底层胶体

态铝浓度下降至 $\sim 2$  nmol/L 和 $<0.1$  nmol/L, 这一分布规律与文献中报道的陆架海区胶体有机碳的结果比较类似 (Dai et al., 1995, 2001; Guo and Santschi, 1997)。胶体态铝占总溶解态铝含量比值由位于长江口的 48%快速下降至中陆架表层的 19% (谢亮, 2005)。由上述分析可知, 东海陆架海区胶体态铝约占总溶解态铝含量的 20%, 如果扣除胶体铝的影响, 则 2006 年 11 月航次和 2007 年 2 月航次得到的结果与前四个航次结果相当。

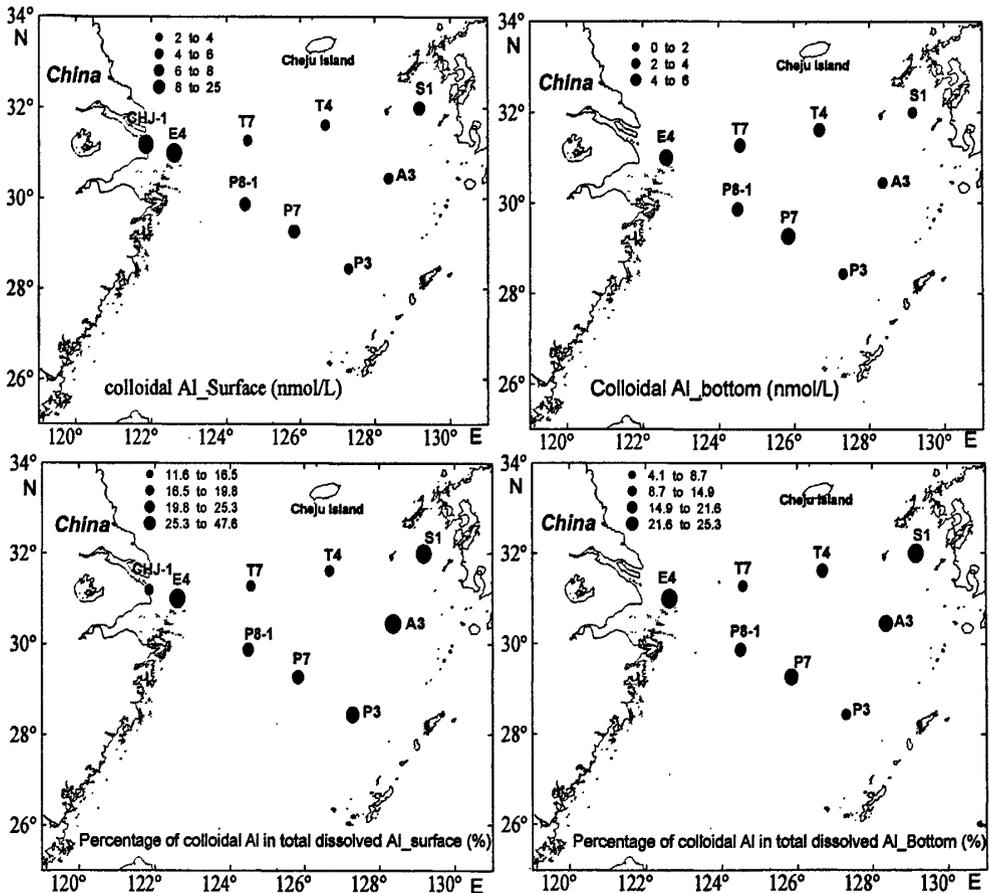


图 5-9 2003 年秋季东海中陆架表底层胶体态铝的含量 (上) 及占总溶解态铝的比例 (下)  
(数据引自谢亮, 2005)

2004~2007 年 2、5、8、11 月长江多年平均径流量分别为 13000, 26278, 40583 和  $17323 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , 其中 8 月长江的径流量是其它季节的 1.5-3 倍 (时俊, 刘鹏霞, 2009)。通过南通长期观测 (1996 年-2001 年间, 每隔 2 个月采一次样) 溶解态铝含量变化的结果可以发现在, 溶解态铝的含量秋季 (9-11 月) > 春季 (4-5 月) > 冬季 (1 月) (Zhang et al., 2003)。由此可见, 受长江径流量和溶解态铝含量的季节变化影响, PN 断面秋季航次溶解态铝的含量范围和平均含量 ( $\sim 38$  nmol/L,

四个航次平均) 高于春季航次 (28 nmol/L)。对比四个秋季航次 PN 断面的观测结果可知, 溶解态铝的含量范围差异非常大, 例如 2003 年 9 月航次溶解态铝的含量仅为 3-44 nmol/L, 远低于其它三个航次, 分析原因可能是由于长江径流量的年际差异造成的。2003 年 PN 断面观测期间, 断面的盐度范围为 26.54-34.78, 平均盐度为  $33.42 \pm 1.70$ , 比其它秋季航次的平均盐度高约 1 psu, 这说明 2003 年秋季观测期间长江径流对观测断面的影响相对较小, 而黑潮次表层水的涌升对 PN 断面溶解态铝的分布影响较大。

### 5.3.5 东海中陆架溶解态铝的存留时间

东海陆架溶解态铝的存留时间可由陆架海区溶解态铝的总贮库量除以各种“源”的总输入通量来计算。考虑河流径流输送、大气沙尘沉降、黑潮和台湾暖流等来源的输入通量来估算东海陆架溶解态铝的存留时间, 结果归入表 5-3。虽然浙闽沿岸有多条河流注入东海, 但其径流量相对于长江均较小, 且部分小河流缺少溶解态铝的数据, 故在计算过程中仅考虑来自于长江、钱塘江和椒江的输送, 其中长江输入东海的平均径流量约为总径流量的 85.9% (Liu et al., 2003)。

东亚向北太平洋输送的沙尘通量约为  $480 \times 10^{12} \text{ g yr}^{-1}$  (Duce et al., 1991), 沙尘气溶胶向陆架边缘海的输送及其在海洋中的溶解释放是溶解态铝的重要来源 (见第四章讨论)。表 5-2 中包含两组大气干、湿沉降通量的数据, 其中 Uematsu 等人 (2003) 得到的通量是根据模式计算得到的, 而 Moon 等人 (2002) 得到的结果则是根据航次期间采集气溶胶及雨水的实测结果计算得到。计算过程中假定沙尘源区颗粒物中铝的含量为 7%, 且大气干、湿沉降颗粒物中铝的平均溶解度为 4.4% (Jickells, 1995; Spokes and Jickells, 1996; Jickells, 1999), 计算得到大气每年向东海输送的溶解态铝的通量与长江的输送通量相当, 说明大气沉降对我国陆架边缘海溶解态铝的分布具有重要的影响, 但大气干、湿沉降据有明显的季节性和偶发性的特点。

东海与黑潮的水量交换对于理解东海陆架海域化学元素的通量具有重要的意义, 近年来发表了很多的研究结果 (Chen, 1996, 1998; Liu et al., 2000; Hung et al., 2003; Zhang et al., 2007a)。由前面的讨论可知, 黑潮表层水和黑潮次表层水对陆架的入侵程度随季节有很大的差异, 如果单纯按照平均水量和平均浓度进行

表 5-3 东海陆架溶解态铝的通量

输送	盐度	水量 ( $m^3 yr^{-1}$ )	Al ( $nmol/L$ )	Al 通量 ( $\times 10^9 g yr^{-1}$ )	参考文献
<b>输入</b>					
长江	0	$10^{12}$	690±400 548±354	14.4±9.3	Liu et al., 2003; Zhang et al., 2003 本文
钱塘江		$4.0 \times 10^{10}$	248±400	0.3±0.4	本文
椒江		$6.6 \times 10^9$	280	0.05	Zhang et al., 1999
黑潮表层水 (KSW) <sup>a</sup>	34.33	May-Oct Nov-Apr	22±4 25±5	3.3±0.6 <sup>b</sup> 11.4±2.3 <sup>b</sup>	Chen, 1998; Ren et al., 2006 Chen, 1998; 本文
黑潮次表层水 (KSSW) <sup>a</sup>	34.68	May-Oct	16±1	4.0±0.2 <sup>b</sup>	Chen, 1998; Liu et al., 2000; Ren et al., 2006
		Nov-Apr	21±6	4.4±1.2 <sup>b</sup>	Chen, 1998; Liu et al., 2000; 本文
台湾暖流 (TCWW)	33.3-34.2	$1.58 \times 10^{13}$	48±22	20.5±9.4	Hung et al., 2003
<b>大气</b>					
		Annual depositions of particles			
		dry			
		wet			
		0.37	0.322		Uematsu et al., 2003
		0.138	0.207	12.3±4.1	Moon et al., 2002
<b>输出</b>					
陆架水(SMW) <sup>a</sup>	33.42	May-Oct Nov-Apr	31±50 52±23	18.8±30.4 <sup>b</sup> 40.2±17.8 <sup>b</sup>	Chen, 1998; Ren et al., 2006
沉积物-水界面				0.043±0.029	Mackin and Aller, 1984b

a: 表中给出的黑潮表层水、次表层水和台湾暖流的水量单位为: Sv ( $1 Sv = 10^6 m^3 s^{-1}$ )

b: Al 通量的数据单位为 ( $\times 10^9 g \cdot 0.5 yr^{-1}$ ), 即半年内输入的通量

计算可能会引入较大的误差。根据本文中讨论的 2006 年 11 月和 2007 年 2 月东海陆架溶解态铝的分布,结合文献中报道的 2001 年 5 月和 2002 年 9 月 PN 断面的结果,可以对黑潮入侵陆架的强度和季节差异进行重新评估。表 5-3 分别给出了 5-10 月和 11-4 月黑潮表层水和黑潮次表层水对陆架的入侵通量,每个时间段的通量按半年计算。黑潮表层水的浓度选择 0-50 m 的平均浓度作为代表,而黑潮次表层水的浓度则由 50-200 m 的平均浓度进行代表。台湾暖流的入侵是东海陆架海区溶解态铝分布的另一重要影响水团,由于缺少台湾暖流不同季节溶解态铝含量的结果,故按年平均水量和平均浓度相乘计算 (Hung et al., 2003)。表 5-3 中台湾暖流溶解态铝的平均浓度为秋、冬航次 E6 断面中部 50 米以浅的数据的平均值 ( $54 \pm 16$  nmol/L) 和文献中根据南海水和黑潮次表层水平均估计的结果 ( $42 \pm 33$  nmol/L) 进行平均得来。由表 5-3 的计算结果可知,黑潮和台湾暖流对东海陆架溶解态铝的影响非常显著,其输送通量约是河流和大气干、湿沉降通量总和的 1.5 倍,但由于不同文献估计的水量差异较大,故计算出的溶解态铝的通量也存在一定的误差。

由于缺少陆架水通过海峡与开边界向外海的输送水量及代表浓度数据,将溶解态铝向外海输送的水量简化为以陆架混合水 (SMW) 的形式进行。与黑潮表层水、次表层水的处理方式相同,将输出水量分为 5-10 月和 11-4 月两个季节来进行计算,前者溶解态铝的浓度为文献给出的 2001 年 5 月和 2002 年 9 月航次的平均结果 ( $31 \pm 50$  nmol/L),后者为本文 2006 年 11 月和 2007 年 2 月航次东海中陆架 (75-200 m 等深线范围以内) 的平均浓度。据 Mackin and Aller (1984b) 在东海进行的沉积物-水界面培养实验结果,沉积物-水界面交换是东海溶解态铝的汇,其界面交换通量为  $0.3 \pm 0.2$  nmol  $\text{cm}^{-2}$   $\text{yr}^{-1}$ , 根据此通量和东海的面积可以计算出年埋藏量,这一通量相对于向外海的输送要小得多。

由表 5-3 的计算结果可知,考虑各种源、汇项输送的影响,年输入东海的溶解态铝通量为  $(70.6 \pm 9.4) \times 10^9$  g  $\text{yr}^{-1}$ ,年输出东海的溶解态铝通量为  $(59.0 \pm 30.4) \times 10^9$  g  $\text{yr}^{-1}$ ,二者并不守恒。年输入通量约为输出通量的 1.2 倍,这说明在计算过程中忽略了溶解态铝的一个重要的汇。综合铝的生物地球化学循环特点可知,这一汇可能是水体中的溶解态铝在颗粒物表面的吸附沉降,并最终在沉积物中埋藏,埋

藏量约为年输入通量的 20%。这一估算的准确性依赖于台湾暖流、黑潮入侵陆架及陆架混合水输出陆架水量估算的准确性。

东海陆架的表面积和平均水深分别为  $0.537 \times 10^{12} \text{ m}^2$  和 75 m, 5-10 月和 11-4 月东海陆架溶解态铝的平均浓度分别为  $52 \pm 16 \text{ nmol/L}$  (Ren et al., 2006) 和  $68 \pm 35 \text{ nmol/L}$ , 后者的浓度由秋、冬季航次陆架区域所有站位的数据平均得来。由此可以估算出东海陆架溶解态铝的贮库量为  $(65.2 \pm 38.0) \times 10^9 \text{ g}$ , 年总输入东海的通量为  $(70.6 \pm 9.4) \times 10^9 \text{ g yr}^{-1}$ , 由此可以计算出东海陆架溶解态铝的存留时间为  $337 \pm 154$  天。这一存留时间与前期仅根据 2001 年 5 月和 2002 年 9 月 PN 断面结果估算的东海溶解态铝的存留时间基本相同 ( $339 \pm 118$  天), 说明计算是准确可靠的。东海溶解态铝的存留时间约为 1 年, 比黄海  $73 \pm 81$  天的存留时间略长, 与文献中 Weddell 海 (2-3 年, Moran et al., 1992)、东太平洋表层水 (4 周-4 年, Orians and Bruland, 1986; Maring and Duce, 1987)、印度洋表层水 (2 年, Obata et al., 2004)、阿拉伯海 ( $\leq 3$  年-8.4 年, Upadhyay and Sen Gupta, 1994; Schüßler et al., 2005) 的结果相当, 但显著地低于太平洋深层水 (50-150 年, Orians and Bruland, 1986) 和西北大西洋深层水 (200 年, Moran and Moore, 1991) 的结果。

### 5.3.6 长江输送的陆源物质对东海陆架的影响

长江输送的营养物质对保持东海陆架海区的高生产力有着重要的意义, 许多学者尝试利用各种示踪剂来研究长江输送的陆源物质对东海 (PN 断面) 的影响 (Abe et al., 2003; Ogawa et al., 2003; Zhang et al., 2007b; Wu et al., 2007)。由前面的分析讨论可知, 东海中陆架区表、底层溶解态铝与盐度之间存在明显的负相关关系, 且浮游植物对水体中的溶解态铝含量影响相对较小, 因此可以认为溶解态铝在东海陆架海区基本趋于保守混合, 其分布主要受到各种水团混合的影响, 可以利用溶解态铝的含量作为示踪剂来研究不同水团之间的混合以及长江冲淡水对东海陆架的影响。由 PN 断面 T-S 图可知, 秋季影响东海 PN 断面 (本文为 E1 断面) 的水团主要为长江冲淡水、黑潮次表层水和台湾暖流三个水团。选择三端员各自代表的盐度、溶解态铝含量, 可以构建三端员矩阵求解各水团的混合情况。

2009 年秋季对长江流域的调查显示, 长江主流宜昌段以下溶解态铝的平均含量  $215 \pm 31 \text{ nmol/L}$ , 2001 年 7 月长江口调查零盐度点时溶解态铝的含量为

170 nmol/L, 故溶解态铝含量为 192 nmol/L, 盐度为 0 作为长江端员的代表浓度。虽然应该考虑不同季节、年度长江溶解态铝含量的变化, 但计算结果显示其对最终模式计算的结果影响不大。黑潮次表层水端员的盐度和溶解态铝含量分别为 34.7 和 18 nmol/L, 台湾暖流端员的盐度和溶解态铝含量分别为 33.75 和 48 nmol/L (见表 5-2)。三水团在东海陆架不同区域混合的情况可由以下矩阵方程来求解:

$$\begin{bmatrix} S_m \\ Al_m \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \\ Al_x & Al_y & Al_z \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

其中  $S_m$  和  $Al_m$  分别代表特定站位实际观测到的盐度和溶解态铝的含量;  $S_x$ 、 $S_y$ 、 $S_z$  和  $Al_x$ 、 $Al_y$ 、 $Al_z$  分别代表三个端员各自的盐度和溶解态铝含量 (其中 CDW 为  $x$ , KSSW 为  $y$ , TCWW 为  $z$ );  $x$ 、 $y$ 、 $z$  则代表特定样品中 CDW、KSSW 和 TCWW 各自所占的比例。

由前面讨论的 PN 断面溶解态铝分布的季节及年际变化可知, 在 PN 断面执行的几个航次中, 2002 年秋季航次调查期间长江冲淡水的影响最强, 以此作为秋季代表, 以 2001 年 5 月航次结果为春季代表, 分别计算 PN 断面春、秋季三个水团的混合情况。图 5-10 给出了春、秋季 PN 断面长江冲淡水影响百分数的断面分布图。由图可见, 春、秋季航次 PN 断面长江影响程度的分布规律基本类似, 均在 PN 断面最西侧站位的表层水体中影响最高, 例如 2001 年春季 E4 站表层为 29.1%, 2002 年秋季 P12 站表层为 59.5%, 然后随离岸距离的增加长江的影响迅速下降。在中陆架区域, 长江的影响主要体现在 30 米以浅水层, 而陆架中下层水体则主要受到黑潮、台湾暖流入侵的影响。对比春、秋季长江输送的陆源物质在 PN 断面的影响可知, 春季由于长江仍处于枯水期, 其影响在距河口 100 km 处的影响明显小于秋季, 但其在陆架海区表层水体中的影响距离相较于秋季航次要远得多, 这主要是由于春、秋季黑潮水入侵陆架的强度差异造成的。

由图 5-10 可知, 长江输送的陆源物质主要集中在距河口 150 km 范围以内, 至距离河口 300 公里处下降至~2-5%, 长江冲淡水影响的距离由于受长江径流量的年际变化和黑潮入侵陆架的季节差异的综合影响而略有不同。Wu 等 (2003) 用碳同位素作为长江输送陆架源物质的示踪剂研究得到的结果显示, 秋季在 PN

断面距河口 100 公里范围以内长江的影响可达 70-80%，与本文的结果相吻合。

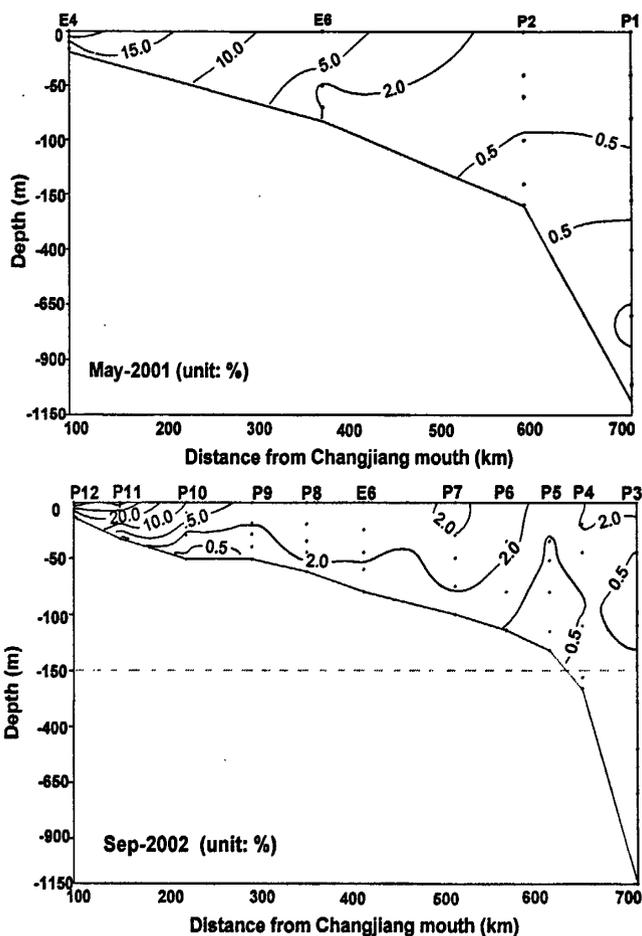


图 5-9 春、秋季长江冲淡水对 PN 断面的影响程度

### 5.3.7 黄、东海溶解态铝的含量与其它大洋的对比

表 5-4 给出了黄、东海溶解态铝含量与其它大洋的对比。黄海的含量范围和平均含量由 2007 年春季、2009 年冬季和春季三个航次计算得出，其中 2007 年航次开始阶段由于受到特大沙尘暴的影响，含量 ( $58 \pm 46$ ) 显著高于其它两个航次的平均结果 ( $31 \pm 14 \text{ nmol/L}$ )。东海溶解态铝的含量主要基于 PN 断面春季、秋季、冬季六个航次计算得出，东海陆架海区由于受到长江及浙闽沿岸径流输送的影响，在沿岸区域含量较高，但高含量的沿岸水由于受到台湾暖流及黑潮表层、次表层水入侵的影响，其影响范围仅在距河口 200 公里范围以内，而广阔的陆架海区由于缺乏陆源物质输送含量较低。

表 5-4 黄、东海溶解态铝含量与世界其它大洋的对比 (括号内为平均值)

海区	溶解 Al (nmol L <sup>-1</sup> )	参考文献
黄海	5-306 (40±46)	本文
东海 (PN 断面)	3-151 (40±34)	本文
地中海	50-140	Mackenzie et al., 1978; Chou and Wollast, 1997
太平洋 (中部)	0.1~5	Orians and Bruland, 1986
太平洋 (加拿大沿岸)	5-20	Kramer et al., 2004
大西洋 (西北部)	2.1~42	Hydes, 1983; Measures et al., 1984; Measures and Edmond, 1988; Yeats et al., 1992
大西洋 (东岸)	<10~80	Van Der Loeff et al., 1997
北冰洋	0.4~26	Moore, 1981; Measures, 1999; Middag et al., 2009
南海	2.4-33.7	Obata et al., 2004 (0.04μm filter, true dissolved phase)
南印度洋	5.4-11.6	
南极威德尔海	1~4.9	Van Bennekom et al., 1991; Moran et al., 1992
南大洋	0.12-0.29	Planquette et al., 2009

对比黄、东海溶解态铝的含量范围及平均含量可以发现, 二者的平均含量没有显著性的差异, 但季节性分布特征明显不同。本文讨论的黄海结果主要基于对南黄海的调查得来, 海区缺乏大河流域的直接汇入。通过对各种来源通量的计算结果表明, 溶解态铝主要来源于沙尘气溶胶在海洋表层的溶解, 但这种输送的季节性、偶发性很强。因此, 黄海溶解态铝的含量在不同季节、不同年际调查得到的结果差异较大。而东海每年接受大量陆地径流 (如长江、钱塘江、椒江、闽江等), 其沿岸区域溶解态铝的含量较高且相对稳定, 溶解态铝在 PN 断面的分布规律基本相似, 年际差异相对较小:

黄、东海作为我国的陆架边缘海, 其溶解态铝的含量与地中海相近, 但显著高于大洋海区。东海冲绳海槽海区溶解态铝的含量约为 3-20 nmol/L, 与文献中报道的太平洋东部加拿大沿岸区域含量比较接近, 说明本文得到的结果是可信的。大洋中溶解态铝的含量一般沿岸海区高于大洋中央海区, 而受到沙尘输送影响明显的大西洋东岸则明显高于其它沿岸地区。由此可见, 大洋中溶解态铝的含量与陆源物质 (河流、大气) 输送的强度有关, 其含量可以作为水同来源水团混合的有效示踪元素。

## 5.4 小结

对东海中陆架 2006 年秋季和 2007 年冬季航次溶解态铝的分布特征及影响因素进行了讨论, 得到的主要结论如下:

(1) 东海中陆架溶解态铝的分布受长江及浙闽沿岸径流、台湾暖流、黑潮水的共同影响, 基本呈现出沿岸区域含量较高, 随离岸距离增加含量逐渐降低的平面分布特征。黑潮自台湾东北部入侵陆架时携带台湾的陆源物质进入东海, 使得秋季航次中东海陆架东南海域及台湾海峡以北断面溶解态铝含量较高。季节变化特征上, 东海中陆架溶解态铝的含量秋季高于冬季, 主要是由于长江径流量的季节性变化引起的。垂直分布上, 除近岸区域表、底层混合比较均匀以外, 中陆架及冲绳海槽区域由于受到黑潮水入侵的影响, 均表现为表层高于底层。

(2) 东海陆架溶解态铝与盐度之间存在较好的负相关关系, 而与硅酸盐的含量变化无关, 表明东海陆架海域溶解态铝的行为基本上是保守的。东海陆架(以 PN 断面为代表)溶解态铝的分布和季节性变化主要受到长江冲淡水、台湾暖流和黑潮三个水团混合的影响。结合本文及前期对 PN 断面的调查结果发现, PN 断面溶解态铝的平均含量秋季高于春季, 但各秋季航次之间含量差异较大, 主要是由于年间长江径流量和黑潮入侵陆架的程度不同造成的。

(3) 计算了东海陆架河流输送、大气干湿沉降、黑潮表层水和次表层水、台湾暖流等输入源的输送通量以及通过陆架混合水及沉积物-水界面的输出通量。结果表明, 黑潮和台湾暖流的入侵对东海溶解态铝的分布影响非常显著, 而河流输送通量与大气干、湿沉降通量相当。结合东海陆架溶解态铝的贮库量、东海的表面积及平均水深, 得到东海中陆架溶解态铝的存留时间为  $337 \pm 154$  天。

(4) 根据 PN 断面 T-S 图对水团的分析结果, 以溶解态铝的含量和盐度为参数分别计算 PN 断面春、秋季长江冲淡水、黑潮次表层水和台湾暖流的混合情况, 估算春、秋季长江冲淡水在陆架的影响程度。结果表明, 长江冲淡水对陆架的影响程度秋季强于春季。长江冲淡水的影响主要集中在距河口 150 km 范围内, 至距河口 300 km 的表层水体其影响降为约 2-5%。春季航次则由于黑潮入侵陆架的强度弱于秋季, 其对 PN 断面的影响范围大于秋季。

## 6. 浮游植物对铝的清除机制及其在沉积物中的记录

### 6.1 前言

微量元素及其同位素在海洋生物地球化学研究中起着非常重要的作用, 深入认识其在海洋中的内部循环及对古海洋环境演变的示踪成为国际热点研究领域。Al 作为陆源物质向海洋输送的有效示踪性因子, 其海洋生物地球化学循环引起人们的广泛关注 (Orlans and Bruland, 1986; Measures and Edmond, 1988; van Bennekom et al., 1991; Measures, 1999; Measures and Vink, 1999; Vink and Measures, 2001; Kramer et al., 2004; Obata et al., 2004)。目前关于浮游植物对水体中溶解态铝清除的作用机制尚不清楚, 现有的认识来自于与营养盐分布剖面的耦合研究 (Mackenzie et al., 1978; Stoffyn, 1979; Hydes et al., 1988; Measures and Edmond, 1988; Moran and Moore, 1988a, b; Moran et al., 1992; Chou and Wollast, 1997; Gehlen et al., 2002), 缺乏直接的证据, 无法真正揭示水体中溶解态铝含量与浮游植物生物量之间的负相关关系是由于浮游植物吸收造成的, 还是仅由于生源颗粒物表面吸附引起的。近期研究结果发现, 在赤道太平洋、印度洋等受陆源物质输送影响较小, 沉降颗粒主要以生源颗粒物为主的海区, 沉积物中出现明显的“过剩铝”信号, 说明生源颗粒物是水体中溶解态铝清除的重要载体, 可以利用沉积物中的 Al/Ti 比值反演古生产力 (Murray et al., 1993; Murray and Leinen, 1996; Banakar et al., 1997)。

通过第四章、第五章对黄、东海铝的生物地球化学循环的讨论可知, 黄海春季水华期间, 溶解态铝的垂直分布剖面与硅酸盐类似, 且随着水华的发生、发展过程海域表层溶解态铝的含量明显降低, 而悬浮颗粒物样品中 HAc-Al 提取态铝含量较非水华期明显升高。东海秋、冬季观测过程中由于浮游植物生物量较低, 未发现上述关系, 但前期在长江口邻近海域的观测中同样发现, 赤潮爆发后海域溶解态 Al 的浓度有较大幅度的下降 (任景玲等, 2003)。这些结果说明浮游植物水华对溶解态铝的分布起着重要的调控作用。Tovar-Sanchez 等 (2003) 提出的微量元素淋洗试剂 (trace metal clean reagent, 柠檬酸盐-草酸盐-EDTA 试剂, 简称草酸盐淋洗试剂) 技术的发展为研究浮游植物对水体中溶解态铝的清除机制提

供了有效的手段, 可用于深入研究溶解态 Al 的内部循环机制, 完善对其海洋生物地球化学循环的认识。

本章主要讨论 2009 年 3-4 月黄海水华航次中进行的现场铝和沙尘添加培养实验、部分航次采集浮游植物细胞内结合态和细胞外吸附态铝的含量以及黄、东海部分典型站位沉积物中 Al/Ti 比值及“过剩铝”含量的结果, 拟回答的问题主要有: 1) 浮游植物水华过程中水体中溶解态铝含量的变化情况; 2) 不同现场采集的浮游植物样品中细胞内结合态和细胞外吸附态铝含量的比例及变化规律; 3) 我国陆架边缘海海区沉积物中“过剩铝”的含量及其分布规律。

## 6.2 样品采集

### 6.2.1 2009 年春季黄海现场培养实验

2009 年 3-4 月黄海水华航次中在 B26 站 (36.081°N, 120.246°E, 3 月 26 日) 采表层海水, 经 200  $\mu\text{m}$  筛绢滤除浮游动物后分装入不同 19 L 聚碳酸酯桶中进行现场培养实验, 共分 3 组进行, 分别是对照组、NPSi 加富组和 NPSiAl 加富组, 各组加标情况如表 6-1 所示。为防止加富的铝在海水中形成氢氧化铝絮凝沉降, 按 1: 2 比例加入 EDTA。将培养用聚碳酸酯桶置于后甲板大水箱中, 在现场海水浴条件下培养 20 天, 每天摇瓶 3~4 次, 以减少浮游植物沉降及保证其呼吸。每隔 1-2 天定时取样, 培养液用塑料注射器和换膜式在线过滤器 (0.45  $\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜) 过滤, 营养盐样品滴加饱和  $\text{HgCl}_2$  常温避光保存, 痕量样品置于冰箱冷冻保存。叶绿素样品用 0.45  $\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜过滤, 过滤时加入饱和碳酸镁溶液防止镁离子流失和 pH 的改变, 膜样冷冻保存。

表 6-1 现场培养实验各组添加元素和浓度 (单位:  $\mu\text{mol/L}$ )

组号	$\text{NaNO}_3$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Al	EDTA
对照组	0	0	0	0	0
NPSi 加富组	32	2	32	0	0
NPSiAl 加富组	32	2	32	0.5	1

### 6.2.2 黄、东海浮游植物样品的采集

2007-2009 年间利用参加的航次现场采集春季水华期间黄、东海的浮游植物样品, 采样方法及浮游植物富集、过滤、草酸盐淋洗及膜样的消化、测定方法详见第二章, 此不赘述。样品的采集站位如图 6-1 所示。

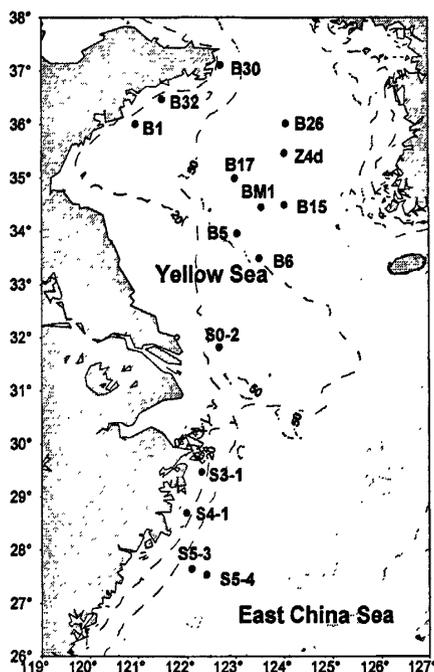


图 6-1 黄、东海浮游植物样品采集站位图

### 6.2.3 黄、东海沉积物柱状样品的采集

2002 年秋季利用“东方红 2 号”科学调查船在黄、东海采集重力管和沉积物多管样品, 采集站位及样品相关信息如表 6-2 所示。其中 E2 站位于南黄海中部; E5 站位于浙闽沿岸; A13 站、E6 站和 P3 站位于 PN 断面, 采样站位分别为长江口、东海陆架中部和陆坡区域。由于重力管样品的表层部分在采样过程中易受到扰动, 由相同站位采得的沉积物多管样品补齐。沉积物柱状样在现场进行切割, 表层两厘米内, 每 0.5 cm 为一层, 其余部分每一厘米为一层。盛装于双层洁净的聚乙烯袋内, 冷冻带回实验室。在实验室用冷冻真空干燥机将沉积物真空干燥后, 用玛瑙研钵研细, 过 200 目筛, 置于干燥器待测。

表 6-2 黄、东海沉积物样品采集站位

站位	经纬度	水深 (m)	样品	长度 (cm)
E2	34.4987°N, 123.1002°E	78.9	重力管	150
A13	31.6020°N, 122.4129°E	22.8	多管	18
E5	29.0003°N, 122.6341°E	61.7	重力管	90
E6	29.6354°N, 125.0035°E	87	多管	20
P4	28.5897°N, 126.8515°E	235	重力管	240

### 6.3 浮游植物水华对铝的清除机制初探

#### 6.3.1 现场和实验室培养实验结果

图 6-2 给出了 2009 年黄海春季水华航次 B26 站进行的对照组、营养盐加富组和营养盐铝加富组培养实验的结果。由第四章对 2009 年春季航次大面调查的分析讨论可知, 大面调查期间黄海海域有明显的大风、降温天气过程, 整体气温偏低。因此, 培养前四天三个培养组中叶绿素含量均较低, 至第 4 天开始叶绿素含量开始迅速升高, 到第 7-12 天左右叶绿素含量达到最高且趋于平稳 ( $64.9-70.2 \mu\text{g/L}$ ), 之后叶绿素的含量开始下降, 直至培养结束。三个培养组的营养盐含量均自第 4 天开始快速下降, 至第 8 天左右培养体系中的硝酸盐和磷酸盐的含量降至  $0.1 \mu\text{mol/L}$  以下, 营养盐的匮乏造成了浮游植物自指数生长期缓慢进入消亡期。

对照组和 NPSi 加富组培养过程中溶解态铝含量的变化趋势基本相似, 即溶解态铝含量自培养实验开始就缓慢下降, 当浮游植物在培养第 7 天进入指数生长期时含量降至最低, 而后基本保持不变。其中 NPSi 加富组由于营养盐的加富使浮游植物生长相对较为旺盛, 其中溶解态铝的含量显著低于对照组海水, 说明浮游植物可以有效地将溶解态铝自水体中清除。

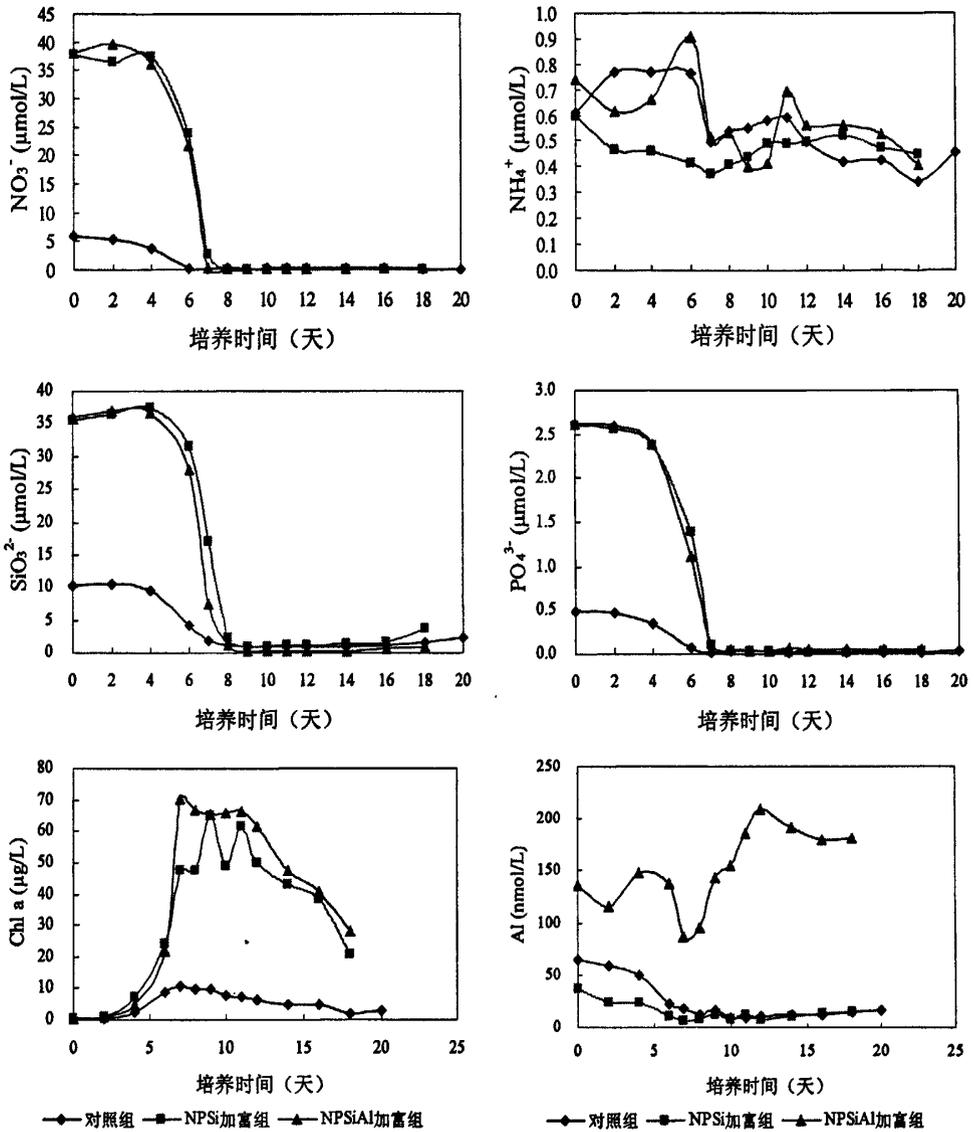


图 6-2 黄海春季现场培养过程中营养盐、叶绿素及溶解态铝含量的变化

在 NPSiAl 加富组中，添加溶解态 Al 的含量为 500 nmol/L，EDTA 的含量为 1  $\mu\text{mol/L}$ ，加入 EDTA 的目的是为了保证加入的溶解态铝能以溶解态的形式存在于海水中，但添加后零时刻实测的溶解态铝含量只有 121 nmol/L。前期实验室培养实验已经证明，在 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后的海水中添加相同浓度的 Al 和 EDTA 以后，实测的溶解态铝含量与添加的铝含量基本相同，且在培养的时间范围以内基本保持不变，这些结果说明培养用的聚碳酸酯容器对海水中的溶解态铝的吸附可以忽略。因此，造成现场培养实验初期实测的溶解态铝含量低于添加的浓度的原因可能是由于培养用的现场海水只用孔径 200  $\mu\text{m}$  的筛绢滤除浮游动物，海水

中仍含有大量的藻类和颗粒物,添加的铝可能吸附在颗粒物或藻细胞表面而被清除出水体。为验证上述假设,返回实验室后采集青岛沿岸海水,用  $200\ \mu\text{m}$  的筛绢滤除浮游动物,而后用高压灭菌器灭菌(消除其中的浮游植物),然后加入 Al ( $500\ \text{nmol/L}$ ) 和 EDTA ( $1\ \mu\text{mol/L}$ ), 取样分析海水中溶解态铝含量的变化。结果发现,零时刻海水中溶解态铝的含量也明显低于添加的铝的量,而后基本保持不变,说明上述假设成立。NPSiAl 加富组培养过程中溶解态铝的含量在前 6 天基本不变,至第 7-8 天浮游植物指数生长期时迅速降低至  $\sim 85\ \text{nmol/L}$ ,而后开始缓慢升高,至第 12 天以后开始略有下降。

实验室培养是现场培养的辅助手段,可以减小现场多种不确定性因素(例如悬浮颗粒物)对问题认识的影响。实验室培养共分 3 组,分别为对照组,  $300\ \text{nmol/L}$  Al 加富组,  $600\ \text{nmol/L}$  Al 加富组,即在  $f/2$  培养液中添加铝使其含量为 0、300、 $600\ \text{nmol/L}$ 。培养用的瓶子为 2 L Nalgene 聚碳酸脂(PC)瓶,每次使用前均置于高压蒸汽灭菌器中灭菌。开始培养时,在 PC 瓶中先加 900mL 过滤灭菌海水,然后加入 100 mL 中肋骨条藻藻液,每组分别培养 3 个平行样。培养实验在光照培养箱中进行,温度设定在  $20^\circ\text{C}$ ,明暗周期为 12h: 12h,培养体系每天摇动 2-3 次。每隔 1-3 天取样,采用显微镜计数法测定藻密度,用针头式过滤器过滤培养液分析溶液中铝含量的变化。图 6-3 给出了实验室培养实验中藻密度和溶解态铝含量的变化图。

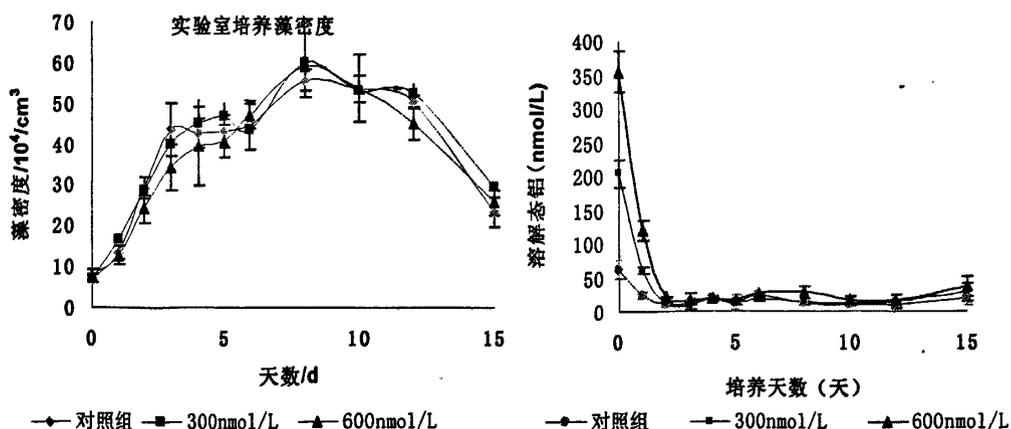


图 6-3 不同添加铝含量对中肋骨条藻生长的影响

实验室培养实验中零时刻溶解态铝的浓度分别约为 50、200、350 nmol/L，与初始添加的 0、300、600 nmol/L 含量差异很大，而实验室培养的海水已经过滤除去颗粒物，因此溶解态铝含量的下降主要是由于添加的溶解态铝在藻细胞表面的吸附引起的。三个培养组中溶解态铝含量的变化规律比较相似，即在培养前 3 天溶解态铝的含量迅速下降至 5-15 nmol/L，而后含量基本保持不变。

表 6-3 各培养组浮游植物种类数、优势种和比生长率

地点	培养组	种类数	比生长率 (d <sup>-1</sup> )	细胞丰度 (cells/L)
现场培养	对照组	14*	0.46	6.2×10 <sup>4</sup>
	NPSi 加富组	10*	0.68	3.0×10 <sup>7</sup>
	NPSiAl 加富组	11*	0.68	2.5×10 <sup>7</sup>
实验室培养	对照组	1	0.62	5.6×10 <sup>8</sup>
	300 nmol/L Al 加富组	1	0.58	6.0×10 <sup>8</sup>
	600 nmol/L Al 加富组	1	0.38	5.1×10 <sup>8</sup>

\*: 浮游植物种类鉴定由国家海洋局第一海洋研究所李艳完成，谨致谢忱！

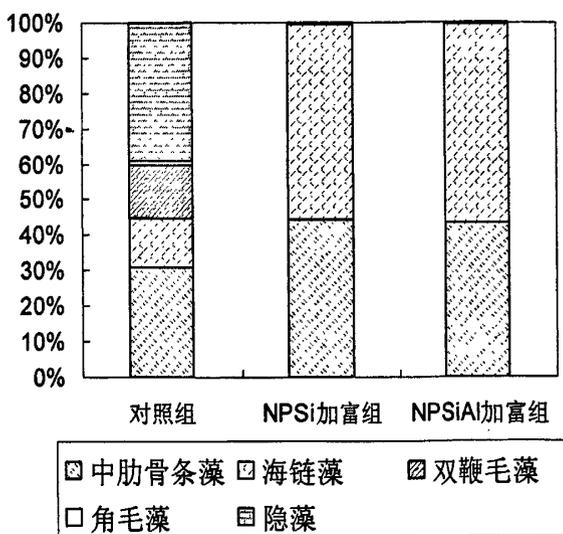


图 6-4 春季黄海现场培养实验各培养组浮游植物组成 (注: 对照组样品取自培养零时刻, NPSi 加富组和 NPSiAl 加富组样品取自培养第 9 天)

表 6-3 给出了 2009 年黄海春季现场培养实验(对照组、NPSi 加富组和 NPSiAl 加富组)和中肋骨条藻的实验室培养实验(对照组、300 nmol/L Al 加富组和 600 nmol/L Al 加富组)中浮游植物种类数、细胞丰度数据和指数生长期的比生长率。其中现场培养实验对照组镜检样品取自培养的初始时刻,而另外两组镜检样品则取自培养第 9 天,分别对应着培养前、后浮游植物优势种的变化情况。2009 年黄海现场添加培养实验过程中浮游植物优势种的变化情况则由图 6-4 所示。由表 6-3 及图 6-4 可见,黄海现场培养实验选取的 B26 站海水初始细胞丰度较低,浮游植物优势种主要由隐藻、中肋骨条藻、双鞭毛藻、海链藻和角毛藻组成,细胞丰度依次降低。培养 9 天以后,浮游植物种类组成和优势种均发生了明显变化,两个加富组的浮游植物优势种均由原来的 5 种变为海链藻和中肋骨条藻 2 种,其细胞丰度各约占 50% (图 6-4)。

对比对照组和铝加富组浮游植物指数生长期的比生长率结果可以发现,现场培养实验中添加 NPSi 和 NPSiAl 后,两个加富组浮游植物指数生长期的比生长率均由对照组的  $0.46 \text{ d}^{-1}$  提高到  $0.68 \text{ d}^{-1}$ ,约为对照组比生长率的 1.5 倍。在营养加富相同的情况下,铝的添加对浮游植物的生长没有明显的刺激或抑制作用。而实验室对中肋骨条藻的单种培养实验结果则与现场培养实验结果不同,300 nmol/L Al 加富组和 600 nmol/L Al 加富组分别使中肋骨条藻的比生长率降低了 6%和 40%,但由图 6-3 可以看出到培养第 8 天达到最大指数生长期时,两个加富组最终的叶绿素含量基本相同。由实验室培养结果表明,铝加富会使培养初期浮游植物生长的比生长率减慢,但不会对其生长产生抑制。

由于现场和实验室培养实验中浮游植物的优势种差异不大(如前讨论),因此造成两个培养体系中铝加富对浮游植物比生长率的影响不同可能是由于实际添加铝量的不同造成的。现场培养用的海水仅滤除浮游动物,海水中富含粘土矿物颗粒、藻类细胞和有机物质,这些物质的存在均对水体中溶解态铝的含量及其形态分布产生影响。而实验室培养用的海水用  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜滤除所有颗粒态物质,并在高压灭菌器中来菌,消除了水体中存在的大量有机质,可能对其中铝的形态分布产生影响的因素仅为添加的藻类细胞。现场培养零时刻点对溶解态铝含量的分析结果显示,培养液中实际溶解态铝的含量约为 120 nmol/L,而实验室单种培养 300 nmol/L Al 加富组和 600 nmol/L Al 加富组零时刻实测的溶解态铝含量分别

为 200 nmol/L 和 350 nmol/L, 约是现场培养实验实际添加铝量的 2-3 倍。现场培养和实验室培养海水介质的差异可能是造成这种现象的主要原因。由于铝在海水中易水解形成氢氧化铝胶体, 这种胶体物质若覆盖在藻类细胞的表面则会延缓浮游植物的生长, 通过对不同加富组培养的比生长率变化的分析可知, 对浮游植物生长产生影响的溶解态铝阈值约为 200 nmol/L。当海水中溶解态铝的含量小于此阈值时, 海水的溶解态铝对浮游植物的生长不会产生抑制作用。现场调查与培养实验结果均显示, 浮游植物的生长会有效的清除水体中的溶解态铝, 但从目前的结果尚无法分析其清除机制。

### 6.3.2 浮游植物细胞内 Al 的含量及存在形态

2007-2009 年间在黄、东海利用 20  $\mu\text{m}$  浮游植物网采集了春季水华期间浮游植物样品, 利用草酸盐淋洗试剂对获得的样品进行淋洗以区分细胞内结合态铝和细胞外吸附态铝。黄、东海浮游植物总铝含量 (包括细胞内结合态和细胞外吸附态) 在 4.4-48.6 mg/g 范围内, 平均含量为  $17.1 \pm 12.0$  mg/g; 其中细胞内结合态铝的含量范围为 2.2 -48.0 mg/g, 平均含量为  $12.1 \pm 11.8$  mg/g。

图 6-5 给出了黄、东海浮游植物总铝含量和浮游植物细胞内结合态铝占浮游植物总铝百分比的分布图。由图可见, 黄、东海浮游植物总铝含量分布的规律一般为黄海大于东海, 近岸区域大于陆架区域, 最高含量出现在山东半岛东端荣成湾外侧的 B30 站, 总铝含量高达 48.6 mg/g, 其次为位于胶州湾东侧的 B1 站和黄海进行现场培养的 B26 站。长江口邻近海域由于其特有的水文条件, 水体混浊度高, 浮游植物生物量相对较小, 富集到膜上的浮游植物样品量偏低且膜上含有大量的粘土颗粒, 这些均为后续的淋洗实验及实验分析带来困难, 故长江口邻近海域获得的有效数据较少。长江口及以南邻近海域浮游植物总铝含量在长江口外的 S0-2 站和浙闽沿岸的 S4-1 站相对较高, 其余站位的含量较低。相比于沿岸区域而言, 黄海中部水华区采集的浮游植物样品中总铝含量较低, 例如 2009 年 4 月 Z4d 追踪站期间, 分别在 4 月 9 日、11 日、12 日用 Niskin 采水器采集叶绿素最大层水样, 将其中的浮游植物富集后测得总铝含量对应为 8.2 mg/g、4.8 mg/g、4.4 mg/g, 较黄、东海沿岸区域采集浮游样品中的总铝含量低, 且伴随着水华过程的发展浮游植物总铝的含量在逐渐下降。

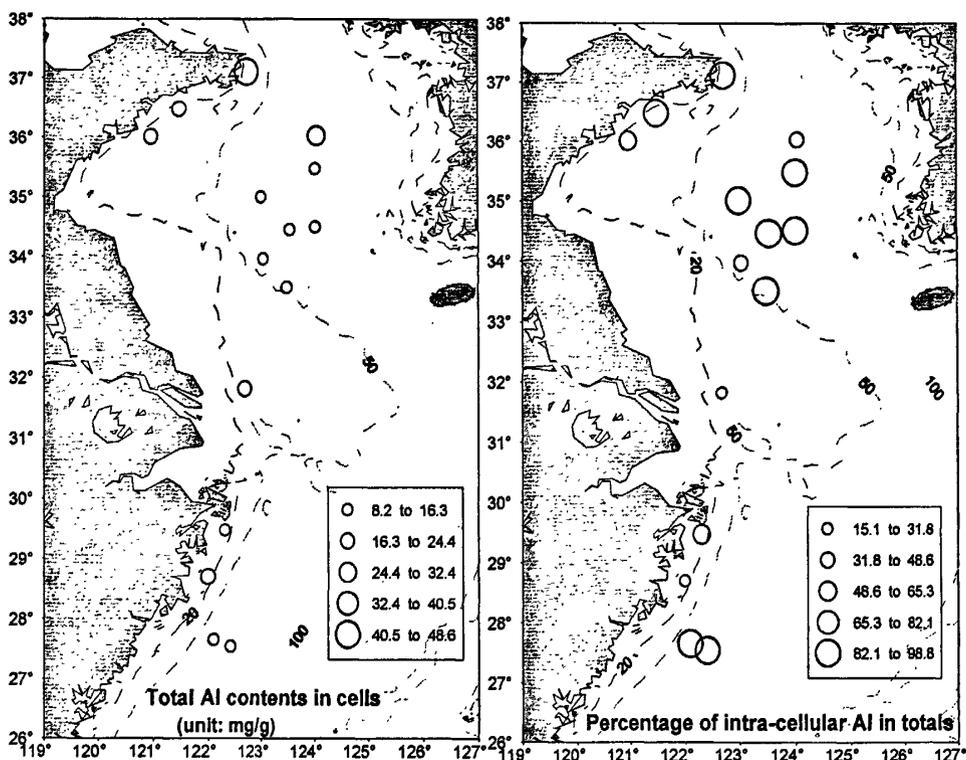


图 6-5 黄、东海浮游植物总铝含量和细胞内结合态占总量百分比的分布

浮游植物总铝含量的这种分布规律与溶解态铝和叶绿素的平面分布特征有关,由前面几章的讨论可知,溶解态铝由于受到河流输送的影响在沿岸区域含量较高,随离岸距离的增加含量逐渐降低,受长江冲淡水的影响尤其以长江口邻近海域更为明显。而浮游植物生物量的分布则与之相反,以黄海为例,黄海沿岸区域浮游植物样品为 2009 年大面站期间采集,期间黄海海域整体温度较低,水体中的浮游植物生物量较低 ( $1-2 \mu\text{g/L}$ ),处于水华的初始萌发期,故采得浮游植物样品中总铝含量较高。而黄海中部的浮游植物样品采于 4 月水华发展期,经过初期浮游植物活动的消耗海域溶解态铝的含量低,而浮游植物的生物量却指数升高 (Z4d 追踪站期间叶绿素最大层  $\text{Chl } a > 10 \mu\text{g/L}$ ),综合二者因素使得黄海中部海域浮游植物总铝含量偏低。

黄、东海浮游植物细胞内结合态铝占浮游植物总铝的百分比范围为 15%-99%,平均百分含量为  $73\% \pm 29\%$ 。浮游植物细胞内结合态铝占总铝百分比的分布与浮游植物总铝不同,沿岸区域浮游植物细胞内结合态铝所占比例较中部海区低,这种规律尤以长江口及浙闽沿岸海域显著。长江口外 S0-2 站和浙闽沿岸 S4-1 站细胞结合态铝所占百分比分别为 19%和 15%,而浙闽沿岸 50 米等深线

以外两个站位的百分比则为 86%以上。在黄海,这一百分比在 39%-99%范围内变动,黄海中部海域虽然浮游植物总铝含量偏低,但其中大部分站位>80%的铝以细胞内结合态形式存在。由此可知,黄、东海大部分站位的浮游植物样品中的铝以细胞内结合态形式存在,即浮游植物主动吸收海水中的铝进入细胞内,但具体的作用机制尚不清楚。

造成浮游植物细胞内结合态铝含量差异的原因可能有两点:一是采集地点的影响,例如长江口外采集的浮游植物样品中铝主要以表面吸附态形式存在,长江冲淡水携带大量溶解态铝进入河口,原来淡水中的溶解态铝在河海混合过程中易絮凝清除 (Ren et al., 2006) 并吸附在浮游植物细胞表面,这一点也可以由现场和实验室培养结果加以验证。除采样地点差异以外,浮游植物优势种的不同也是主要原因。黄海中部水华追踪航次期间采得的浮游植物样品细胞内结合态 Al 所占的百分比平均为 80%左右,而在长江口邻近海域 S0-2 站和 S4-1 站采得的浮游植物样品中, Al 主要是吸附在藻类细胞外壁而被清除出水体。通过查询浮游植物种类鉴定结果可知,黄海中部水华航次采集的浮游植物优势种基本为硅藻类——中肋骨条藻,其浮游植物细胞内铝的含量占总铝含量所占的比例较高(藻类鉴定结果为中科院海洋所孙军提供,未发表数据)。长江口邻近海域浮游植物优势种以硅藻、甲藻、蓝藻为主,图 6-6 给出了浙闽沿岸海域浮游植物总量、硅藻及蓝藻细胞丰度的分布图(丁昌玲等, 2009)。由图可见,浙闽沿岸海域浮游植物丰度在调查海区的北部偏西较高,其次为西南部近岸海域和调查海域东部。细胞丰度以硅藻为优势,浮游植物的平面分布由硅藻和甲藻所刻画,硅藻主要分布在长江口和甌江口外海域,而甲藻则主要分布在调查区中部偏北海域和东部外海海域。S0-2 站和 S4-1 站采得的浮游植物样品优势种均为甲藻,其表面吸附态的含量相对较高。

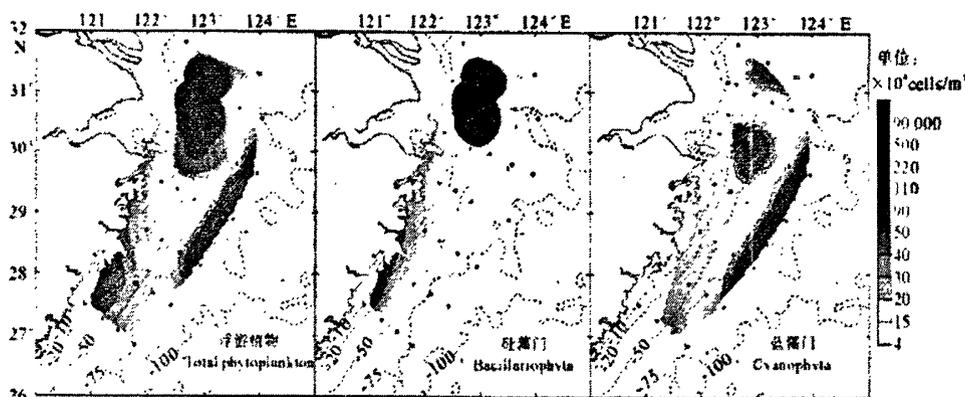


图 6-6 2007 年 5 月东海浙闽产卵场浮游植物丰度分布图 (丁昌玲等, 2009)

对 2009 年黄海水华航次现场培养实验 (NPSiAl 加富组, 优势种为中肋骨条藻) 和实验室单种培养实验 (中肋骨条藻) 得到的浮游植物样品用草酸盐试剂淋洗, 以区分浮游植物细胞内结合态铝和细胞外吸附态铝。结果表明, 现场培养实验 NPSiAl 加富组浮游植物细胞内结合态铝占浮游植物总铝含量的 82.6%, 与现场采集浮游植物样品得到的结果相符合。实验室培养 300 nmol/L 加富组和 600 nmol/L 加富组浮游植物细胞内结合态铝占总铝的百分比分别为 92% 和 64%, 也主要以细胞内结合态形式存在。但当培养水体中的溶解态铝含量过高时, 细胞外吸附态所占的比例开始上升。由现场和实验室培养实验的结果可以证实, 硅藻类浮游植物中的铝主要以细胞内结合态的形式存在。上述结果为浮游植物对水体中溶解态铝的迁移转化研究提供了坚实的实验数据支持, 验证了文献中关于浮游植物主动吸收水体中溶解态铝的假设 (Stoffyn, 1979; Van Bennekom et al., 1991; Gehlen et al., 2002; Koning et al., 2007)。

由上述讨论可知, 不同藻类对水体中溶解态铝的清除机制不同, 硅藻可以吸收水体中的溶解态铝进行硅质外壳的合成, 因此大部分铝以细胞内结合态的形式存在, 而甲藻对水体中溶解态铝的清除则主要通过生源颗粒物表面的吸附作用。

#### 6.4 生源颗粒物清除的铝在沉积物中的记录

##### 6.4.1 黄、东海典型站位沉积物中的“过剩铝”

通常人们认为沉积物中的 Al 主要来源于陆源物质的输送, 生物活动对其影响较小。但 Murray 和 Leinen (1996) 通过研究赤道太平洋沉积物柱状样中 Al/Ti 比值发现, Al/Ti 比值最高可达 45, 是基岩 (PAAS) 的三倍左右 (Al/Ti ~17),

相对于PAAS中Al/Ti比值多的这部分铝称为“过剩铝”(Al<sub>xs</sub>)。后来也有科学家陆续在其它海域发现沉积物和沉积物捕集器样品中存在明显的“过剩铝”，这些结果说明生源颗粒物可以清除水体中的溶解态铝并将之记录在沉积物中，“过剩铝”含量的高低与生源颗粒物的沉降通量有关，Al/Ti比值可以反演古生产力的变化(Murray and Leinen, 1996)。但这些结果均是在远离陆架的开阔大洋得到的，这些海区受陆源输送的影响相对较小，沉积物以生源颗粒物为主。

黄、东海受到长江、黄河等陆源物质输送的影响显著，我国主要河流颗粒物中Al的含量约为5.5%-9.8% (文献综述表1-2, 陈静生等, 2004)。沉积物、颗粒物中高Al%背景为我国陆架边缘海开展相关工作带来巨大的挑战。但由前面对黄、东海铝的生物地球化学讨论可知，春季水华期间浮游植物会对水体中的溶解态铝进行有效的清除，这部分生源结合的铝除了部分在水柱中再生释放回水体以外，必然有部分被记录在沉积物中。基于此假设，对黄、东海典型站位的柱状沉积物进行了Al、Ti总量及不同结合态中Al、Ti含量的提取分析(窦维伟, 2007)。窦维伟(2007)详细讨论了黄、东海采集的重力管和沉积物多管样品中Al、Ti含量及其比值的变化情况，此不赘述。本文仅选取各重力管和多管样品中Al、Ti含量及其比值的平均值加以讨论，旨在沉积物记录的信号中寻找生源颗粒物清除铝的证据。

图6-7给出了不同站位重力管及多管样品中Al、Ti的平均含量。由图可见，以陆源碎屑相为主要来源的Ti的含量在位于长江口的A13站和位于长江口以南的E5站含量较高，位于黄海中部的E2站含量略低，而位于东海中陆架及陆架坡折带的E6站和P4站含量最低。与Ti平均含量的分布不同的是，沉积物中Al的含量在E5站和E2站含量相对较高，而位于长江口的A13站含量次之，E6站和P4站含量最低。由此可见，虽然Al、Ti同样都来源于陆源碎屑相，被人们用作参比元素校正沉积物粒径的影响，但二者在黄、东海不同站位沉积物样品中的含量分布却不同。Ti的含量高低与受陆源输送影响的强弱有关，而Al的含量变化则不同，在黄海中部E2站和浙闽沿岸E5站沉积物中铝的含量甚至高于位于长江口外的A13站。由前面的讨论可知，黄海中部和浙闽沿岸均为高生产力区，可以推断浮游植物活动对沉积物中铝的含量产生了一定的影响。

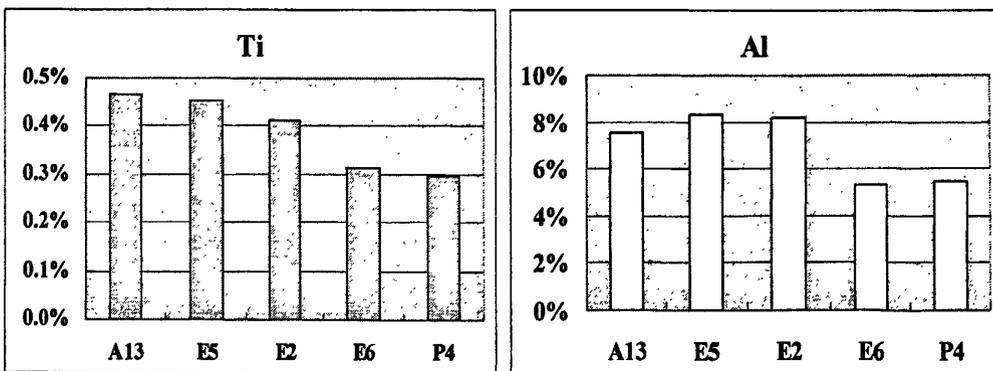


图6-7 黄、东海典型站位柱状沉积物中Al、Ti的平均含量

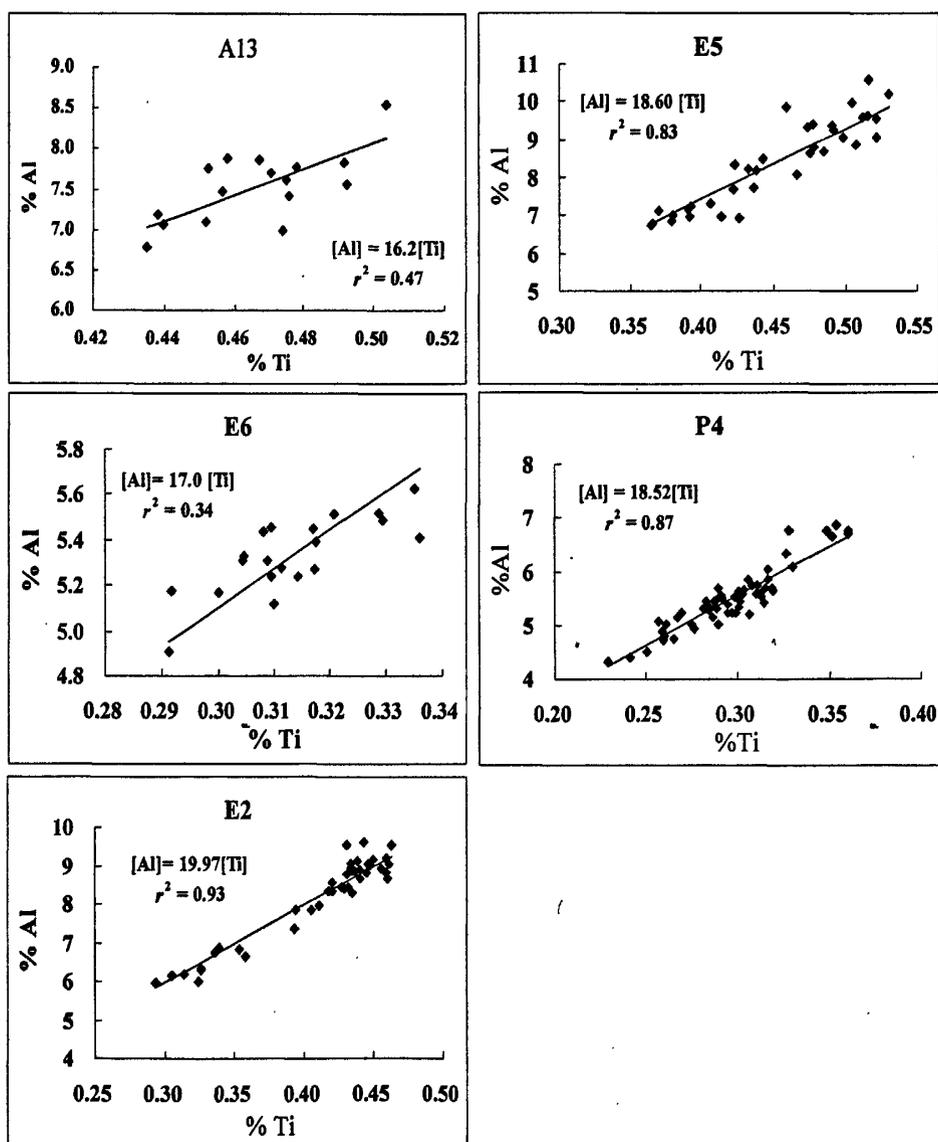


图6-8 黄、东海典型站位沉积物中Al、Ti含量的关系

图6-8给出了黄、东海典型站位沉积物中Al、Ti含量的相关关系，为方便讨论各站位Al/Ti的平均比值，回归方程设定为强制回零。由图可见，除位于长江口的A13站和位于东海陆架中部的E6站两个沉积物多管样品中Al%和Ti%含量的相关关系略差以外 ( $r=0.58-0.68$ )，其它三个站位重力管样品中Al%和Ti%含量均显著相关 ( $r>0.90$ )。这表明在特点站位近百至上千年历史以来，沉积物中Al%、Ti%是同源的，均来自于陆源河流输送的沉积物，其Al%、Ti%的含量反映了主要物源（黄河、长江或二者混合）的离子组成特性。但其含量的分布规律又略有不同（如图6-7），对比不同站位沉积物的Al/Ti比值（回归曲线斜率）可知，Al/Ti比值在黄海冷水团区的E2站最高，E5和P4站次之，比值最低的站位是位于长江口的A13站。

表6-3给出了文献报道的黄河、长江沉积物中Al、Ti含量及比值的范围和平均值，表中同时给出了黄土和我国土壤背景值作为参考。由表可见，黄土和土壤背景值中Al/Ti比值分别为16.3和17.5，而黄河、长江沉积物中的Al/Ti比值平均值均低于17.5。对比黄、东海沉积物样品中Al/Ti比值的平均值与我国土壤背景值、长江和黄河沉积物中的Al/Ti可知，E6站的Al/Ti比值与我国土壤中比值较为接近，而E2站、E5和P4站的Al/Ti比值均不同程度高于土壤及长江、黄河沉积物中的比值，表明有一定程度的“过剩铝”信号存在。

表6-3 黄河、长江、黄土及土壤中Al、Ti含量及其比值（注：括号内为平均值）

	Al%	Ti%	Al/Ti	参考文献
黄河	4.9-9.4 (6.2±1.5)	0.31-0.46 (0.37±0.05)	13.5-20.4 (17.0±2.6)	实验室未发表数据；赵一阳， 鄢明才，1992；张朝生等， 1998a；杨守业，李从先， 1999；范德江等，2002；杨 守业等，2004
长江	5.6-10.6 (7.1±1.5)	0.36-0.70 (0.59±0.12)	9.1-18.7 (13.1±3.4)	
黄土	0.1-9.4 (7.6±2.2)	0.04-0.67 (0.47±0.12)	8.4-23.0 (16.3±3.3)	Ding et al., 2001; Ji et al., 2004
土壤背 景值	6.65	0.38	17.5	魏复盛等，1991

文献中报道的太平洋沉积物中的“过剩铝” ( $Al_{xs}$ ) 计算公式如下：

$$Al_{xs} = Al_{bulk} - \left( Ti_{sample} \times \left( \frac{Al}{Ti} \right)_{PAAS} \right)$$

其中： $Al_{bulk}$ 表示沉积物样品中含Al的总量； $Ti_{sample}$ 表示沉积物样品中含Ti的量； $(Al/Ti)_{PAAS}$ 表示PAAS中Al/Ti比值（~17）。这一计算公式是基于PAAS来讨论沉积物中的 $Al_{xs}$ ，而对于黄、东海典型柱状样品中 $Al_{xs}$ 的估算则选用土壤背景值17.5来进行。需要说明的是，这种计算方法是假定沉积物中的Ti均来自于碎屑矿物相，生源组份对其含量没有影响。

表6-4 黄、东海典型站位沉积物柱状样中“过剩铝”的含量

	A13	E5	E2	E6	P4
Al/Ti	13.9-17.8 (16.2)	16.2-21.5 (18.0)	17.2-20.8 (20.0)	16.1-17.8 (17.0)	17.0-20.6 (18.5)
$Al_{xs}$ (mg/kg)	-	75-18356 (4881±4814)	3483-14404 (9742±2736)	-	195-6921 (2874±1971)
$Al_{xs}/Al$ (%)		0-18.6% (5.4±5.1)%	5.8-15.9% (11.8±2.5)%	-	0.4-11.4% (5.1±3.3)%

（注：括号内为其平均值）

表6-4给出了上述站位沉积物柱状样中“过剩铝”的含量范围及其平均值。由表可见，A13站、E6站沉积物中Al/Ti比值均低于或接近于我国土壤中的比值，未见明显的 $Al_{xs}$ 信号存在，而E5、E2、P4站中Al/Ti比值均不同程度高于我国土壤中的平均比值，计算得到 $Al_{xs}$ 含量在75 mg/kg至14404 mg/kg范围之间，分别占沉积物中Al的总量（ $Al_{xs}/Al_{total}$ ）的5.4%、11.7%、5.1%，其中位于黄海中部的E2站“过剩铝”信号最高，其次为E5站和P4站。

#### 6.4.2 黄、东海沉积物中“过剩铝”含量与生源颗粒物沉降通量的耦合

由第五章对东海各种源、汇项输送通量的计算结果表明，二者并不守恒，输入通量约为输出通量的1.2倍，即约有20%的铝转化为其它形态或最终埋藏在沉积物中，这部分被生源颗粒物吸附清除的铝即为相对于基岩过剩的部分。韦刚建等（2003）对南海北部和南部陆坡区的沉积物重力管样品进行了分析，发现沉积物中均约有近30%的Al不是来自于碎屑矿物相，而是源自海洋中的自生沉积，说明沉积物中存在明显的过剩铝，这部分铝是生物成因沉积物自海水中捕获得来的。

因此,生源颗粒物对铝的生物地球化学循环起着非常重要的作用。

由表6-4中的数据可知,我国陆架边缘海虽然受到陆源物质输送的影响显著,但在特定区域的柱状沉积物中也记录了“过剩铝”的信号,“过剩铝”的信号强弱与所处海区生产力水平和地理位置有关。例如,位于长江口以南海域上升流区的E5站,每年春季浮游植物生物量很高,但由于受到长江输送的大量泥沙沉降的影响,生源部分的信号被大量陆源碎屑所稀释,故“过剩铝”的信号并不高,且柱状样不同层次 $Al_{xs}$ 变化较大。P4站位于东海陆坡区,此区域受到陆源物质输送的影响较小,但此海域浮游植物生物量相对较低,因此沉积物中 $Al_{xs}$ 的含量也较低。而位于黄海中部的E2站,由于其特殊的地理位置,例如每年春季爆发大规模的陆架区水华;春末至秋天形成季节性温跃层(黄海冷水团),水体结构稳定;海区并没有直接受到大河输送的沉积物的扰动等,这些特点决定了黄海中部沉积物记载的信息更适于研究陆架边缘海海区“过剩铝”。研究结果发现,E2站沉积物中 $Al_{xs}$ 的含量在各层之间相对稳定,过剩铝占沉积物中总铝的比值平均为11.8%,这与黄海中部水华区对溶解态铝的调查结果相呼应,证明了浮游植物清除的铝被记录在沉积物之中。

黄海中部海域由于季节性温跃层(黄海冷水团)的屏障作用,周边的河流陆源物质对此区域的影响相对较小,根据柱状沉积物 $^{210}Pb$ 和 $^{137}Cs$ 的剖面测得此区域的沉积物累积速率(Sediment accumulation rate)约为 $0.3 \text{ mm yr}^{-1}$ (Alexander et al., 1991; Lim et al., 2007)。黄海泥质沉积区沉积物密度为 $1.4\text{-}2.0 \text{ g cm}^{-3}$ (Shi et al., 2003),由此可以计算得到黄海中部海域沉积物沉降通量为 $1.4\pm 0.3 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 。张岩松等(2004, 2005)利用沉积物捕集器样品计算得到黄海中部海域夏、秋季温跃层下方颗粒物沉降通量分别为 $(12.65\pm 3.55) \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 和 $4.70 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,比Lim等人(2007)测定的结果高4-9倍。由于捕集器得到的悬浮颗粒物沉降通量无法避免平流输送的贡献(黄海中部平流输送的贡献约为50%,张岩松等,2004),且悬浮颗粒物沉降过程中存在明显的再生过程,所以得到的悬浮颗粒物沉降通量偏大,下面对悬浮颗粒物沉降过程中吸附清除铝的通量计算根据沉积物的沉降通量( $(1.4\pm 0.3) \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )来进行。

窦维伟(2007)对E2站重力管样品部分层次的沉积物进行了五步连续提取

(Tessier et al., 1979), 其中碳酸盐结合态 ( $1 \text{ mol/L NaAc-HAc}$ ,  $\text{pH}=5.0$ 提取) 的含量范围为  $73.4\text{--}189.2 \text{ mg/kg}$ , 平均含量为  $(109.8\pm 39.1) \text{ mg/kg}$ , 这里将碳酸盐结合态铝的含量看作为溶解态铝在颗粒物沉降过程中吸附的部分。结合黄海中部沉积物的沉降通量和沉积物中碳酸盐结合态铝的含量可以得出颗粒物沉降过程中清除的溶解态铝的通量, 计算得到的结果为  $(5.7\pm 0.4) \mu\text{mol Al m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 。由第四章对黄海各种输入源的输送通量计算可知, 黄海溶解态铝的总输入通量为  $25.4\pm 7.1 \mu\text{mol Al m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 。由此可见, 悬浮颗粒物沉降过程中清除的溶解态铝通量约占黄海总输送通量的22%, 其中包含生源颗粒物吸收/吸附的贡献。这一估算的颗粒物沉降过程中清除的溶解态铝量约为以Al/Ti比值计算的“过剩铝”含量的两倍。黄海各种来源的溶解态铝输送通量和沉积物沉降过程中清除的溶解态铝通量估算的准确度取决于水量、气溶胶沉降通量及其在海水的溶解度、各端元浓度、沉积物沉降通量、沉积物密度及沉积物中吸附态铝含量等参数的准确性, 计算过程中存在较大的不确定性, 但计算表明黄海中部海域沉积物中记载了生源颗粒物清除铝的信号。

由黄、东海铝在浮游植物细胞内结合形态的讨论可知, 对于硅藻类水华, 浮游植物会主动吸收海水中的铝以形成其硅质外壳, 这部分生源结合态的铝将被埋藏在沉积物中。对E2沉积物中相同层次样品中 $\text{Al}_{\text{xs}}\%$ 和 $\text{BSi}\%$ 含量的相关分析结果表明, 虽然数据之间存在一定的离散性, 但沉积物中 $\text{Al}_{\text{xs}}\%$ 含量随着 $\text{BSi}\%$ 含量的升高而升高 ( $r=0.46$ ), 这表明黄海中部沉积物中过剩铝的含量与生源颗粒物的沉降通量有关, 需要进一步的分析来加以解读。

## 6.5 小结

对黄海海域 2009 年春季水华航次进行的现场和实验室铝加富培养实验; 2007-2009 年黄、东海现场采集的浮游植物样品细胞内结合态和细胞外吸附态铝的分布特征及影响因素; 以及黄、东海典型站位柱状沉积物中的 Al、Ti 含量、比值及过剩铝含量进行了讨论, 得到的主要结论如下:

(1) 2009 年春季水华航次现场铝加富培养实验和实验室中肋骨条藻的培养实验结果均表明, 浮游植物生长过程中会有效地清除海水中的溶解态铝, 使之含量在浮游植物指数生长期快速降低。Al 的加富会使培养初期浮游植物的比生长

率降低,且随着铝加富浓度的增加影响逐渐加大,当溶解态铝的含量小于 200 nmol/L 时这种影响可以忽略不计。Al 的加富可能会延缓培养初期浮游植物的生长,但在本文的现场和实验培养实验结果均表明,铝加富组培养的叶绿素的含量在指数生长期与营养盐加富组基本相当,表明海水中的溶解态铝对不会影响浮游植物的生长。

(2) 黄、东海浮游植物总铝的含量在 4.4-48.6 mg/g 范围内,其中细胞内结合态铝的含量范围为 2.2-48.0 mg/g,占浮游植物总铝含量的 15-99%。黄、东海浮游植物总铝的含量在沿岸区域较高,随离岸距离的增加含量逐渐下降。而细胞内结合态铝占总铝比值的分布则在黄海中部较高,长江口海域比较低。浮游植物细胞内结合态铝占总铝的比例除受采样地点的影响以外,浮游植物优势种对其影响也比较显著。初步分析结果表明,在硅藻为优势种的海域浮游植物样品中铝主要以细胞内结合态形式存在,而在甲藻为优势种的海域浮游植物样品中铝则以细胞表面吸附态形式存在。对水华追踪站的研究结果表明,黄海中部水华发生初期,浮游植物细胞内铝主要以结合态形式存在,而在水华衰退期表面吸附态含量开始升高。

(3) 对黄、东海典型站位(黄海中部、长江口、浙闽沿岸、东海 PN 断面中部,东海陆坡)重力管及沉积物多管样品中的 Al、Ti 含量及其比值进行了讨论。结果表明,黄海中部 E2 站、浙闽沿岸 E5 站和东海陆坡 P4 站沉积物的 Al/Ti 比值高于黄河、长江沉积物及黄土、土壤背景值中 Al/Ti 比值,表明黄、东海陆架边缘海海区沉积物中同样存在“过剩铝”信号,过剩铝占沉积物总铝的比例分别为 11.8%、5.4%和 5.1%。其中黄海中部沉积物中过剩铝含量高且比较稳定,其含量与同层样品中的生物硅含量正相关,表明沉积物中的过剩铝含量与海洋生源的自生沉积有关。根据黄海中部沉积物沉降通量和对 E2 站柱状沉积物特定层次的形态分析实验结果,初步估算了黄海中部海域沉降颗粒物清除铝的量,与沉积物中记载的“过剩铝”信号基本吻合。

## 7. 结论

本论文对长江流域和黄、东海铝的生物地球化学循环进行了研究,系统地认识了长江流域和黄、东海铝的分布特征、时空变化及其影响因素,为深入了解铝在大河流域和陆架边缘海的生物地球化学行为提供了科学基础。本论文的主要结论如下:

1. 2009年秋季调查期间长江主流溶解态铝的平均含量为  $548 \pm 354$  nmol/L,与三峡截流前相比含量显著降低。除个别支流以外,长江南、北支流溶解态 Al 的含量与相应位置主流采样站点的含量相近,北方支流溶解态铝的含量高于南方支流。三峡截流前、后长江上游溶解态铝的浓度变化不大,而长江下游及主要南方支流的浓度较截流前显著降低。长江流域南、北支流溶解态铝的含量受流域盆地岩石土壤组成、风化特点、气候条件、径流量及人为活动的影响明显。作为世界上最大的水利枢纽工程,三峡大坝的建成合龙使得长江上游流速减缓、坝区前水体存留时间延长、下游含沙量明显降低,这些均对南、北支流铝的分布和迁移转化产生明显的影响。长江流域溶解态铝的含量与其它中国河流相比处于中等水平,我国河流中溶解态铝的含量主要受流域岩石土壤组成、气候条件、径流量和风化特点控制。

2. 黄海海域溶解态铝的分布受黄海沿岸流、朝鲜沿岸流及黄海暖流等水团混合、春季沙尘气溶胶在海洋表层的溶解释放及浮游植物水华等因素的影响。沙尘过境后黄海表层溶解态铝的含量较冬季背景值明显增加,根据沙尘沉降通量、沙尘中铝的含量及平均溶解度估算出的沙尘沉降对黄海表层溶解态铝含量的影响与实测结果较好地吻合。黄海水华过程中溶解态铝表现出营养盐型的垂直剖面,且随着水华的发生、发展黄海中部表层溶解态铝明显自水体中清除。计算了黄海大气沙尘沉降、河流输送、与渤海及东海的交换等输入源的输送通量,结果表明,大气沙尘沉降带来的溶解态铝的输送通量与长江、鸭绿江等河流输送的通量相当。结合黄海溶解态铝的贮库、黄海表面积及平均水深,得到黄海溶解态铝的存留时间为  $87 \pm 9$  天。

3. 东海溶解态铝的分布主要受长江及浙闽沿岸径流、台湾暖流、黑潮等水

团混合的影响,具有明显的季节变化,秋季明显高于冬季。估算了东海陆架河流输送、大气干湿沉降、黑潮表层水和次表层水、台湾暖流等输入源的输送通量以及通过陆架混合水及沉积物-水界面的输出通量。结果表明,黑潮和台湾暖流的入侵对东海溶解态铝的分布影响非常显著,而河流输送通量与大气干、湿沉降通量相当。结合东海陆架溶解态铝的贮库量、东海的面积及平均水深,得到东海中陆架溶解态铝的存留时间为 $337\pm 154$ 天。以溶解态铝含量作为长江陆源输送的示踪因子,分别计算PN断面春、秋季长江冲淡水、黑潮次表层水和台湾暖流的混合情况,结果表明,长江冲淡水的影响主要集中在距河口150 km范围以内,至距河口300 km的表层水体其影响降为约2-5%。

4. 现场和实验室铝加富培养实验结果均表明,浮游植物生长过程中会有效地清除海水中的溶解态铝。利用痕量元素淋洗试剂区分浮游植物样品细胞外吸附态铝和细胞内结合态铝的含量,结果表明,黄、东海浮游植物细胞内结合态铝占总铝含量的比例约为15-99%,这一比例在黄海中部较高,长江口海域比较低。初步分析结果表明,浮游植物优势种对浮游植物中铝的存在形态影响显著,在硅藻为优势种的海域浮游植物样品中铝主要以细胞内结合态形式存在,而在甲藻为优势种的海域浮游植物样品中铝则以细胞表面吸附态形式存在。黄、东海陆架边缘海区沉积物中存在“过剩铝”信号,其中黄海中部沉积物中过剩铝含量高且比较稳定(11.8%),其含量与同层样品中的生物硅含量正相关,表明沉积物中的过剩铝含量与海洋生源的自生沉积有关。

本论文的特色和创新之处在于:

1. 溶解态铝主要来自于流域的岩石风化产物在河流中的溶解,长江流域南、北支流由于其特殊的岩石、土壤组成及气候特点,为研究大河流域溶解态铝对风化特点的响应提供了理想的研究场所。长江作为我国陆架边缘海、乃至西北太平洋重要的陆源物质来源,营养物质的输送通量受到国际上的广泛关注。三峡大坝的建成合龙对流域风化特点及元素的入海通量的影响成为热点研究领域。本文对长江流域溶解态铝的分布进行讨论,并结合长江截流前的数据对比,讨论长江截流对元素风化特点的影响,对于理解三峡工程对长江流域的长远影响具有重要的

科学意义。

2. 黄、东海作为世界重要的陆架边缘海，其痕量元素铝的生物地球化学行为方面的研究较为薄弱。本文系统地研究了黄、东海铝的分布、季节变化及生物地球化学循环的影响因素，认识了沙尘输送、河流径流、水团混合及浮游植物水华对黄、东海溶解态铝分布的影响，计算了黄、东海溶解态铝的存留时间。这些结果将对于全面理解铝的海洋生物地球化学行为提供宝贵的资料。

3. 本文率先利用痕量元素清扫试剂对浮游植物样品进行分级，区分浮游植物细胞内结合态铝和细胞外吸附态铝。利用这一技术对黄、东海的浮游植物样品进行分析，结果证明硅藻类浮游植物可以主动吸收海水中的铝。这一结果对于认识浮游植物对铝的清除机制方面的研究提供了有力的证据。

## 参考文献

1. Abe, K, Ishibi, Y and Watanabe, Y, 2003. Dissolved copper in the Yellow Sea and East China Sea – Cu as a tracer of the Changjiang discharge. *Deep-Sea Res. II*, 50: 327-337.
2. Alberti, G., D'Agostino, G., Palazzo, G., Biesuz, R. and Pesavento, M., 2005. Aluminum speciation in natural water by sorption on a complexing resin. *Journal of Inorganic Biogeochemistry*, 99: 1779-1787.
3. Alexander, C.R., DeMaster, D.J., Nittrouer, C.A., 1991. Sediment accumulation in a modern epicontinental-shelf setting: The Yellow Sea. *Marine Geology*, 98: 51 - 72.
4. Anderson, R.F. and Henderson, G.M., 2004. GEOTRACES gathers speed. *Global Change News Letter*, 60: 10-13.
5. Anderson, M.A. and Morel, F.M.M., 1982. The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by the coastal diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnology and Oceanography*, 27: 789- 813.
6. Andrew, R.B., Achterberg, E.P., Croot, P.L., de Baar, H.J.W., Laan, P., Moffett, J.W., Ussher, S. and Worsfold, P.J., 2006. A community-wide intercomparison exercise for the determination of dissolved iron in seawater. *Marine Chemistry*, 98: 81-99.
7. Aucour, A.M., Tao, F.X., Moreira-Turcq, P., Seyler, P., Sheppard, S. and Benedetti, M.F., 2003. The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimões confluence. *Chemical Geology*, 197: 271-285.
8. Augusto, L., Bonnaud, P. and Ranger, J., 1998. Impact of tree species on forest soil acidification. *Forest Ecological Management*, 105: 67-78.
9. Baker, A.R., Jickells, T.D., Witt, M., and Linge, K.L., 2006. Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 98: 43-58.
10. Baldigo, B.P., Lawrence, G.B., Bode, R.W., Simonin, H.A., Roy, K.M. and Smith, A.J., 2009. Impacts of acidification on macroinvertebrate communities in streams of the western Adirondack Mountains, New York, USA. *Ecological Indicators*, 9: 226-239.
11. Banakar V.W., Parthiban G. and Pattan P., 1997. Chemistry of surface sediment along a north-south transect across the equator in the central Indian Basin: an assessment of biogenic and detrital influences on elemental burial on the seafloor. *Chemical Geology*, 147: 217-232.
12. Behrenfeld, M.J.B., Kolber, Z.S., Aiken, J. and Falkowski, P.J., 1996. Confirmation of iron limitation of phytoplankton photosynthesis in the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 383: 508-511.
13. Benoit, G., Oktay-Marshall, S.D., Cantu, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O. and Santschi, P.H., 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al and Mn between filter-retained particles, colloids and solution in six Texas estuaries. *Marine Chemistry*, 45,

- 307-336.
14. Bentalab, I. and Fontugne, M., 1998. The role of the southern Indian Ocean in the glacial to the interglacial atmospheric CO<sub>2</sub> change organic carbon isotope evidences. *Earth and Planetary Change*, 16/17:25-36.
  15. Berner, R.A., 1991. A model for atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic time. *American Journal of Science* 291, 339 - 376.
  16. Berner, R.A., 1992. Weathering plants and the long term carbon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3225-3231.
  17. Bi, S.P, Du, S.D. and Correll, D.L., 1997. Estimation of Al speciation in surface waters of low ionic strength by a simple computer model. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 68: 479-495.
  18. Bi, S.P., 1995a. A simple model for predicting the pH values of acidic natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 314: 111 -119.
  19. Bi, S.P., 1995b. Investigation of the factors influencing Al speciation in natural water equilibria with the mineral phase gibbsite. *Analyst*, 120: 2033-2039.
  20. Bi, S.P., An, S.Q. and Liu, F., 2001a. A practical application of Driscoll's equation for predicting the acid-neutralizing capacity in acidic natural waters equilibria with the mineral phase gibbsite. *Environment International*, 26: 327-333.
  21. Bi, S.P., An, S.Q., Yang, M. and Chen, T., 2001b. Dynamics of aluminum speciation in forest-well drainage waters from the Rhode River watershed, Maryland. *Environment International*, 26: 377-380.
  22. Bjerknes, V., Fyllingen, I., Holtet, L., Teien, H.C., Rosseland, B.O. and Kroglund, F., 2003. Aluminium in acidic river water causes mortality of farmed Atlantic salmon (*Salmo salar L.*) in Norwegian fjords. *Marine Chemistry*, 83:169-174.
  23. Blum, J.D. The effect of Late Cenozoic Glaciation and tectonic uplift on silicate weathering rates and the marine <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr record. In: *Tectonic Uplift and Climate Change*. New York, London: Plenum Press, 1997, 259-288.
  24. Boruvka, L., Mladkova, L. and Drabek, O., 2005. Factors controlling spatial distribution of soil acidification and Al forms in forest soils. *Journal of Inorganic Biogeochemistry*, 99: 1796-1806.
  25. Boyd, P.W. Watson, A.J., Law, C.S., et al., 2000. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. *Nature*, 407: 695-702.
  26. Boyd, P.W., Law, C.S.; Wong, Y., et al., 2004. The decline and fate of an iron-induced subarctic phytoplankton bloom. *Nature*, 428: 549-553.
  27. Brown, M.T. and Bruland, K.W., 2009. Dissolved and particulate aluminum in the Columbia River and coastal waters of Oregon and Washington: Behavior in near-field and far-field

- plumes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84: 171-185.
28. Bruland, K.W., Rue, E.L., Smith G.J. and DiTullio, G.R., 2005. Iron, macronutrients and diatom blooms in the Peru Upwelling regime: Brown and blue waters of Peru. *Marine Chemistry*, 93: 81-103.
  29. Buesseler, K.O., Andrews, J.E., Pike, S.M. and Charette, M.A., 2004. The Effects of Iron Fertilization on Carbon Sequestration in the Southern Ocean. *Science*, 304(5669): 414-417.
  30. Buesseler, K.O., Bauer, J.E., Chen, R.F., et al., 1996. An intercomparison of cross-flow ultrafiltration technique for the study of trace metal phase speciation in seawater. *Marine Chemistry*, 55: 1-31.
  31. Burns, D.A., Murray, K.R., Bode, R.W. and Passy, S., 2008. Changes in stream chemistry and biology in response to reduced levels of acid deposition during 1987-2003 in the Neversink River Basin, Catskill Mountains. *Ecological Indicators*, 8: 191-203.
  32. Caffery, P.F., Ondov, J.M., Zufall, M.J. and Davidson, C.I., 1998. Determination of size-dependent dry particle deposition velocities with multiple intrinsic. *Environmental Science & Technology* 32(11), 1615-1622.
  33. Cameron, E.M., Hall, G.E.M., Veizer, J. and Krouse, H.R., 1995. Isotopic and elemental hydrogeochemistry of a major river system: Fraser River, British Columbia, Canada, *Chemical Geology*, 122, 149-169.
  34. Campbell, P.G.C., 1995. Interaction between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: Tessier, A. and Turner, D.R. (Eds.) *Metal Speciation and Aquatic Systems*. New York, Wiley. pp. 45-102.
  35. Chai, C., Yu, Z.M., Shen, Z.L., Song, X.X., Cao, X.J. and Yao, Y., 2009. Nutrient characteristics in the Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea before and after impoundment of the Three Gorges Dam. *Science of Total Environment*, 407: 4687-4695.
  36. Chang, S.I. and Reinfelder, J.R., 2000. Bioaccumulation, subcellular distribution and trophic transfer of copper in a marine diatom. *Environmental Science & Technology*, 34 (23): 4931-4935.
  37. Chen, C.C., Gong, G.Q. and Shiah, F.K., 2007. Hypoxia in the East China Sea: One of the largest coastal low-oxygen areas in the world. *Marine Environmental Research*, 64: 399-408.
  38. Chen, C.T.A., Zhai, W.D. and Dai, M.H., 2008a. Riverine input and air-sea CO<sub>2</sub> exchanges near the Changjiang (Yangtze River) Estuary: Status quo and implication on possible future changes in metabolic status. *Continental Shelf Research*, 28: 1476-1482.
  39. Chen, C.T.R., 1996. The Kuroshio intermediate water is the major source of nutrients on the East China Sea continental shelf. *Oceanol. Acta*, 19: 523 - 527.
  40. Chen, C.T.R., 1998. Response to Liu's comments on "The Kuroshio Intermediate Water is the major source of nutrients on the East China Sea continental shelf" by Chen (1996).

- Oceanologica Acta, 21: 713 - 716.
41. Chen, J., Wang, F., Xia, X. and Zhang, L., 2002. Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River). *Chemical Geology*, 187(3 - 4): 231 - 255.
  42. Chen, M. and Wang, W.X., 2001. Bioavailability of natural colloidal Fe to marine plankton: influence of colloidal size and aging. *Limnology and Oceanography*, 46: 1956-1967.
  43. Chen, X.Q., Yan, Y.X., Fu, R.S., Dou, X.P. and Zhang, E.F., 2008b. Sediment transport from the Yangtze River, China, into the sea over the Post-Three Gorges Dam Period: A discussion. *Quaternary International*, 186: 55-64.
  44. Chetelat, B., Liu, C.Q., Zhao, Z.Q., Wang, Q.L., Li, S.L., Li, J., Wang, B.L., 2008. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 4252-4277.
  45. Chou, L. and Wollast, R., 1997. Biogeochemical behavior and mass balance of dissolved aluminum in the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Res. II*, 44, 741-768.
  46. Chung, C.S., Hong, G.H., Kim, S.H., Lim, J.H., Park, J.K. and Yang, D.B., 1998. Shore based observation on wet deposition of inorganic nutrients in the Korean Yellow Sea coast. *The Yellow Sea*, 4: 30-39.
  47. Chung, C.S., Hong, G.H., Kim, S.H., Lim, Y.I. and Lee, J.H., 2002. Determination of the rate of thermocline ventilation in the Yellow Sea using  $^{222}\text{Rn}$ . In: Hong, G.H., Zhang, J. and Chung, C.S. (Eds.) *Impact of interace exchange on the biogeochemical processes of the Yellow and East China Seas*. Bum Shin Press, Seoul 2002, 341-350.
  48. Cronan, C.S. and Grigal, D.F., 1995. Use of Calcium/Aluminum Ratios as Indicators of Stress in Forest Ecosystems. *Journal of Environmental Quality*, 24: 209-226.
  49. Dai, M.H., Benitez-Nelson, C.R., 2001. Colloidal organic carbon and  $^{234}\text{Th}$  in the Gulf of Maine. *Marine Chemistry*, 74: 181-196.
  50. -Dai, M.H., Martin, J.M. and Gustave, G., 1995. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhone delta (France). *Marine Chemistry*, 51: 159-175.
  51. Dai, Z., Du, J., Li, J., Li, W., Chen, J., 2008. Runoff characteristics of the Changjiang River during 2006: effect of extreme drought and the impounding of the Three Gorges Dam. *Geophysical Research Letters* 35, L07406. doi:10.1029/2008GL033456.
  52. de Baar, H.J.W., et al., 1995. Importance of iron for plankton blooms and carbon-dioxide drawdown in the Southern-Ocean. *Nature*, 373 (6513): 412- 415.
  53. DeMaster, D.J., Ragueneau, O. and Nittrouer, C.A., 1996. Preservation efficiencies and accumulation rates for biogenic silica and organic C, N, and P in high-latitude sediments. *Journal of Geophysical Research*, 101(C8): 18501-18515.
  54. Ding, Z.L., Sun, J.M., Yang, S.L. and Liu, T.S., 2001. Geochemistry of the Pliocene red clay

- formation in the Chinese Loess Plateau and implications for its origin, source provenance and paleoclimate change. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(6): 901-913.
55. Dise, N.B., Matzner, E., Armbruster, M. and MacDonald, J., 2001. Aluminium output fluxes from forest ecosystems in Europe: a regional assessment. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1747 - 1756.
  56. Dixit, S. and van Cappellen, P., 2002. Surface chemistry and reactivity of biogenic silica. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 2559-2568.
  57. Dixit, S., van Cappellen P. and van Bennekom, A.J., 2001. Processes controlling solubility of biogenic silica and pore water build-up of silicic acid in marine sediments. *Marine Chemistry*, 73: 333-352.
  58. Driscoll, C.T. and Kimberley, M.P. The chemistry of aluminium in surface waters. In: Sposito, G. (Ed.) *The environmental chemistry of aluminium*. Lewis Publishers; 1996. p363 - 419.
  59. Driscoll, C.T., 1984. A procedure for the fractionation of aqueous aluminium in dilute acidic waters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 16: 267-283.
  60. Driscoll, C.T., Baker, J.P., Bisogni, J.J., and Schofield, C.L., 1980. Effect of aluminum speciation on fish in dilute acidified waters. *Nature*, 284: 161-164.
  61. Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T. et al., 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 5: 193-259.
  62. Dupre, B., Gaillardet, J., Rousseau, D. and Allegre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 60, 1301- 1321.
  63. Dymond J, Collier R, McManus J, Honjo S and Manganini S, 1997. Can the aluminum and titanium contents of ocean sediments be used to determine the paleoproductivity of the oceans? *Paleoceanography*, 12: 586-593.
  64. Elkins, K.M. and Nelson, J., 2002. Spectroscopic approaches to the study of the interaction of aluminum with humic substances. *Coordination Chemistry Review*, 228: 205 - 225.
  65. Exley, C. (Ed.), *Aluminium and Alzheimer's Disease: The Science Describes the Link*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
  66. Eyrolle, F., Benedetti, M.F., Benaim, J.Y. and Fevrier, D., 1996. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon, major elements, and trace elements in small tropical catchments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 60, 3643-3656.
  67. Fu, M.Z., Wang, Z.L., Li, Y., Li, R.X., Sun, P., Wei, X.H., Lin, X.Z. and Guo, J.S., 2009. Phytoplankton biomass size structure and its regulation in the Southern Yellow Sea (China): Seasonal variability. *Continental Shelf Research*, doi:10.1016/j.csr.2009.08.010
  68. Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C.J. and Negrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology*, 142, 141- 173.
  69. Gaillardet, J., Dupre, B.A. and Allegre, C.J., 1995. A global geochemical mass budget applied

- to the Congo Basin Rivers: Erosion rates and continental crust composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3469-3485.
70. Gallinari, M., Ragueneau, O., Corrin, L., DeMaster, D.J., and Treguer, P., 2002. The importance of water column process on the dissolution properties of biogenic silica in deep-sea sediments I. Solubility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 2701-2717.
  71. Gehlen, M., Beck, L., Calas, G., Flank, A. M., Van Bennekom, A. J., and Van Beusekom, J. E. E., 2002. Unraveling the atomic structure of biogenic silica: Evidence of the structural association of Al and Si in diatom frustules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9), 1601-1609.
  72. Gehlen, M., Heinze, C., Maier-Reimer, E., and Measures, C. I., 2003. Coupled Al-Si geochemistry in an ocean general circulation model: A tool for the validation of oceanic dust deposition fields? *Global Biogeochemical Cycles*, 17(1), 1028, doi:10.1029/2001GB001549.
  73. Geider, R.J. and LaRoche, J., 1994. The role of iron in phytoplankton photosynthesis, and the potential for iron-limitation of primary productivity in the sea. *Photosynthesis Research*, 39: 275-301.
  74. Gélabert, A., Pokrovsky, O. S., Schott, J., Boudou, A., Feurtet-Mazel, A., Mielczarski, J., Mielczarski, E., Mesmer-Dudons, N. and Spalla O., 2004. Study of diatoms/aqueous solution interface. I. Acid - base equilibria, surface charge and spectroscopic observation of two freshwater periphytic and two marine planktonic diatoms. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 4039 - 4058.
  75. Gelado-Caballera, M.D., Torres-Padron, M.E., Hernandez-Brito, J.J., et al., 1996. Aluminum distributions in central east Atlantic waters (Canary Islands). *Marine Chemistry*, 51: 359-372.
  76. GEOTRACES Science Plan: An international study of marine biogeochemical cycles of trace elements and isotopes. Draft version, 2005, 87 pp.
  77. Gislason, S.E., Arnorsson, S. and Armannsson, H., 1996. Chemical weathering of basalt in Southwest Iceland: effects of runoff age of rocks and vegetative glacial cover. *American Journal of Science* 296, 837-907.
  78. Gong, G. C., Wen, Y. H., Wang, B. W. and Liu, G. J., 2003. Seasonal variation of chlorophyll a concentration, primary production and environmental conditions in the subtropical East China Sea. *Deep Sea Res., Part II*, 50, 1219-1236.
  79. Gong, G., Chang, J., Chiang, K., Hsiung, T., Hung, C., Duan, S. and Codispoti, L.A., 2006. Reduction of primary production and changing of nutrient ratio in the East China Sea: effect of the Three Gorges Dam? *Geophysical Research Letters* 33, L07610. doi:10.1029/2006GL025800.
  80. Greenamoyer, J.M. and Moran, S.B., 1997. Investigation of Cd, Cu, Ni and Th in the colloidal size range in the Gulf of Maine. *Marine Chemistry*, 57: 217-226.

81. Guibaud, G. and Gauthier, C., 2005. Aluminum speciation in the Vienne river on its upstream catchment (Limousin region, France). *Journal of Inorganic Biogeochemistry*, 99: 1817-1821.
82. Guo, L.D, Wen, L.S, Tang, D. and Santschi, P.H., 2000b. Re-examination of cross-flow ultrafiltration for sampling aquatic colloids: evidence from molecular probes. *Marine Chemistry*, 69: 75-90.
83. Guo, L.D., Coleman, C.H. and Santschi, P.H., 1994. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon in the Gulf of Mexico. *Marine Chemistry*, 45: 105-119.
84. Guo, L.D., Santschi, P.H. and Warnken, K.W., 1995. Dynamics of dissolved organic carbon in oceanic environments. *Limnology and Oceanography*, 40: 1392-1403.
85. Guo, L.D., Santschi, P.H. and Warnken, K.W., 2000a. Trace metal composition of colloidal organic material in marine environments. *Marine Chemistry*, 70: 257-275.
86. Guo, L.D, Santschi, P.H., 1997. Composition and cycling of colloids in marine environments. *Geophysical Research Letter*, 35: 17 - 40.
87. Gustafson, O. and Gschwend, P.M., 1997. Aquatic colloids: concepts, definitions and current challenges. *Limnology and Oceanography*, 42: 519-528.
88. Hall, I.R., Hydes, D.J., Statham, P.J. and Overnell, J., 1999. Seasonal variations in the cycling of aluminium, cadmium and manganese in a Scottish sea loch: biogeochemical processes involving suspended particles. *Continental Shelf Research*, 19, 1783-1808.
89. Hamilton-Taylor, J., Postill, A.S., Tipping, E. and Harper, M.P., 2002. Laboratory measurements and modeling of metal-humic interactions under estuarine conditions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 66: 403 - 415.
90. Han, Q., Moore, J.K., Zender, C., Measures, C. and Hydes, D., 2008. Constraining oceanic dust deposition using surface ocean dissolved Al. *Global Biogeochemical Cycles* 22, GB2003, doi:10.1029/2007GB002975.
91. Haraguchi, H., Itoh, A. and Kimata, C., 1995. Chemical Speciation of Trace Metals in Natural Water by Ultrafiltration/Size Exclusion Chromatography/UV Absorption/ICP-MS. *Anal. Sci. & Technol.*, 8 (4): 405-410.
92. Haraldsson, C., Lyvén, B., Pollak, M., et al., 1993. Multi-element speciation of trace metals in fresh water adapted to plasma source mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 284 (2): 327-336.
93. Helliwell, S., Bately, G.E., Florence, T.M. and Lumsden, G.C., 1983. Speciation and toxicity of aluminium in a model freshwater. *English Technology Letter*, 4: 141-144.
94. Hsu, S.C., Wong, G.T.F., Gong, G.C., Shiah, F.K., Huang, Y.T., Kao, S.J., Tsai, F.J., Lung, S.C.C., Lin, F.J. and Lin, I.I., 2008. Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea. *Marine Chemistry*, doi:10.1016/j.marchem.2008.10.003
95. Hudson, R.J.M. and Morel, F.M.M., 1989. Distinguish between extra- and intracellular iron

- in marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 34: 1113-1120.
96. Hudson, R.J.M. and Morel, F.M.M., 1990. Iron transport in marine phytoplankton: kinetics of cellular and medium coordination reactions. *Limnology and Oceanography*, 35: 1002-1020.
97. Huh, Y., Tsoi, M. Y., Zaitsev, A. and Edmond, J. M., 1988. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: I. Tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 62: 1657-1676.
98. Hung J.J., Chen C.H., Gong G.C., Sheu D.D. and Shiah F.K., 2003. Distributions, stoichiometric patterns and cross-shelf exports of dissolved organic matter in the East China Sea. *Deep-Sea Research II*, 50: 1127-1145.
99. Hung, C.C., Gong, G.C., Chung, W.C., Kuo, W.T. and Lin, F.C., 2009. Enhancement of particulate organic carbon export flux induced by atmospheric forcing in the subtropical oligotrophic northwest Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 113: 19-24.
100. Hur, H.B., Jacobs, G.A. and Teague, W.J., 1999. Monthly water mass analyses in the Yellow and East China Seas. *Journal of Oceanography*, 55: 171-184.
101. Hutchins, D.A., Wang, W.X., Schmidt, M.A. and Fisher, N.S., 1999. Dual-labeling techniques for trace metal biogeochemical investigations in aquatic plankton communities. *Aquatic Microbial Ecology*, 19 (2): 129-138.
102. Hydes, D.L. and Liss, P.S., 1976. Fluorimetric methods for determination of low concentrations of dissolved aluminum in natural waters. *Analyst*, 101: 922-931.
103. Hydes, D.J., 1979. Aluminum in seawater: Control by inorganic process. *Science*, 205: 1260-1262.
104. Hydes, D.J. and Liss, P.S., 1977. Behavior of dissolved aluminum in estuarine and coastal waters. *Estuarine, Coastal and Marine Science*, 5: 755-769.
105. Hydes, D.J., 1977. Dissolved aluminum concentration in sea-water. *Nature*, 268:136-137.
106. Hydes, D.J., 1983. Distribution of aluminium in waters of the northeast Atlantic, 25 °N to 35 °N. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 967-973.
107. Hydes, D.J., de Lange G.J. and de Baar H.J.W., 1988. Dissolved aluminum in the Mediterranean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 2107-2114.
108. Iseki, K., Okamura, K. and Kiyomoto, Y., 2003. Seasonality and composition of downward particulate fluxes at the continental shelf and Okinawa Trough in the East China Sea. *Deep Sea Research II*, 50: 457-473.
109. Ji, H.B., Wang, S.J., Ouyang, Z.Y., Zhang, S., Sun, C.X., Liu, X.M. and Zhou, D.Q., 2004. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau. I. The formation of the Pingba profile. *Chemical Geology*, 203: 1-27.
110. Jiao, N.Z., Zhang, Y., Zeng, Y.H., et al., 2007. Ecological anomalies in the East China Sea: Impacts of the Three Gorges Dam? *Water Research*, 41: 1287-1293.

111. Jickells, T. D., 1995. Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans: their magnitude and effects. *Marine Chemistry*, 48, 199-214.
112. Jickells, T. D., 1999. The input of dust derived elements to the Sargasso Sea; a synthesis. *Marine Chemistry*, 68, 5-14.
113. Jickells, T.D. and An, Z.S., Anderson, K.K. et al., 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science*, 308: 67-71.
114. King, F.D. and Devol, A.H., 1979. Estimates of vertical eddy diffusion through the thermocline from phytoplankton nitrate uptake rates in the mixed layer of the eastern tropical Pacific. *Limnology & Oceanography*, 24: 645-651.
115. Koning, E., Gehlen, M., Flank, A.M., Calas, G. and Epping, E., 2007. Rapid post-mortem incorporation of aluminum in diatom frustules: Evidence from chemical and structural analyses. *Marine Chemistry*, 106: 208-222.
116. Kopáček, J., Hejzlar, J., Kaňa, J., Norton, S.A., Porcal, P. and Turek, J., 2009. Trends in aluminum export from a mountainous area to surface waters, from deglaciation to the recent: Effects of vegetation and soil development, atmospheric acidification, and nitrogen-saturation. *Journal of Inorganic Biogeochemistry*, 103: 1439-1448.
117. Kramer, J., Laan, P., Sarthou, G., Timmermans, K.R. and Baar, H.J.W., 2004. Distribution of dissolved aluminum in the high atmospheric input region of the subtropical waters of the North Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 88: 85-101.
118. Kryc, K.A., Murray, R.W. and Murray, D.W., 2003a. Al to oxide and Ti to organic linkages in biogenic sediment: relationships to paleo-export production and bulk Al/Ti. *Earth and Planetary Science Letters*, 211: 125-141.
119. Kryc, K.A., Murray, R.W. and Murray, D.W., 2003b. Elemental fractionation of Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mn, P and Ba in five marine sedimentary reference materials: results from sequential extractions. *Analitica Chimica Acta*, 487: 117-128.
120. Li, D.J. and Dag, D., 2004. Ocean pollution from land-based sources: East China Sea, China. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 33 (1): 107 - 113.
121. Li, D.J., Zhang, J., Huang, D.J., Wu, Y., Liang, J., 2002. Oxygen depletion off the Changjiang (Yangtze River) Estuary. *Science in China Series D-Earth Sciences*, 45 (12): 1137 - 1146.
122. Li, J.B., Ren, J.L., Zhang, J. and Liu, S.M., 2008. The distribution of dissolved aluminum in the Yellow Sea and East China Sea. *Journal of Ocean University of China*, 7(1): 48-54.
123. Li, M., Xu, K., Watanabe, M. and Chen, Z., 2007. Long-term variations in dissolved silicate, nitrogen, and phosphorus flux from the Yangtze River into the East China Sea and impacts on estuarine ecosystem. *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, 71: 3 - 12.
124. Lim, D.I., Choi, J.Y., Jung, H.S., Rho, K.C. and Ahn, K.S., 2007. Recent sediment

- accumulation and origin of shelf mud deposits in the Yellow and East China Seas. *Progress in Oceanography*, 73: 145-159.
125. Lim, D.I., Jung, H.S., Choi, J.Y., Yang, S., Ahn, K.S., 2006. Geochemical compositions of river and shelf sediments in the Yellow Sea: Grain-size normalization and sediment provenance. *Continental Shelf Research*, 26: 15-24.
126. Lin, C., Ning, X., Su, J., Lin, Y. and Xu, B., 2005. Environmental changes and the responses of the ecosystems of the Yellow Sea during 1976–2000. *Journal of Marine Systems*, 55: 223-234.
127. Liu, J.P., Li, A.C., Xu, K.H., Velozzi, D.M., Yang, Z.S., Milliman, J.D. and DeMaster, D.J., 2006. Sedimentary features of the Yangtze River-derived along-shelf clinoform deposit in the East China Sea. *Continental Shelf Research*, 26: 2141-2156.
128. Liu, K. K., Tang, T.Y., Gong, G. C., Chen, L. Y., Shiah, F. K., 2000. Cross-shelf and along-shelf nutrient fluxes derived from flow fields and chemical hydrography observed in the southern East China Sea off northern Taiwan. *Continental Shelf Research*, 20: 493 – 523.
129. Liu, S. M., Ye, X. W., Zhang, J. and Zhao, Y. F., 2002. Problems with biogenic silica measurements in marginal seas. *Marine Geology*, 192: 383-392.
130. Liu, S.M., Zhang, J., Chen, H.T., Wu, Y., Xiang, H. and Zhang, Z. F., 2003. Nutrients in the Changjiang and its tributaries. *Biogeochemistry*, 62: 1 – 18.
131. Lynnes, J.A., Derzaph, T.L.M. and Weger, H.G., 1998. Iron limitation resulted in induction of ferricyanide reductase and ferric chelate reductase activities in *Chlamydomonas reinhardtii*. *Planta*, 204: 360-365.
132. Mackenzie, F.T, Stoffyn, M. and Wollast, R., 1978. Aluminum in seawater: control by biological activity. *Science*, 199: 680-682.
133. Mackin, J.E. and Aller, R.C., 1983. Diagenesis of dissolved aluminum in organic-rich estuarine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 48: 229-313.
134. Mackin, J.E. and Aller, R.C., 1984a. Processes affecting the behavior of dissolved aluminum in estuarine waters. *Marine Chemistry*, 14: 213 – 232.
135. Mackin, J.E. and Aller, R.C., 1984b. Dissolved Al in sediments and waters of the East China Sea: Implications for authigenic mineral formation. *Geochim Cosmochim Acta*, 48: 281-297.
136. Mackin, J.E. and Robert, R.C., 1983. The infinite dilution coefficient for  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  at 25 °C. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 147: 956-961.
137. Maring, H.B. and Duce, R.A., 1987. The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface waters. I Aluminum. *Earth Planet Science Letter*, 84: 381-392.
138. Martin, J.H., Gordon R.M. and Fitzwater, S.E., 1990. Iron in Antarctic waters. *Nature* 345, 156 – 158.
139. Martin, J.M. and Whitefield, M. The significance of the river input of chemical elements to

- the ocean. In: Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D. and Goldberg, E.D. (eds.), Plenum, New York, 265–296.
140. Martin, J.M., Dai, M.H. and Cauwet, G., 1995. Significance of colloids in the biogeochemical cycling of organic carbon and trace metals in the Venice Lagoon (Italy). *Limnology & Oceanography*, 40(1): 119-131.
141. Measures, C. I. and Edmond, J.M., 1988. Aluminum as a tracer of the deep outflow from the Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, 93: 591-595.
142. Measures, C. I. and Vink, S., 1999. Seasonal variations in the distribution of Fe and Al in the surface waters of the Arabian Sea. *Deep-Sea Research II*, 46, 1597-1622.
143. Measures, C. I. and Vink, S., 2000. On the use of dissolved aluminum in surface waters to estimate dust deposition on the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 317-327.
144. Measures, C.I. and Brown, E.T., 1996. Estimating dust input to the Atlantic Ocean using surface water Al concentrations. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The impact of African Dust across the Mediterranean*, Kluwer, Dordrecht, 389pp.
145. Measures, C.I., 1995. The distribution of Al in the IOC stations of the eastern Atlantic between 30S and 34N. *Marine Chemistry*, 49: 267-281.
146. Measures, C.I., 1999. The role of entrained sediments in sea ice in the distribution of aluminum and iron in the surface waters of the Arctic Ocean. *Marine Chemistry*, 68, 59-70.
147. Measures, C.I., Grant, B., Khadem, M., Lee, D.S. and Edmond, J.M., 1984. Distribution of Be, Al, Se and Bi in the surface waters of the western North Atlantic and Caribbean. *Earth and Planetary Science Letters*, 71: 1-12.
148. Measures, C.I., Sato, T., Vink, S., Howell, S. and Li, Y.H., 2009. The fractional solubility of aluminum from mineral aerosols collected in Hawaii and implications for atmospheric deposition of biogeochemically important trace elements. *Marine Chemistry*, doi:10.1016/j.marchem.2009.01.014
149. Meybeck, M., 1976. Total mineral dissolved transport by world major rivers. *Hydrological Sciences Bulletin des Sciences Hydrologiques*, XXI26: 265-282.
150. Middag, R., de Baar, H.J.W., Laan, P. and Bakker, K., 2009. Dissolved aluminum and the silicon cycle in the Arctic Ocean. *Marine Chemistry*, 115: 176-195.
151. Milliman, J.D., Beardsley, R.C., Yang, Z.S., Limeburner, R., 1985. Modern Huanghe-derived muds on the outer shelf of the East China Sea: identification and potential transport mechanisms. *Continental Shelf Research*, 4, 175 - 188.
152. Milliman, J.D., Qin, Y.S., Ren, M.E., et al., 1987. Man's influence on the erosion and transport of sediment by Asian rivers: The Yellow River, example. *Journal of Geology*, 95, 751-762.
153. Millward, G.E. and Liu, Y.P., 2003. Modelling metal desorption kinetics in estuaries. *Science*

- of Total Environments, 314: 613 - 623.
154. Misson, L., Ponette, P. and Andre, F., 2001. Regional scale effects of base cation fertilization on Norway spruce and European beech stands situated on acid brown soils: soil and foliar chemistry. *Annals of Forest Science*, 58: 699-712.
  155. Moon, D.S., Hong, G. H., Kim, S.H., Chung, C.S., Kim, Y.I., Shon, B.J., Ren, J.L. and Zhang J., 2002. Chemical composition of marine aerosol particles in the Northeast Asian marginal Sea. In *Impact of interface exchange on the biogeochemical processes of the Yellow Sea and East China Sea* (eds. G.H. Hong, J. Zhang and C.S. Chung). Bum Shin Press, Seoul. pp. 31-68.
  156. Moore, R.M., 1981. Oceanographic distributions of zinc, cadmium, copper and aluminum in waters of the central Arctic Ocean. *Geochim Cosmochim Acta*, 45: 2475-2482.
  157. Moran, S.B. and Buesseler, K.O., 1993. Size-fractionated  $^{234}\text{Th}$  in continental shelf waters off New England: Implications for the role of colloids in oceanic trace metal scavenging. *Journal of Marine Research*, 51: 893-922.
  158. Moran, S.B. and Moore, R.M., 1988a. Evidence from mesocosm studies for biological removal of dissolved aluminum from sea water. *Nature*, 335, 706-708.
  159. Moran, S.B. and Moore, R.M., 1988b. Temporal variations in dissolved and particulate aluminum during a spring bloom. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 27: 205-215.
  160. Moran, S.B. and Moore, R.M., 1989. The distribution of colloidal aluminum and organic carbon in coastal and open ocean waters off Nova Scotia. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 53: 2519-2527.
  161. Moran, S.B. and Moore, R.M., 1991. The potential source of dissolved aluminum from resuspended sediments to the North Atlantic deep water. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55: 2745-2751.
  162. Moran, S.B., Moore, R.M., and Westerlund, S. 1992. Dissolved Al in the Weddell Sea. *Deep-Sea Research*, 39: 537-547.
  163. Morel, F.M.M. and Price, N.M., 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science*, 300 (5621):944- 947.
  164. Morris, A.W., Howland, R.J.M. and Bale, A.J., 1986. Dissolved aluminum in the Tamar estuary, Southwest England. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 50:189 - 197.
  165. Mortlock, R.A., Charles, C.D., Froelich, P.N., et al., 1991. Evidence for lower productivity in the Atlantic Ocean during the last glaciation. *Nature*, 351: 220-223
  166. Müller, B., Berg, M., Yao, Z.P., Zhang, X.F., Wang, D. And Pfluger, A., 2008. How polluted is the Yangtze river? Water quality downstream from the Three Gorges Dam. *Science of Total Environment*, 402: 232-247.
  167. Murray, R.W. and Leinen, M., 1996. Scavenged excess aluminum and its relationship to

- bulk titanium in biogenic sediment from central equatorial Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(20): 3689-3878.
168. Murray, R.W., Buchholtz Ten Brink, M.R., Gerlach, D.C., et al., 1992. Interoceanic variation in the rare earth, major, and trace element depositional chemistry of chert, Perspectives gained from the DSDP and ODP record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 1897-1913.
169. Murray, R.W., Leinen, M. and Isern, A.R., 1993. Biogenic flux of Al to sediment in the central equatorial Pacific Ocean: Evidence for increased productivity during glacial periods. *Paleoceanography*, 8(5): 661-669.
170. Naimie, C.E., Blain, C.A. and Lynch, D.R., 2001. Seasonal mean circulation in the Yellow Sea-a model-generated climatology. *Continental Shelf Research*, 21, 667-695.
171. Narvekar, P.V. and Singbal, S.Y.S., 1993. Dissolved aluminum in the surface microlayer of the eastern Arabian Sea. *Marine Chemistry*, 42: 85-94.
172. Neal, C. and Davies, H., 2003. Water quality fluxes for eastern UK rivers entering the North Sea: a summary of information from the Land Ocean Interaction Study (LOIS). *The Science of the Total Environment*, 314-316: 821-882.
173. Nishioka, J. and Takeda, S., 2000. Change in the concentration of iron in different size fractions during growth of the oceanic diatom *Chaetoceros* sp.: importance of small colloidal iron. *Marine Biology*, 137: 231-238.
174. Obata H., Nozaki Y., Alibo D. S. and Yamamoto Y., 2004. Dissolved Al, In and Ce in the eastern Indian Ocean and the Southeast Asian Seas in comparison with the radionuclides  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 1035-1048.
175. Ogawa, H., Usui, T. and Koike, I., 2003. Distribution of dissolved organic carbon in the East China Sea. *Deep Sea Research II*, 50: 353-366.
176. Okadera, T., Watanabe, M. and Xu, K.Q., 2006. Analysis of water demand and water pollutant discharge using a regional input-output table: An application to the City of Chongqing, upstream of the Three Gorges Dam in China. *Ecological Economics*, 58: 221-237.
177. Orians, K.J. and Bruland, K.W., 1986. The biogeochemistry of aluminum in the Pacific Ocean. *Earth Planetary Science Letters*, 76: 397-410.
178. Ormerod, S., Donald, A. and Brown, S., 1989. The influence of plantation forestry on the pH and aluminum concentration of upland welsh streams: A re-examination. *Environmental Pollution*, 62: 47-62.
179. Oulehle, F. and Hruška, J., 2005. Tree species (*Picea abies* and *Fagus sylvatica*) effects on soil water acidification and aluminum chemistry at sites subjected to long-term acidification in the Ore Mts., Czech Republic. *Journal of Inorganic Biogeochemistry*, 99: 1822-1829.
180. Pattan, J.N. and Shane, P., 1999. Excess aluminum in deep sea sediments of the Central

- Indian Basin. *Marine Geology*, 161: 247-255.
181. Park, S.C., Lee, H.H., Han, H.S., Lee, G.H., Kim, D.C. and Yoo, D.G., 2000. Evolution of late Quaternary mud deposits and recent sediment budget in the southeastern Yellow Sea. *Marine Geology*, 170: 271 - 288.
182. Paul, L., 1999. A multiproxy reconstruction of biological productivity and oceanography in the eastern equatorial pacific for the past 30,000 years. *Marine Micropaleontology*, 37: 173 - 198.
183. Pinet, P. and Souriau, M., 1988. Continental erosion and large scale relief. *Tectonics*, 7 (3), 563-582.
184. Planquette, H., Gones, G.R., Statham, P.J. and Morris, P.J., 2009. Origin of iron and aluminum in large particles (>53  $\mu\text{m}$ ) in the Crozet region, Southern Ocean. *Marine Chemistry*, 115: 31-42.
185. Rabouille, C., Conley, D.J., Dai, M.H., Cai, W.J., Chen, C.T.A., Lansard, B., Green, R., Yin, K., Harrison, P.J., Dagg, M. and McKee, B., 2008. Comparison of hypoxia among four river-dominated ocean margins: The Changjiang (Yangtze), Mississippi, Pear, and Rhône rivers. *Continental Shelf Research*, 28: 1527-1537.
186. Reitmeyer, R., Powell, R.T., Landing, W.M., et al., 1996. Colloidal aluminum and iron in seawater: An intercomparison between various cross-flow ultrafiltration systems. *Marine Chemistry*, 55: 75-91.
187. Ren, J.L., Zhang, J., Li, J.B., Yu, X.Y., Liu, S.M. and Zhang, E.R., 2006. Dissolved aluminum in the Yellow Sea and East China Sea – Al as a tracer of Changjiang (Yangtze River) discharge and Kuroshio incursion. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 68: 165-174.
188. Rijkenberg, M.J.A., Gerringa, L.J.A., Timmermans, K.R., Fischer, A.C., Kroon, K.J., Buma, A.G.J., Th. Wolterbeek, B. and de Baar, H.J.W., 2008. Enhancement of the reactive iron pool by marine diatoms. *Marine Chemistry*, 109:29-44.
189. Rosseland, B.O., Blakar, I.A., Bulger, A., Kroglund, F., Kvellestad, A., Lydersen, E., Oughton, D., Salbu, B., Starnes, M. and Vogt, R., 1992. The mixing zone between limed and acidic river waters-Complex aluminum chemistry and extreme toxicity for salmonids. *Environmental Pollution*, 78: 3-8.
190. Ryu, J.S., Lee, K.S., Chang, H.W. and Shin, H.S., 2008. Chemical weathering of carbonates and silicates in the Han River basin, South Korea. *Chemical Geology*, 247: 66-80.
191. Sadler, K. and Lynam, S., 1987. Some effects on the growth of brown trout from exposure to aluminium at different pH levels. *Journal of Fish Biology*, 31: 209-219.
192. Saito, C., Noriki, S. and Tsunogai, S., 1992. Particulate flux of Al, a component of land origin, in the western North Pacific. *Deep-Sea Research*, 39: 1315-1327.
193. Saito, Y., 1998. Sedimentary environment and budget in the East China Sea. *Bulletin of*

- Coastal Oceanography, 36: 43-58 (in Japanese with English abstract).
194. Salminen, P. (Ed), 2006. Geochemical Atlas of Europe, Part 1. Background information, methodology and maps, GTK FOREGS, Geological Survey of Finland, p525.
  195. Sañudo-Wilhelmy, S.A., Tovar-Sanchez, A., Fu, F.X. et al., 2004. The impact of surface adsorbed phosphorus on phytoplankton redfield stoichiometry. *Nature*, 432: 897-900.
  196. Ščančar, J. and Milačič, 2006. Aluminum speciation in environmental samples: a review. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 386: 999-1012.
  197. Schübler, U., Balzer, W. and Deeken, A., 2005. Dissolved Al distribution, particulate Al fluxes and coupling to atmospheric Al and dust deposition in the Arabian Sea. *Deep-Sea Research II*, 52: 1862-1878.
  198. Schwartzman, D.W. and Volk, T., 1989. Biotic enhancement of weathering and the habitability of Earth. *Nature*, 340, 457-459.
  199. Shen, G. and Xie, Z., 2004. Three Gorges Project: chance and challenge. *Science* 304 (5671), 681b.
  200. Shi, C., Zhang, D.D. and You, L., 2003. Sediment budget of the Yellow River delta, China: the importance of dry bulk density and implications to understanding of sediment dispersal. *Marine Geology*, 199: 13 - 25.
  201. Spokes, L. J. and Jickells, T. D., 1996. Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere on mixing into seawater. *Aquatic Geochemistry* 1, 355-374.
  202. Spokes, L., Jickells, T. and Jarvis, K., 2001. Atmospheric inputs of trace metals to the northeast Atlantic Ocean: the importance of southeasterly flow. *Marine Chemistry*, 76: 319-330.
  203. Stallard, R.F., 1998. Terrestrial sedimentation and the carbon cycle: Coupling weathering and erosion to carbon burial. *Global Biogeochemical Cycles* 12, 231- 257.
  204. Sternberg, E., Tang, D., Ho, T.Y., Jeandel, C. and Morel, F.M.M., 2005. Barium uptake and adsorption in diatoms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (11): 2745-2752.
  205. Stevens, C.J., Dise, N.B. and Gowing, D.J., 2009. Regional trends in soil acidification and exchangeable metal concentrations in relation to acid deposition rates. *Environmental Pollution*, 157: 313-319.
  206. Stoffyn, M., 1979. Biological control of dissolved aluminum in seawater: experimental evidence. *Science*, 203: 651-653.
  207. Stoffyn, M. and Mackenzie, F.T., 1982. Fate of dissolved aluminum in the oceans. *Marine Chemistry*, 11: 105-127.
  208. Stumm, W. and Morgan, J.J., *Aquatic Chemistry-Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed., Wiley Interscience, New York, 1996, p142.
  209. Stutter, M., Smart, R., Cresser, M. and Langan, S., 2001. Catchment characteristics

- controlling the mobilization and potential toxicity of aluminum fractions in the catchment of the River Dee, northeast Scotland. *The Science of the Total Environment*, 281: 121-139.
210. Su, J., 1998. Circulation dynamics of the China Seas North of 18 N. In: Robinson, A.R., Brink, K.H. (Eds.), *The Sea*, Vol. 11. Wiley, New York, pp. 483 - 505.
211. Suchet, P.S. and Probst, J.L., 1993. Modelling of atmospheric CO<sub>2</sub> consumption by chemical weathering of rocks: Application to the Garonne, Congo and Amazon basins. *Chemical Geology* 107, 205-210.
212. Suchet, P.S. and Probst, J.L., 1995. A global model for present day atmospheric/soil CO<sub>2</sub> consumption by chemical erosion of continental rocks. *Tellus*, 47B: 273-280.
213. Summerfield, M.A. and Hulton, N.J., 1994. Natural controls of fluvial denudation rates in major world drainage basins. *Journal of Geophysical Research*, 99 (B7): 13 871-13 883.
214. Sunda, W.G. and Huntsman, S.A., 1995. Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton. *Marine Chemistry*, 50 (1-4): 189-206.
215. Takayanagi, K. and Gobeil, C., 2000. Dissolved aluminum in the upper St. Lawrence Estuary. *Journal of Oceanography*, 56: 517-525.
216. Tang, D.G. and Morel, F.M.M., 2006. Distinguishing between cellular and Fe-oxide-associated trace elements in phytoplankton. *Marine Chemistry*, 98: 18-30.
217. Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 28: 1273-1285.
218. Teinen, H.C., Strandring, W.J.F. and Salbu, B., 2006. Mobilization of river transported colloidal aluminum upon mixing with seawater and subsequent deposition in fish gills. *Science of Total Environment*, 364: 149-164.
219. Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844-851.
220. Tovar-Sanchez, A., Sañudo-Wilhelmy, S.A., García-Vargas, M., et al., 2003. A trace metal clean reagent to remove surface-bound iron from marine phytoplankton. *Marine Chemistry*, 82: 91-99.
221. Tullis, D., 2009. Assessing the influence of environmental impact assessments on science and policy: An analysis of the Three Gorges Project. *Journal of Environmental Management*, 90: 5208-5223.
222. Uehara, K. and Saito, Y., 2003. Late quaternary evolution of the Yellow/East China Sea tidal regime and its impacts on sediments dispersal and seafloor morphology. *Sedimentary Geology*, 162: 25-38.
223. Uematsu, M., Wang, Z.F. and Uno, I., 2003. Atmospheric input of mineral dust to the western North Pacific region based on direct measurements and a regional chemical transport model. *Geophysical Research Letter*, 30(6): 1342-1344.

224. Upadhyay S and Sen Gupta, R., 1994. Aluminum in the northwestern Indian Ocean (Arabian Sea). *Marine Chemistry*, 47: 203-214.
225. Upadhyay, S. and Sen Gupta, R., 1995. The behaviour of aluminium in waters of the Mandovi estuary, west coast of India. *Marine Chemistry*, 51: 261 - 276.
226. Upadhyay, S., 2008. Sorption model for dissolved and particulate aluminum in the Conway estuary, UK. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76: 914-919.
227. van Bennekom, A.J. and Jager, J.E., 1978. Dissolved Al in the Zaire river plume. *Netherlands Journal of Sea Research*, 12: 358-367.
228. van Bennekom, A.J., Buma, A.G.J. and Nolting, R.F., 1991. Dissolved aluminum in the Weddell-Scotia Confluence and effect of Al on the dissolution kinetics of biogenic silica. *Marine Chemistry*, 35: 423-434.
229. Van Der Loeff, M.R., Helmers, E. and Kattner, G., 1997. Continuous transects of cadmium, copper, and aluminium in surface waters of the Atlantic Ocean, 50°N to 50°S: Correspondence and contrast with nutrient-like behavior. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(1): 47-61.
230. Vance, G.F., Stevenson, F.J. and Sikora, F.J. Environmental chemistry of aluminium - organic complexes. In: Sposito, G. (Ed.) *The environmental chemistry of aluminium*. Lewis Publishers; 1996. p169 - 220.
231. Velbel, M.A., 1993. Temperature dependence of silicate weathering in nature: How strong a negative feedback on long term accumulation of atmospheric CO<sub>2</sub> and global greenhouse warming? *Geology*, 21: 1059-1062.
232. Viers, J., Dupre, B., Polve, M., Schott, J., Dandurand, J.L. and Braun, J. J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical weathered (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): Comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology*, 140: 181-206.
233. Vink, S. and Measures, C.I., 2001. The role of dust deposition in determining surface water distributions of Al and Fe in the South West Atlantic. *Deep-Sea Res. II*, 48: 2787-2809.
234. Walsh, I., Dymond, J. and Collier, R., 1988. Rates of recycling of biogenic components of setting particles in the ocean derived from sediment trap experiments. *Deep-sea Research*, 35: 43-58.
235. Wang, H.J., Yang, Z.S., Wang, Y., Saito, Y. and Liu, J.P., 2008. Reconstruction of sediment flux from the Changjiang (Yangtze River) to the sea since the 1860s. *Journal of Hydrology*, 349: 318-332.
236. Wells, M.L. and Trick, C.G., 2004. Controlling iron availability to phytoplankton in iron-replete coastal waters. *Marine Chemistry*, 86: 1-13.
237. Wen, L.S., Santshci, P., Gill, G., et al., 1999. Estuarine trace metal distributions in Galveston

- Bay: importance of colloidal forms in the speciation of dissolved phase. *Marine Chemistry*, 63: 185-212.
238. Wilkes University Center for Environmental Quality Environmental Engineering and Earth Sciences, National Secondary Drinking Water Standards, <http://www.water-research.net/secstandards.htm> (accessed in November 2007).
239. Willey, J.D., 1975. Reactions which remove dissolved alumina from seawater. *Marine Chemistry*, 3: 227-240.
240. Witters, H.E., Van Puymbroeck, S., Vangenechten, J.H.D. and Vanderborght, O.L.J., 1990. The effect of humic substances on the toxicity of aluminum to adult rainbow-trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum). *Journal of Fish Biology*, 37: 43-53.
241. Wu, J., Boyle, E., Sunda, W. and Wen, L.S., 2001. Soluble and colloidal Fe in the oligotrophic north Atlantic and north Pacific. *Science*, 293: 847-849.
242. Wu, Y., Dittmar, T., Ludwichowski, K.U., Kattner, G., Zhang, J., Zhu, Z.Y. and Koch, B.P., 2007. Tracing suspended organic nitrogen from the Yangtze river catchment into the East China Sea. *Marine Chemistry*, 107: 367-377.
243. Wu, Y., Zhang, J., Li, D.J., Wei, H. and Lu, R.X., 2003. Isotope variability of particulate organic matter at the PN section in the East China Sea. *Biogeochemistry*, 65: 31-49.
244. Xiong, M., Xu, Q.X. and Yuan, J., 2009. Analysis of multi-factors affecting sediment load in the Three Gorges Reservoir. *Quaternary International*, 208: 76-84.
245. Xu, H., Zhang, J., Ren, J. L. and Liu, C. L., 2002. Aluminum in the Macrotidal Yalujiang Estuary: Partitioning of Al along the Estuarine Gradients and Flux. *Estuaries*, 25(4A): 608-621.
246. Xu, K.H. and Milliman, J.D., 2009. Seasonal variations of sediment discharge from the Yangtze River before and after impoundment of the Three Gorges Dam. *Geomorphology*, 104: 276-283.
247. Xu, K.H., Milliman, J.D., Yang, Z.S., Xu, H., 2007. Climatic and anthropogenic impacts on the water and sediment discharge from the Yangtze River (Changjiang), 1950 - 2005. In: Gupta, A. (Ed.), *Large Rivers: Geomorphology and Management*. John Wiley & Sons, West Sussex, England, pp. 609 - 626.
248. Xu, L.L., Wu, D.X., Lin, X.P. and Ma, C., 2009. The study of the Yellow Sea Warm Current and its seasonal variability. *Journal of Hydrodynamics*, 21(2): 159-165.
249. Xu, Z. and Liu, C.-Q., 2007. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan - Guizhou Plateau, Southwest China. *Chemical Geology*, 239: 83 - 95.
250. Yan, W.J., Zhang, S., Sun, P. and Seitzinger, S.P., 2003. How do nitrogen inputs to the Changjiang basin impact the Changjiang River nitrate: a temporal analysis for 1968 - 1997. *Global Biogeochemical Cycles*, 17 (4), doi:10.1029/2002GB002029.

251. Yang, S.L., Li, M., Dai, S.B., Liu, Z., Zhang, J. and Ding, P.X., 2006a. Drastic decrease in sediment supply from the Yangtze River and its challenge to coastal wetland management. *Geophysical Research Letters*, 33, L06408. doi:10.1029/2005GL025507.
252. Yang, S.Y., Jung, H.S., Lim, D.I. and Li, C.X., 2003. A review on the provenance discrimination of sediments in the Yellow Sea. *Earth Science Reviews*, 63: 93 - 120.
253. Yang, S.L., Zhang, J. and Xu, X.J., 2007. Influence of the Three Gorges Dam on downstream delivery of sediment and its environmental implications, Yangtze River. *Geophysical Research Letters* 34, L10401. doi:10.1029/2007GL029472.
254. Yang, Z.S. and Liu, J.P., 2007. A unique Yellow River-derived distal subaqueous delta in the Yellow Sea. *Marine Geology*, 240: 169-176.
255. Yang, Z.S., Wang, H.-j., Saito, Y., Milliman, J.D., Xu, K.H. and Shi, G.-y., 2006b. Dam impacts on the Changjiang (Yangtze River) sediment discharge to the sea: the past 55 years and after the Three Gorges Dam. *Water Resource Research* 42, W04407. doi:10.1029/2005WR003970.
256. Yang, S.L., Zhao, Q.Y., Belkin, I.M., 2002. Temporal variation in the sediment load of the Yangtze River and the influences of the human activities. *Journal of Hydrology*, 263, 56-71.
257. Yang, S.Y. and Youn, J.S., 2007. Geochemical compositions and provenance discrimination of the central south Yellow Sea sediments. *Marine Geology* 243, 229-241.
258. Yao, Q.Z., Yu, Z.G., Chen, H.T., Liu, P.X. and Mi, T.Z., 2009. Phosphorus transport and speciation in the Changjiang (Yangtze River) system. *Applied Geochemistry*, 24: 2186-2194.
259. Yeats, P.A., Dalziel, J.A. and Moran, S.B., 1992. A comparison of dissolved and particulate Mn and Al distributions in the western north Atlantic. *Oceanologica Acta*, 15(6): 609-619.
260. Yuan, J., Hayden, L., Dagg, M., 2007. Comment on "Reduction of primary production and changing of nutrient ratio in the East China Sea: effect of the Three Gorges Dam?" by Gwo-Ching Gong et al. *Geophysical Research Letters* 34, L14609. doi:10.1029/2006GL029036.
261. Zhang, J. and Liu, M.G., 1994. Observations of nutrient elements and sulphate in atmospheric wet depositions over the Northwest pacific coastal oceans—Yellow Sea. *Marine Chemistry*, 47: 173-189.
262. Zhang, J. and Su, J. L., 2006. Nutrient dynamics of the China Seas: The Bohai Sea, Yellow Sea, East China Sea and South China Sea. In *The Sea* (eds. A. Robinson and K. Brink). Press of Harvard University, USA. 14: Chapter 14-17.
263. Zhang, J., Huang, W.W., Liu, M.G. and Zhou, Q., 1990. Drainage basin weathering and major elements transport of two large Chinese rivers (Huanghe and Changjiang), *Journal of Geophysical Research*, 95: 13,277-13,288.
264. Zhang, J., Liu, S.M., Ren, J.L., Wu, Y. and Zhang, G.L., 2007a. Nutrient gradients from the eutrophic Changjiang (Yangtze River) Estuary to the oligotrophic Kuroshio waters and

- re-evaluation of budgets for the East China Sea Shelf. *Progress in Oceanography*, 74: 449-478.
265. Zhang, J., Ren, J.L., Liu, S.M., Zhang, Z.F., Xu, Y., Xiong, H. and Chen, H.T., 2003. Dissolved aluminum and silica in the Changjiang (Yangtze River) and its Tributaries. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(3): 1077-1087.
266. Zhang, J., Wu, Y., Liu, C.L., Shen, Z.B., Yu, Z.G and Zhang, Y., 2001. Aerosol characters from the desert region of Northwest China and the Yellow Sea in spring and summer: observations at Minqin, Qingdao, and Qianliyan in 1995-1996. *Atmospheric Environment*, 35: 5007-5018.
267. Zhang, J., Xu, H. and Ren, J.L., 2000. Fluorimetric determinations of dissolved aluminum in natural waters after liquid-liquid extraction into n-hexanol. *Analytica Chimica Acta*, 405: 31-42.
268. Zhang, J., Xu, H., Yu, Z.G., et al, 1999a. Dissolved aluminum in four Chinese estuaries: evidence of biogeochemical uncoupling of Al with nutrients. *Journal of Asian Earth Science*, 17: 333-343.
269. Zhang, J., Yu, Z.G., Wang, J.T., Ren, J.L., Chen, H.T., Xiong, H., Dong, L.X. and Xu, W.Y., 1999b. The subtropical Zhujiang (Pearl River) estuary: Nutrient, trace species and their relationship to photosynthesis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 49: 385-400.
270. Zhang, J., Zou, L., Wu, Y. and Lin, Y.A., 2004. Atmospheric wet deposition and changes in phytoplankton biomass in the surface ocean. *Geophysical Research Letters*, 31: 11310, doi:10.1029/2004GL019464
271. Zhang, K. and Gao, H.W., 2007. The characteristics of Asian-dust storms during 2000-2002: From the source to the sea. *Atmospheric Environment*, 41: 9136-9145.
272. Zhang, L., Liu, Z., Zhang, J., Hong, G.H., Park, Y. and Zhang, H.F., 2007b. Reevaluation of mixing among multiple water masses in the shelf: An example from the East China Sea. *Continental Shelf Research*, 27: 1969-1979.
273. Zhang, S.W., Wang, Q.Y., Lv, Y., Cui, H., and Yuan, Y.L., 2008. Observation of the seasonal evolution of the Yellow Sea Cold Water Mass in 1996-1998. *Continental Shelf Research*, 28: 442-457.
274. Zhao, D., Seip, H.M., Zhao, D., Zhang, D., 1994. Pattern and cause of acidic deposition in the Chongqing region, Sichuan Province, China. *Water Air Soil Pollut.*, 77: 27-48.
275. Zhu, X.R., Prospero, J.M. and Millero, F.J., 1997. Diel variability of soluble Fe(II) and soluble total Fe in North African dust in the trade winds at Barbados. *Journal of Geophysical Research, Atmospheres*, 102 (D17): 21297-21305.
276. Zufall, M.J., Davidson, C.I., Caffery, P.F. and Ondov, J.M., 1998. Airborne concentrations and dry deposition fluxes of particulate species to surrogate surface deployed in southern

- Lake Michigan. *Environmental Science & Technology*, 32(11): 1623-1628.
277. 曹承进, 秦延文, 郑丙辉等, 2008. 三峡水库主要入库河流氮磷营养盐特征及其来源分析. *环境科学*, 29(2): 310-315.
278. 陈建芳, 2002. 古海洋学研究中的地球化学新指标. *地球科学进展*, 17(3): 402-409.
279. 陈静生, 关文荣, 夏星辉, 何大伟, 1998. 长江干流近三十年来水质变化探析. *环境化学*, 17(1): 8-13.
280. 陈静生, 洪松, 王立新, 王飞越, 2000. 中国东部河流颗粒物的地球化学性质. *地理学报*, 55(4): 417-427.
281. 丁昌玲, 孙军, 汪岷, 2009. 春季东海产卵场及其邻近海域束毛藻与网采浮游植物群落. *渔业科学进展*, 30(4): 50-56.
282. 窦维伟. 黄、东海沉积物中金属元素的地球化学组成及铝、钛的形态分布. 中国海洋大学硕士论文, 2007, 80pp.
283. 范德江, 杨作升, 孙效功, 张东奇, 郭志刚, 2002. 东海陆架北部长江、黄河沉积物影响范围的定量估算. *青岛海洋大学学报*, 32(5): 748-756.
284. 冯士筭, 张经, 魏皓 (编), 渤海环境动力学导论. 科学出版社, 北京, 2007, 281pp.
285. 干宁, 毕树平, 邹公伟, 魏宗波, 2000. 离子交换/8-羟基喹啉荧光法分别测定天然水中的无机和有机单核铝. *分析化学研究简报*, 28(11): 1375-1379.
286. 耿晓东, 郑粉莉, 张会茹, 2009. 红壤坡面降雨入渗及产流产沙特征试验研究. *水土保持公报*, 23(4): 39-43.
287. 古森昌, 陈忠, 颜文等, 2001. 南沙海槽区表层沉积物的地球化学特征. *海洋地质与第四纪地质*, 21(2): 43-47.
288. 郭海晋, 王政祥, 邹宁, 2008. 长江流域水资源概述. *人民长江*, 39(17): 3-11.
289. 金秉福, 林振宏, 季福武, 2003. 海洋沉积环境和物源的元素地球化学记录释读. *海洋科学进展*, 21(1): 99-106.
290. 况琪君, 周广杰, 胡征宇, 2007. 三峡库区藻类种群结构与密度变化及其与氮磷浓度的相关性分析. *长江流域资源与环境*, 16(2): 231-235.
291. 雷建平, 干宁, 李伟, 毕树平, 2002. 铬蓝黑 R-一示波计时电位法快速测定天然水不同形态铝. *中国稀土学报*, 20(增刊): 227-232.
292. 李道季, 张经, 黄大吉, 吴莹, 梁俊, 2002. 长江口外氧的亏损. *中国科学 (D 辑)*, 32(8): 686-694.
293. 李凤歧, 苏育蒿 (编), 海洋水团分析. 青岛海洋大学出版社, 2000, 379 pp.
294. 李晶莹, 张经, 2002. 流域盆地的风化作用与全球气候变化. *地球科学进展*, 17(3), 411-419.
295. 李晶莹, 张经, 2003. 中国主要流域盆地风化剥蚀率的控制因素. *地理科学* 23(4), 434-440.

296. 李双林, 李绍全, 孟祥君, 2002. 东海陆架晚第四纪沉积物化学成分及物源示踪. 海洋地质与第四纪地质, 22(4): 21-28.
297. 连展, 魏泽勋, 王永刚, 方国洪, 王新怡, 2009. 中国近海环流数值模拟研究综述. 海洋科学进展, 27(2): 250-265.
298. 练鸿振, 毕树平, 田笠卿, 2004a. 高效液相色谱法研究铝形态的可靠性. 分析化学评述与进展, 32(12): 1677-1682.
299. 练鸿振, 康玉芬, 艾尔肯·牙森等, 2004b. 荧光分光光度法分析天然水中铝形态的研究. 光谱学与光谱分析, 24(11): 1391-1394.
300. 林海, 王先龙, 毕树平, 孙成, 杨立, 刘剑, 2004. 电感耦合等离子质谱、中子活化分析及其它谱学方法测定环境、生物样品中铝形态和含量研究进展. 分析科学学报, 20(6): 652-656.
301. 林葵, 陈则实, 郭炳火, 汤毓祥, 1995. 东海黑潮水与陆架水的季节性输运和交换. 黄渤海海洋, 13(4): 1-8.
302. 林植青, 郑建禄, 陈金斯, 等, 1985. 溶解态的 Fe, Al, Mn, Si, Cu, Pb 和 Zn 在河口混合过程中的絮凝. 海洋学报, 7(2): 172-180.
303. 刘恒, 2006. 贵州六盘水红粘土的工程特性. 地球与环境, 34(2): 67-70.
304. 刘腊美, 龙天渝, 李崇明, 2009. 三峡水库上游流域非点源颗粒态磷污染负荷研究. 长江流域资源与环境, 18(4): 320-325.
305. 刘庆新, 李庭安, 仲立刚, 赵建合, 李红, 2007. 含钾页岩的矿物及钾组分含量的转换计算——以宣化烟筒山含钾页岩为例. 地质调查与研究, 30(4): 258-262.
306. 刘瑞民, 沈珍瑶, 2006. 大宁河流域生态环境综合评价及其演变. 北京师范大学学报(自然科学版), 42(2): 200-203.
307. 栾兆坤, 1987. 水中铝的形态及其形态研究方法. 环境化学, 6(1): 46-55.
308. 毛汉礼, 任允武, 万国铭, 1964. 浅海水团的定性分析: T-S 点聚图运用的初步调查. 海洋与湖沼, 6: 1-22.
309. 南海中部海域环境资源综合调查报告. 北京: 海洋出版社, 1988. 326-338.
310. 钱一雄, 蔡习尧, 刘忠宝, 尤东华, 陈跃, 2009. 塔里木盆地卡塔克南缘 2 井良里塔组碳酸盐岩沉积地球化学特征. 现代地质, 23(3): 631-637.
311. 乔培军, 邵磊, 2003. 南海南部末次冰期以来的沉积特点及其古环境意义. 海洋地质与第四纪地质, 23(2): 73-78.
312. 邱冬生, 庄大方, 胡云锋, 姚锐, 2004. 中国岩石风化作用所致的碳汇能力估算. 地球科学——中国地质大学学报, 29(2): 177-190.
313. 任景玲, 刘素美, 张经, 谢亮, 李丹丹, 程岩, 朱德弟, 2003. 陆源物质输送对赤潮高发区的影响——以铝为例. 应用生态学报, 14(7): 1117-1121.
314. 任景玲, 张经, 2002a. Al 的海洋生物地球化学研究. 海洋环境科学, 21(1): 68-74.

315. 任景玲, 张经, 刘素美, 2005. 以 Al/Ti 比值为地球化学示踪剂反演海洋古生产力的研究进展. 地球科学进展, 20: 1314-1320.
316. 任景玲, 张经, 2002b. 罗纳河中的铝、营养盐及常量元素的研究. 青岛海洋大学学报, 32(6): 993-1000.
317. 师长兴, 杜俊, 2009. 长江上游输沙量阶段性变化和原因分析. 泥沙通报, 4: 17-24.
318. 时俊, 刘鹏霞, 2009. 三峡蓄水前后长江口水域营养盐浓度变化特征和通量估算. 海洋环境科学, 28(增刊 1): 16-20.
319. 水利部长江水利委员会编, 长江流域及西南诸河水资源公报, 2005.  
<http://www.cjw.gov.cn/wawr/2006gb/home.htm>
320. 水利部长江水利委员会编, 长江流域水土保持公报, 2007. 北京, 40pp.
321. 水利部长江水利委员会编, 长江流域综述, 长江水利网  
<http://www.cjw.gov.cn/index/river/liuyugk.asp>
322. 苏纪兰, 潘玉球, 1989. 台湾以北陆架环流动力学初步研究. 海洋学报, 11: 1-14.
323. 苏纪兰, 2001. 中国近海的环流动力学机制. 海洋学报, 23(3): 1-16.
324. 孙维侠, 史学正, 于东升, 王库, 王洪杰, 2004. 我国东北地区土壤有机碳密度和储量的估算研究. 土壤学报, 41(2): 298-301.
325. 汤毓祥, 李兴宰, 赵哲复, 李载学, 1997. 东海东北部夏季水文状况的研究. 黄渤海海洋, 15(1): 8-19.
326. 汤毓祥, 邹娥梅, Lie, H.J., 2001. 冬至初春黄海暖流的路径和起源. 海洋学报, 23(1): 1-12.
327. 王丹, 孙军, 安佰正, 倪晓波, 刘素美, 2008. 2006 年秋季航次东海陆架浮游植物群落. 应用生态学报, 19(11): 2435-2442.
328. 王辉武, 于非, 吕连港, 刁新源, 郭景松, 2009. 冬季黄海暖流区的空间变化和年际变化性. 海洋科学进展, 27(2): 140-148.
329. 王立军, 张朝生, 1999. 珠江广州江段水体沉积物和悬浮颗粒物中 27 种元素的含量与形成分布特征. 应用基础与工程科学学报, 7(1): 12-20.
330. 王中波, 杨守业, 李从先, 2004. 南黄海中部沉积物岩心常量元素组成与古环境. 地球化学, 33(5): 483-490.
331. 韦刚健, 刘颖, 李献华等, 2003. 南海沉积物中过剩铝问题的探讨. 矿物岩石地球化学通报, 22(1): 23-25.
332. 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉等, 1991. 中国土壤环境背景值研究. 环境科学, 12(4): 12-19.
333. 席承藩, 徐琪, 1994. 长江流域土壤与生态环境建设. 北京: 科学出版社, 1-15.
334. 夏星辉, 张利田, 陈静生, 2000. 岩性和气候条件对长江水系河水主要离子化学的影响. 北京大学学报, 36(2): 246-252.
335. 谢亮, 任景玲, 张经, 刘素美, 魏皓, 2007. 胶州湾中溶解态铝的初步研究, 中国海洋大学学报, 37(1): 135-140.

336. 谢亮. 胶体铝的紫外消化测定方法及铝在黄、东海海域的生物地球化学行为. 中国海洋大学硕士学位论文, 2005, 111 pp.
337. 徐胜友, 蒋忠诚, 1997. 我国岩溶作用与大气温室气体 CO<sub>2</sub> 源汇关系的初步估算. 科学通报, 42(9): 953-956.
338. 杨慧辉, 陈岚, 1998. 海坛岛海域表层沉积物中主要成份的地球化学. 海洋学报, 20(3): 48-55.
339. 杨守业, Jung H.S., 李从先, Lim, Dong II, 2004. 黄河、长江与韩国 Keum, Yeongsan 江沉积物常量元素地球化学特征. 地球化学, 33(1): 99-105.
340. 杨守业, 李从先, 1999. 长江与黄河沉积物元素组成及地质背景. 海洋地质与第四纪地质, 19(2): 19-26.
341. 杨小弟, 缪强, 钱胜利, 毕树平, 2005. 铵盐存在下铝对辅酶 NADH 的结构的影响. 光谱学与光谱分析, 25(1): 79-82.
342. 姚伯初, 蓝先洪, 邱燕, 1998. 西沙西南海域表层沉积物的地球化学特征. 海洋地质第四纪地质, 18(1): 23-35.
343. 叶浩, 石建省, 王贵玲, 侯宏冰, 石迎春, 程彦培, 2006. 砒砂岩化学成分特征对重力侵蚀的影响. 水文地质工程地质, 6: 5-8.
344. 于非, 张志欣, 兰健, 刁新源, 郭景松, 葛人峰, 2005. 南黄海春季水温分布特征的分析. 海洋科学进展, 23(3): 281-288.
345. 曾小凡, 翟建青, 姜彤, 苏布达, 2008. 长江流域年降水量的空间特征和演变规律分析. 河海大学学报(自然科学版), 36(6): 727-732.
346. 张朝生, 章申, 王立军, 1995. 长江中下游河流沉积物和悬浮颗粒物中金属元素的形态特征. 中国环境科学, 15(5): 342-347.
347. 张朝生, 章申, 王立军, 王丽珍, 1998. 长江与黄河沉积物重金属元素地球化学特征及其比较. 地理学报, 53(4): 314-322.
348. 张家诚, 李文范, 1986. 地学基本数据手册. 海洋出版社, 北京, 1377 pp.
349. 张经, 应时理, 1996. 长江口中颗粒态重金属: 中国主要河口的生物地球化学研究—化学物质的迁移与环境. 张经主编, 海洋出版社, 北京, pp146-159.
350. 张经编, 2009. 近海生物地球化学的基本原理. 高等教育出版社, 北京, 278pp.
351. 张立城, 余中盛, 章申等著, 长江水系水环境化学元素系列专著(2)水环境化学元素研究. 中国环境科学出版社, 北京, 1996, 291pp.
352. 张岩松, 章飞军, 郭学武, 张曼平, 2005. 黄海秋季典型站位沉降颗粒物的垂直通量. 地球化学, 34(2): 123-128.
353. 张岩松, 章飞军, 郭学武, 张曼平, 2004. 黄海夏季水域沉降颗粒物垂直通量的研究. 海洋与湖沼, 35(3): 230-238.
354. 赵其渊. 海洋地球化学. 北京: 地质出版社, 1988. 130-165 pp.

355. 赵一阳, 鄢明才, 1992. 黄河、长江、中国浅海沉积物化学元素丰度比较。科学通报, 13: 1202-1204.
356. 周涛, 史培军, 周绍强, 2003. 气候变化与人类活动对中国土壤有机碳储量的影响。地理学报, 58(5): 727-734.
357. 朱道清编, 1993. 中国水系大辞典. 青岛: 青岛出版社, 796pp.
358. 朱晓梅, 张丽萍, 方继青, 倪含斌, 吴希媛, 付兴涛, 2009. 红壤坡地土壤水蚀过程的产流产沙动态模拟试验研究。科技通报, 25(5): 680-683.

## 致 谢

本论文是在导师张经教授的悉心指导和帮助下完成的。无论是在学业上或生活上,导师都给予了无微不至的关怀与照顾,导师渊博的知识和严谨的治学态度使本人受益终身。在论文完成之际,谨向导师表示最衷心的感谢。

论文期间得到中国海洋大学化学化工学院海洋生物地球化学实验室和华东师范大学河口海岸国家重点实验室众多老师的关怀和帮助,特别感谢刘素美老师、张桂玲老师、石金辉老师、华棣老师、周菊珍老师等对我的关心和照顾,是他们激励着我不断克服困难,勇于前行。感谢唐启升院士领导下的 973 团队的全体同仁,大家风雨同舟的情谊伴随着我的成长。在此特别感谢国家海洋局第二海洋研究所的黄大吉老师、宁修仁老师、周锋、刘诚刚、中国海洋大学海洋环境学院的魏皓老师、赵亮老师、中科院海洋研究所的孙军老师提供航次相关的物理、生物方面的参数。感谢国家海洋局第一海洋研究所的李瑞香老师、李艳老师在藻类鉴定方面提供的帮助。

绝大多数样品的野外采集工作是由中国海洋大学化学化工学院海洋生物地球化学实验室的全体师生们辛勤劳动完成的,在此特别感谢谢亮、窦维伟、张国玲、李发明、闫丽、闫哲、张金娥、万玉霞、金杰、李延伟、古丽等在野外及实验室工作中所给予的热情帮助。

最后要感谢默默陪伴支持我的父母、丈夫和亲爱的儿子,他们在生活上的关心、理解与支持,是我顺利完成学业的动力和基础,谨以此文献给所有支持并给予我极大帮助和期望的家人、朋友!

本文得到国家基础研究发展规划项目“近海生态系统食物生产的关键过程及其可持续机理”中第一课题“物质沿食物网传递的生物地球化学基础研究”(2006CB400601)和国家自然科学基金资助项目“生源颗粒物对铝的清除及其在沉积物中的记录”(40606028)的资助。

## 博士在读期间主要的学术论文成果:

1. Ren J.L., Zhang J., Li D.D., Cheng Y. and Liu S.M., 2010. Behavior of dissolved inorganic arsenic in the Yellow Sea and East China Sea. *Deep-Sea Research II*, 57, 1035-1046. doi:10.1016/j.dsr2.2010.02.005. (SCI 收录)
2. Ren J.L., Liu S.M. and Zhang J., 2009. Dissolved Inorganic Arsenic in the Yellow Sea and the East China Sea—Distributions and Seasonal Variations. *Marine Science Bulletin* 11(1): 24-36.
3. Ren J.L., Mi T.Z., Dou W.W., Liu S.M. and Zhang J., 2008. Colorimetric determination of nanomolar concentrations of silicate in natural water after liquid-liquid extraction into MIBK. *Acta Oceanologica Sinica*, 27(1), 137-146. (SCIE 收录)
4. Ren J.L., Zhang J., Li D.D., Cheng Y. and Liu S.M., 2007. Speciation and seasonal variations of dissolved inorganic arsenic in Jiaozhou Bay, North China. *Water, Air & Soil Pollution: Focus*, 7: 655-671. (SCI 源期刊)
5. 任景玲, 李丹丹, 张经, 刘素美, 吕瑞华, 2007. 黄、东海溶解态无机砷的形态及其分布, 海洋环境科学, 26(3): 211-216.
6. Ren J.L., Zhang J., Li J.B., Yu X.Y., Liu S.M. and Zhang E.R., 2006. Dissolved aluminum in the Yellow Sea and East China Sea – Al as a tracer of Changjiang (Yangtze River) discharge and Kuroshio incursion. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 68: 165-174. (SCI 收录)
7. 任景玲, 张经, 刘素美, 2005. 以 Al/Ti 比值为地球化学示踪剂反演海洋古生产力的研究进展. 地球科学进展, 20 (12): 1314-1320.
8. Cheng Y., Ren J.L., Li D.D., Liu S.M. and Zhang J., 2006. Distribution of Dissolved Inorganic Arsenic and Its seasonal variations in the Coastal Area of the East China Sea. *Journal of Ocean University of China*, 5(3): 243-250.
9. 谢亮, 任景玲, 张经, 刘素美, 魏皓, 2007. 胶州湾中溶解态铝的初步研究, 中国海洋大学学报, 37(1): 135-140.
10. 窦维伟, 任景玲, 刘素美, 张经, 吴莹, 2007. 春季黄海及东海悬浮物中某些地球化学组分的分布特征、来源及其影响因素的研究. 中国海洋大学学报, 37: 213-218.
11. Li J.B., Ren J.L., Zhang J. and Liu S.M., 2008. The distribution of dissolved aluminum in the Yellow Sea and East China Sea. *Journal of Ocean University of China*, 7(1): 48-54.
12. 闫哲, 任景玲, 刘素美, 张经, 张继红, 2008. 桑沟湾总溶解态无机砷的分布与季节变化. 海洋环境科学, 5: 432-436.
13. 张国玲, 任景玲, 张继红, 张经, 2010. 桑沟湾养殖区铝的分布及季节变化. 海洋环境科学, 已接收.
14. 张金娥, 任景玲, 闫哲, 2010. 东海陆架区总溶解态无机砷的分布与季节变化, 海洋科学, 已接收.