

刘家琦, 任景玲, 陈晶, 等. 桑沟湾不同形态锰的分布、季节变化及影响因素[J]. 海洋学报, 2021, 43(2): 16–27, doi:10.12284/hyxb2021018
Liu Jiaqi, Ren Jingling, Chen Jing, et al. Distributions, seasonal variations and influence factors of different manganese species in the Sanggou Bay[J]. Haiyang Xuebao, 2021, 43(2): 16–27, doi:10.12284/hyxb2021018

桑沟湾不同形态锰的分布、季节变化及影响因素

刘家琦¹, 任景玲^{1*}, 陈晶¹, 房瑞雪¹, 蒋增杰²

(1. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 利用催化动力学分光光度法和两步提取法对 2011 年 4 月 (春)、8 月 (夏)、10 月 (秋) 和 2012 年 1 月 (冬) 桑沟湾海域溶解态无机锰 (DIMn) 和表层沉积物中的锰的含量进行测定。结果表明, 桑沟湾 4 个季节 (春季至冬季, 后同) DIMn 浓度呈现出近岸高、远岸低的分布特点, 其平均浓度分别为 (60.5±43.1) nmol/L、(42.0±30.5) nmol/L、(23.4±11.2) nmol/L 和 (18.2±13.5) nmol/L, 呈现出明显的季节变化, 即春季最高, 夏季、秋季次之, 冬季最低; 与相邻的俚岛湾和爱莲湾相比, 桑沟湾春季、夏季 DIMn 的浓度较高, 秋季、冬季则没有显著性差异。桑沟湾表层沉积物中总 Mn 在 4 个季节的含量分别为 (861±308) mg/kg、(915±322) mg/kg、(589±108) mg/kg、(653±185) mg/kg, 表层沉积物中醋酸提取态 Mn 在 4 个季节的含量分别为 (500±272) mg/kg、(502±232) mg/kg、(322±81) mg/kg、(345±91) mg/kg, 两者均表现出近岸高、远岸低的分布特点。醋酸提取态 Mn 的含量在春季、夏季要显著高于秋季、冬季。悬浮颗粒物的吸附和浮游生物利用是影响桑沟湾 DIMn 浓度与分布的重要因素。桑沟湾 DIMn 的源主要包括河流及地下水输送、大气输送、沉积物-水界面释放; 汇主要包括养殖生物的清除、向黄海的输送等。简单箱式模型收支计算结果显示, 桑沟湾 DIMn 的源略大于汇, 表明除了养殖生物的清除和向黄海的输送, 桑沟湾 DIMn 还存在其他汇。本研究的结果为桑沟湾 DIMn 的生物地球化学循环的深入认识提供了基础数据。

关键词: 溶解态锰; 沉积物; 分布; 季节变化; 影响因素; 收支; 桑沟湾

中图分类号: P734

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2021)02-0016-12

1 引言

锰 (Mn) 在地壳中的含量位于第 12 位, 质量分数为 0.071 6%^[1]。在天然水环境中, 岩石风化产物中 Mn 的溶解度通常较低, 并且逗留时间短, 故海洋中溶解态无机锰 (DIMn) 浓度较低, 一般 1 L 海水中只有几 nmol, 属于微量元素^[2]。Mn 的生物地球化学行为受海水的氧化还原环境、生物活动、颗粒物-水界面反应以及光化学反应等过程的影响, 不同海区其含

量、存在形态及分布存在较大差异。在大洋中, DIMn 的来源主要包括大气颗粒物的沉降溶解、河流输入、海底沉积物的释放、海底热液输入等^[3-4], 而近岸海域 DIMn 主要受河流输入和人类活动影响。颗粒物的吸附和浮游植物的吸收利用可以将 DIMn 清除出水体。Mn 在自然界中共存在 5 种价态 (+2、+3、+4、+6、+7), 是典型的氧化还原敏感型元素。从热力学角度考虑, 在缺氧或无氧的环境中, 锰元素主要以溶解态 Mn²⁺ 离子的形式存在, 而在氧化性的水环境中,

收稿日期: 2020-07-13; 修订日期: 2020-10-10。

基金项目: 国家自然科学基金 (41676072); 山东省“泰山学者”工程专项经费和青岛海洋科学与技术国家实验室“鳌山人才”计划项目 (2015AS-TP-OS08)。

作者简介: 刘家琦 (1997—), 男, 山东省日照市人, 主要从事微量元素海洋生物地球化学循环研究。E-mail: ljqs388@stu.ouc.edu.cn

* 通信作者: 任景玲, 教授, 主要从事微量元素生物地球化学循环研究。E-mail: renjingli@ouc.edu.cn

Mn^{2+} 易被氧化成 Mn^{4+} ,最终转化为颗粒态 MnO_2 的形式被清除出水体^[3,5-6]。在沉积物-水界面,锰的内部循环取决于沉积物-水界面的氧化还原条件,在缺氧或无氧环境中 Mn^{4+} 被还原成 Mn^{2+} ,向上覆水扩散;当其在氧化性环境中会转化为 Mn^{4+} ,被埋藏在沉积物中^[7]。锰是浮游植物生长所必须的微量营养元素之一,是叶绿素合成和自由基清除酶促反应中的重要辅助因子^[8]。在微量营养元素Fe匮乏的条件下,现场观测和实验室Mn富集实验均证明,DIMn可能是浮游植物生长的限制因子^[9-10]。Mn是国际海洋科学研究计划痕量元素及同位素的海洋生物地球化学循环研究(GEOTRACES)规定的关键参数之一,常常作为示踪剂追踪海洋中氧化还原环境的变化,其浓度、分布和迁移转化的研究具有重要意义。

桑沟湾位于山东半岛东端,湾口向东,面临黄海,属于典型的半封闭型海湾。海湾水域面积为143.20 km²,湾内平均水深7.5 m,最大水深15 m。入湾的主要河流为沽河、十里河、桑干河等,均为山溪性河流,年平均径流总量为 2×10^8 m³,约为湾内总海水体积的17%,年沙输入量为 17.1×10^4 t。桑沟湾海底地势平坦,其沉积物类型主要是砂砾、细砂、细砂质粉砂、粉砂、黏土质粉砂,其中黏土质粉砂的分布占到了湾内面积的85%^[11]。作为我国北方重要的水产养殖基地,桑沟湾养殖海域面积超过60 km²,在湾外及水深较深、流速较大处以海带养殖为主,湾内水浅处以海带和贝类(牡蛎、贻贝等)间养或以贝类养殖为主^[12]。双壳类和海带养殖面积可达桑沟湾养殖海域面积的2/3^[13]。各季节养殖生物量影响海水交换,秋季水交换较好,平均半交换期为30 d,而在养殖生物生长旺盛的春季、夏季,湾内海水的平均半交换期分别为38.5 d和31.5 d^[14]。

近几年来多位研究者对桑沟湾痕量金属的分布及变化特征开展了调查研究,如闫哲等^[15]和李磊等^[16]对桑沟湾内溶解无机砷的分布、季节变化和影响因素进行探索与研究;张国玲等^[17]对湾内溶解态铝的分布、季节变化进行初步探索;房瑞雪等^[18]进一步指出周边河流及地下水的输入、与黄海水的交换、大气输送、养殖生物和悬浮颗粒物(Suspend Particle Matter, SPM)对溶解态铝分布的影响;王希龙等^[19]运用地下水端元²²³Ra和²²⁴Ra活度及地下水贡献的过剩²²³Ra和²²⁴Ra的量估算了桑沟湾海底地下水的排放量;Zhu等^[20]对桑沟湾这一典型水产养殖区表层海水中溶解态Fe的季节性分布进行了研究;张晓慧等^[21]对桑沟湾溶解态Fe的分布、季节变化及影响因素进行了更深入的研究。相比之下,桑沟湾海域Mn的研究相对欠

缺,本文报道了2011-2012年4个季节桑沟湾内DIMn和沉积物中总Mn和醋酸提取态Mn的分布和季节变化,探讨了影响桑沟湾海水DIMn和表层沉积物中不同形态Mn分布的主要因素,并对其DIMn的源、汇通量进行了计算。研究结果丰富了桑沟湾不同形态Mn的数据,有助于更加深入认识受养殖活动影响显著的近岸海湾中Mn的海洋生物地球化学行为。

2 采样与分析方法

2.1 样品采集和预处理

分别于2011年4月(春)、8月(夏)、10月(秋)和2012年1月(冬)采集桑沟湾表层、底层海水样品,其中2011年4月只采集表层水样,采样站位如图1所示。俚岛湾、爱莲湾与桑沟湾地理位置相近,均位于山东半岛东端,气候条件和人文环境几乎相同。为对比不同水文环境对DIMn分布和季节变化的影响,对桑沟湾附近的爱莲湾和俚岛湾也进行了采样调查。除大面观测站外,图1还给出了2012年6月桑沟湾主要入湾河流和地下水的采样站位,以期衡量陆源输入对桑沟湾DIMn分布的影响。河流采样站位于河流中下游(盐度为0),距离入海口3~10 km,包括桑干河、十里河、沽河和八河水水库等,地下水采样站分别位于环桑沟湾的6处井水。沉积物样品采集站位仅分布于桑沟湾内,与湾内溶解态样品相比,个别站位因海流过急或者沉积类型为砂质沉积的原

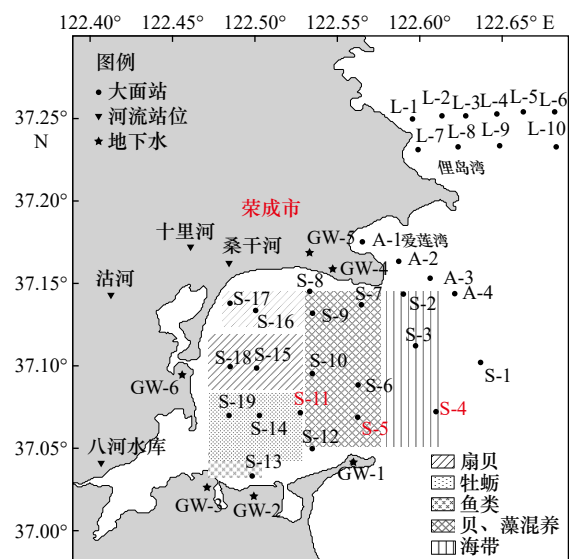


图1 桑沟湾采样站位图(2013年4月航次在红色站位采集了沉积物孔隙水样品)

Fig. 1 Sampling stations in the Sanggou Bay (sediment pore water samples were collected at red stations during the April 2013 cruises)

因而没有能够获得沉积物样品。沉积物样品利用箱式采泥器采集获得,取表层 1~2 cm 的样品装到密封的塑封袋中,冷冻保存。样品在分析之前需用冷冻干燥机进行干燥,然后用玛瑙研钵研磨后进行混酸消解后测定。直接取箱式采泥器中沉积物表层 2 cm 进行恒温离心(3 000 r/min, 15 min),取上清液经孔径为 0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤得到孔隙水,将其装入预先洗净的聚乙烯瓶中密封冷冻保存。雨水的采集是在观测期间遇到降雨事件时,用采雨器(距地面 1.5 m)收集雨水样品后,立即过滤装入预先洗净的聚乙烯瓶中密封保存。

调查船为有机动力的木船,在船头使用有机玻璃采水器采集痕量元素样品。采水器内壁事先用酒精和 Milli-Q 水清洗。采样瓶和样品瓶使用前均用体积比为 1:5 的盐酸浸泡约 1 周,然后依次用蒸馏水和 Milli-Q 水洗净,装入双层洁净塑封袋中备用。

所有溶解态样品采集后用经盐酸处理的 Nal-gene 过滤器和孔径为 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜(经 pH=2 的 HCl 浸泡,用 Milli-Q 水浸泡平衡到中性)过滤,过滤后将样品装入聚乙烯样品瓶中,冷冻(-20 $^{\circ}\text{C}$)保存。滤膜上所得即为 SPM 样品,其含量是过滤前后烘干滤膜的质量差值。现场条件下将 Milli-Q 水过滤做空白水样,以衡量现场采样条件、样品瓶对样品中 DIMn 浓度的影响。温度、盐度数据通过 Multi 350i 多参数水质分析仪现场测定获得。叶绿素 *a* (Chl *a*) 浓度根据《海洋监测规范》中的方法,利用 Turner II 型荧光光度计测定获得。

2.2 样品测定

在实验室中采用催化动力学分光光度法测定海水、雨水及孔隙水样品中 DIMn 的浓度^[2]。该方法检出限为 0.6 nmol/L,对空白样品和浓度为 5.5 nmol/L 的样品分析的精密密度分别为 6.8% 和 2.7%。采用本方法测定了中国环境保护标准样品(GSB 07-1189-2000),分析结果(0.30 \pm 0.008) $\mu\text{g/L}$ 与推荐值(0.30 \pm 0.015) $\mu\text{g/L}$ 无显著性差异(t 检验, $p < 0.05$, $n = 11$)。利用两步提取法提取沉积物中的 Mn(两步提取法是利用 25% 的醋酸(HAc)进行第一次提取,测定上清液中的醋酸提取态 Mn(HAc-Mn),倾去上清液后加入硝酸超声 1 h,再转移到消化杯中,用硝酸和高氯酸清洗后的清洗液也一并倒入消化杯,然后再加入氟化氢(HF)加热浓缩,最后将浓缩液用 1% 盐酸稀释定容进行测定),然后采用催化动力学分光光度法测定其中 Mn 的含量。通过该法对国家标准物质水系沉积物(GSD-9)中 HAc-Mn 和总锰(TMn_s)进行平行测定,精密密度分别为

3.0% 和 4.3%,与给定 TMn_s 的推荐值不存在显著性差异(t 检验, $p < 0.05$, $n = 7$),回收率为 99.9%。

3 结果与讨论

3.1 桑沟湾 DIMn 的分布及季节变化

表 1 给出了 2011-2012 年 4 个季节(分别用 4 月、8 月、10 月和 1 月代表 4 个季节)桑沟湾内海水温度、盐度、SPM、叶绿素 *a* (Chl *a*) 的浓度范围及平均值。由表 1 可知,桑沟湾海水 DIMn 的浓度在春季最高,夏季次之,秋季、冬季较低,存在明显的季节性差异(t 检验, $p < 0.05$, $n = 19$)。桑沟湾海水盐度基本表现为由近岸向外海升高,夏季盐度梯度变化比春季、秋季和冬季明显^[2]。湾内养殖生物在春季、夏季从生长到成熟^[16],严重阻碍了湾内外水体交换,且夏季雨量增大,大量淡水入湾导致桑沟湾与外海之间有明显的盐度梯度。在秋季、冬季,主要受到淡水输入减少的影响,湾内外的盐度梯度较小。另外,秋季、冬季网架养殖的海带收获,湾内外水交换通畅也是造成湾内外海水盐度梯度不大的原因。

桑沟湾水深较浅,表层、底层海水混合均匀,海水整体上不存在显著性差异(t 检验, $p < 0.05$, $n = 19$)。所以该湾表层、底层海水 DIMn 的分布规律相似,因此本文只给出表层海水 DIMn 的分布等值线图。由图 2 可知,2011 年 4 月航次近岸 S-13、S-18、S-19 等

表 1 2011-2012 年桑沟湾 4 个航次的温度、盐度、SPM、Chl *a* 和 DIMn 的浓度范围

Table 1 The ranges of temperature, salinity, SPM, and concentrations of Chl *a* and DIMn in the Sanggou Bay from 2011 to 2012

航次	2011年4月	2011年8月	2011年10月	2012年1月
温度/ $^{\circ}\text{C}$	5.5~11.6 (9.0 \pm 2.1)	18.5~24.2 (21.4 \pm 2.0)	14.9~17.5 (16.5 \pm 0.8)	1.9~5.6 (3.8 \pm 1.2)
盐度	30.21~30.74 (30.51 \pm 0.12)	26.17~31.41 (29.39 \pm 1.78)	30.57~31.37 (31.18 \pm 0.23)	31.32~31.57 (31.52 \pm 0.06)
SPM/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	10.8~63.98 (29.9 \pm 15.2)	9.2~32.8 (17.3 \pm 3.5)	13.8~73.9 (22.5 \pm 6.3)	8.0~67.2 (28.2 \pm 15.5)
DIMn浓度 ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	12.5~579.3 (170.0 \pm 163.7)	19.1~182.9 (42.0 \pm 30.5)	8.9~49.4 (23.4 \pm 11.2)	5.4~56.0 (18.2 \pm 13.5)
Chl <i>a</i> 浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.7~2.7 (1.3 \pm 0.6)	5.7~38.7 (14.4 \pm 9.7)	0.7~19.6 (6.5 \pm 6.0)	0.4~2.9 (0.9 \pm 0.6)

注:括号内为平均值 \pm 标准偏差。

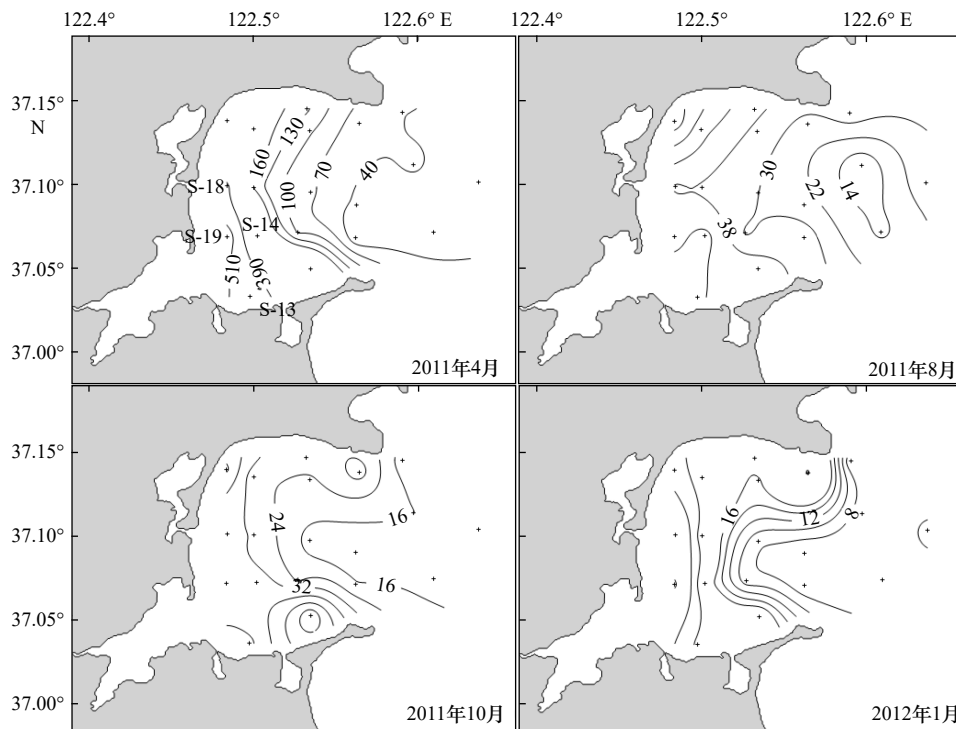


图2 桑沟湾表层海水 DIMn (nmol/L) 的平面分布

Fig. 2 The horizontal distributions of DIMn (nmol/L) in the surface layer of the Sangou Bay

几个站位表层 DIMn 浓度出现异常高值, 是 2013 年 4 月航次相同站位的 DIMn 浓度(实验室未发表数据)的好几倍, 其他站位两年之间不存在显著差异 (t 检验, $p < 0.05$, $n = 12$), 因此 2011 年 4 月航次近岸站位可能受到偶发性的城市排污等因素影响, 所以在后面的讨论中并不包含 2011 年 4 月航次近岸的异常站位 DIMn 的浓度数据。桑沟湾表层海水 DIMn 的分布在整体上呈现为由近岸向外海逐渐降低的趋势, 高值常常出现在近岸, 主要是受河流输入的影响。在春季、夏季, 桑沟湾的河流输入量较大, 同时受养殖生物影响, 湾内外海水交换较弱, 两个季节 DIMn 浓度梯度变化明显; 秋季、冬季海水交换良好且河流径流量减小,

使湾内外的 DIMn 浓度梯度不大。

图 3 给出了 4 个季节桑沟湾、俚岛湾和爱莲湾的盐度与海水 DIMn 浓度的对比。由图 3b 可知, 在春季、秋季和冬季, 3 个海湾的平均盐度不存在显著性差异 (t 检验, $p < 0.05$, $n = 19$), 而在夏季, 桑沟湾平均盐度明显低于俚岛湾和爱莲湾。造成这种差异的原因是桑沟湾属于半封闭型海湾, 并且养殖面积相对较大, 夏季湾内养殖生物阻碍了湾内外的海水交换; 而且桑沟湾入湾河流比其他两个海湾多, 淡水输入较大。由图 3a 可知, 春季、夏季受河流输入的影响显著, 桑沟湾海水 DIMn 的浓度显著高于其他两个海湾; 秋季、冬季大部分养殖生物收获后, 桑沟湾内外

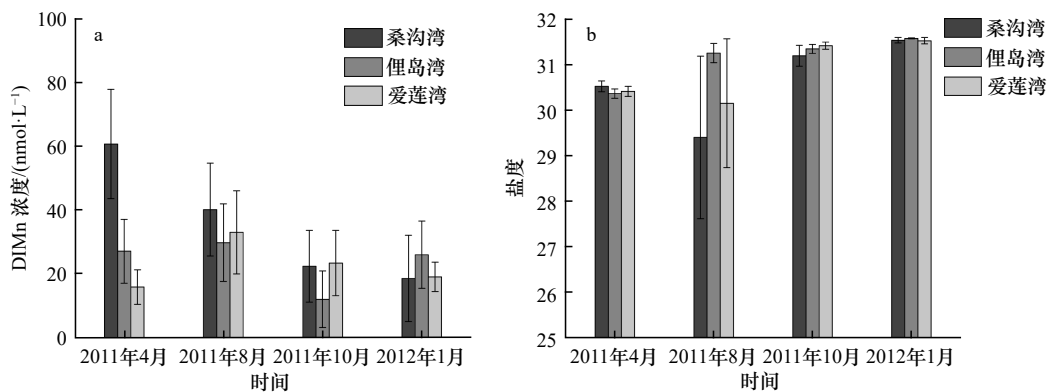


图3 桑沟湾、俚岛湾和爱莲湾盐度与溶解态锰浓度对比

Fig. 3 Comparison of salinity and concentration of DIMn in the Sangou Bay, the Lidao Bay and the Ailian Bay

海水交换变强,受外海海水入侵影响变大, DIMn 的浓度与其他两个海湾相比没有显著性差异(t 检验, $p < 0.10$, $n=19$)。

我国河口、陆架边缘海及世界主要大洋、海湾中 DIMn 的浓度对比见表 2。由于 DIMn 受陆源输入影响显著,桑沟湾又属于半封闭式的海湾,桑沟湾 DIMn 的浓度要高于世界大洋和大多数陆架边缘海。另外,桑沟湾特殊的养殖环境也使得该区域 DIMn 浓度的季节变化更加明显。桑沟湾属于半封闭性海湾受陆源输入及养殖活动影响明显,而东海、南海属于陆架边缘海,受大洋水团影响显著,因此东海、南海 DIMn

的浓度远低于桑沟湾海水的浓度。在缺氧环境中,高价态的 Mn 易被还原成 Mn^{2+} ,使 DIMn 浓度出现高值,因此在缺氧海域中的 DIMn 浓度远高于桑沟湾的浓度;在不同河口区,由于受到絮凝、颗粒物吸附、水团混和等影响,使河口 DIMn 表现出保守或不保守的行为。因此,长江口区域 DIMn 的浓度要低于桑沟湾 DIMn 的浓度^[23],珠江口 DIMn 的浓度要高于桑沟湾 DIMn 的浓度^[24]。

3.2 桑沟湾表层沉积物中不同形态锰的分布及季节变化

大量饵料的投放、养殖生物的大量排泄物、未收

表 2 部分海湾、陆架边缘海及大洋中 DIMn 的浓度

Table 2 The concentration of DIMn in some bays, shelf marginal seas and oceans of the world

海域	时间	表层 DIMn 浓度/(nmol·L ⁻¹)	底层 DIMn 浓度/(nmol·L ⁻¹)	参考文献
桑沟湾	2011年4月	12.5~152.7		本文
	2011年8月	7.4~67.1	19.2~84	本文
	2011年10月	9.1~63.1	7.2~48.2	本文
	2012年10月	5.8~56	5.4~52.3	本文
长江口	2012年3月	2.5~55.1	2.1~59.6	[23]
	2012年7月	4.2~74.1	6.9~63.3	[23]
珠江口	2009年5~8月	2.1~1 660		[24]
东海	2011年5月	2.6~21.8	1.5~10.2	[25]
	2011年8月	4.2~15.5	3.8~140.7	[25]
	2011年11月	2.5~13.9	3.5~19.5	[25]
	2013年5月	2.9~29.1	2.5~27.7	未发表数据
	2013年8月	3.1~43.6	2.3~81.5	未发表数据
	2013年11月	2.2~10.2	1.1~15.2	未发表数据
	2015年6月	1.8~7	0.5~4.1	[26]
南海	2011年8月	3.0~28.2	1.3~30	未发表数据
	2014年10月	3.7~6.1	0.8~4.6	[26]
	2015年6月	1.8~7	0.5~4.1	[26]
	2015年7月	1.9~16.2	0.6~14.7	未发表数据
哈德逊河口	1995年10月/1996年10月	33.0~1 460		[27]
杰克逊港口	1999年2月~2001年1月	5.9~1 836.4		[28]
太平洋(HOT-ALOHA)	2001年4月/2002年6月	1.2~1.7	0.26~0.31	[29]
西北太平洋	2008年7~8月	1.3~2.6	0.3~0.7	[30]
南大洋	2008年2~3月	0.04~0.64	0.07~0.23	[3]
加利福尼亚湾	1996年9月/1997年3月	1.7~6.9	>6	[31]
黑海	2001年6月	<100	6 000~8 000	[32]
波罗的海	2008年7~8月	1 000	5 000	[30]

获的残渣沉积造成桑沟湾内沉积物的沉降速率较高, 平均沉降速率为 $1.13 \text{ cm/a}^{[33]}$ 。图 4 给出了桑沟湾 4 个季节表层沉积物中 TMn_s 和 HAc-Mn 平面分布, 桑沟湾沉积物中 HAc-Mn 与 TMn_s 的分布规律一致, 并且与桑沟湾 DIMn 的分布相似, 均呈现出近岸高、远岸低的特点。 TMn_s 和 HAc-Mn 含量最大值出现在近岸, 主要是受河流输入的影响。在春季、夏季, 桑沟湾周边的河流输入量较大, 同时受养殖生物影响, 湾

内外海水交换较弱, 两个季节沉积物中 TMn_s 和 HAc-Mn 的含量梯度变化明显, 在秋季、冬季, 陆源输入减少和海水混合均匀导致沉积物中 Mn 的含量梯度变化不大。表 3 给出了桑沟湾 4 个季节表层沉积物中 HAc-Mn 和沉积物中 TMn_s 含量变化范围, 表层沉积物中 HAc-Mn 的含量在 $177 \sim 1\,129 \text{ mg/kg}$ 范围之间波动, 对比 4 个季节相同采样区域的结果, 春季、夏季的 HAc-Mn 含量要显著高于秋季、冬季 (t 检验, $p < 0.05$,

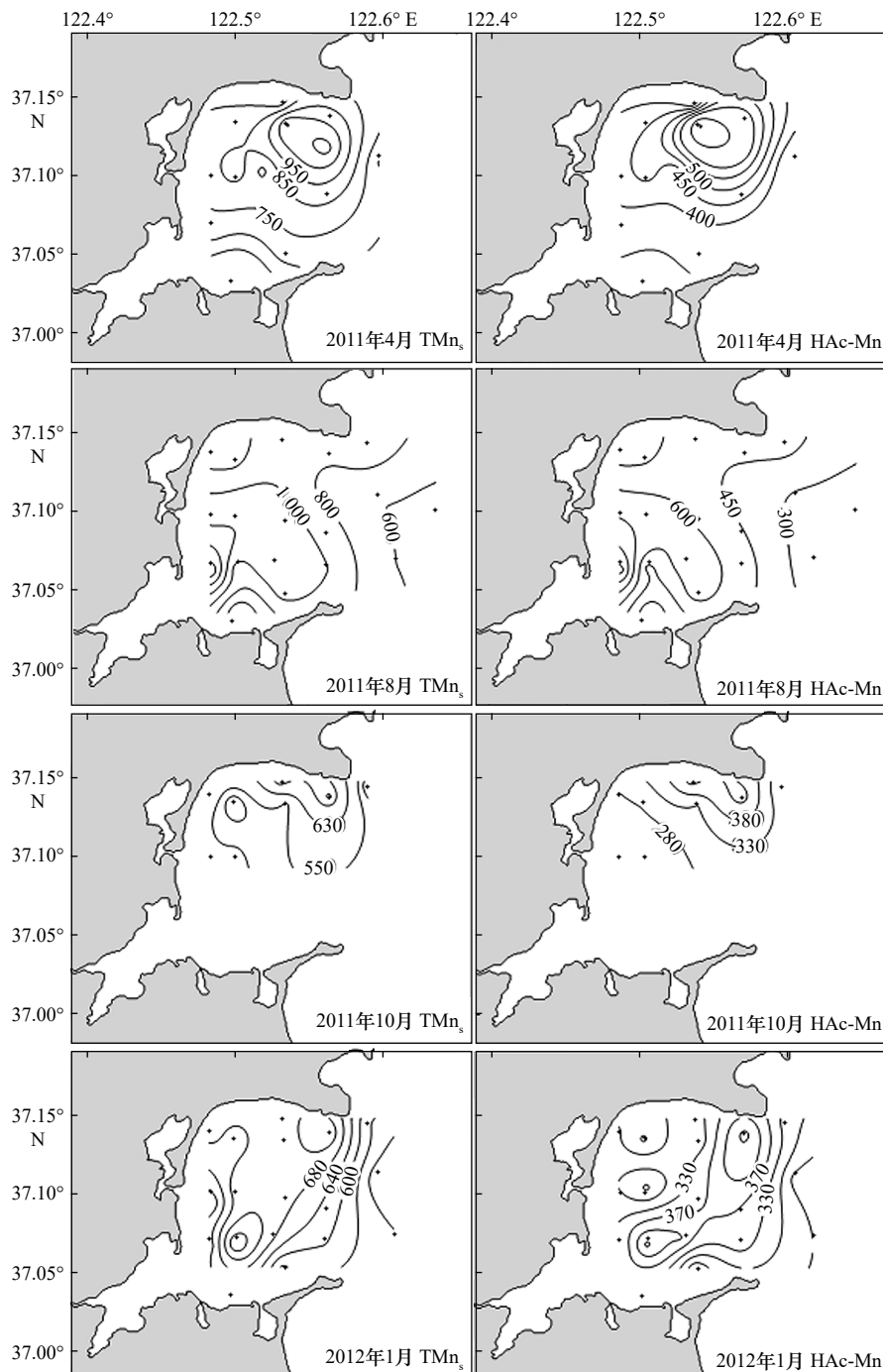


图 4 桑沟湾表层沉积物中 TMn_s (mg/kg) 和 HAc-Mn (mg/kg) 的平面分布

Fig. 4 The horizontal distributions of TMn_s (mg/kg) and HAc-Mn (mg/kg) in the surface layer of the sediments in the Sanggou Bay

表 3 2011–2012 年桑沟湾表层沉积物中 TMn_s 和 HAc-Mn 的含量范围

Table 3 The content ranges of TMn_s and HAc-Mn in the surface sediment of the Sanggou Bay from 2011 to 2012

时间	TMn_s 含量/($mg \cdot kg^{-1}$)	HAc-Mn 含量/($mg \cdot kg^{-1}$)
2011年4月	363~1 507(861±308)	297~1 129(500±272)
2011年8月	392~1 742(915±322)	177~1 108(502±232)
2011年10月	474~760(589±108)	238~450(322±81)
2012年1月	487~801(653±85)	219~552(345±91)

注: 括号内为平均值±标准偏差。

$n=8$), 表层沉积物中 TMn_s 不存在季节的显著性差异 (t 检验, $p < 0.05$, $n=8$)。表层沉积物中 HAc-Mn 的这种季节性差异与湾内海水中 DIMn 的季节性差异相似, 这主要是由于春季、夏季是湾内养殖生物生长旺期, 湾内饵料大量投放、养殖生物大量排泄以及陆源输入, 造成春季、夏季海水中 DIMn 的浓度较高。海水中的 DIMn 被生物利用后, 随生物排泄物及生物组织沉降或者被颗粒物吸附等作用从水体中清除并最终转移到沉积物中, 因此造成表层沉积物中 HAc-Mn 含量显著高于秋季、冬季。

3.3 影响桑沟湾海水 DIMn 浓度及分布的主要因素

3.3.1 颗粒物吸附-解吸对溶解态锰分布的影响

桑沟湾海水 4 个季节盐度和 DIMn 浓度之间的相关关系见图 5a, 图中理论稀释线(TDL)以俚岛湾最靠外海的 L-6 和 L-10 站位 DIMn 的平均浓度(23.21 nmol/L)作为黄海水端元, 以沽河的 DIMn 为淡水端元(1 236 nmol/L)。由图中可以看出, 桑沟湾大部分站位 DIMn 的浓度在理论稀释线以下, 表明湾内清除效应显著, 可能与湾内生物利用和 SPM 的吸附清除有关。

天然水体中的 Mn 主要来源于陆源的风化物质, 水中的 SPM 对 Mn 的吸附-解吸作用使其既是海水中 DIMn 的来源也可能是汇。由图 5b 可以看出, SPM

对 DIMn 的影响较为复杂, 不同季节的影响也有差异, 从总体上来看, 桑沟湾内的 SPM 对 DIMn 存在一定的清除作用, 这表明水体中 DIMn 有一部分被吸附到颗粒物表面并随颗粒物沉降到海底, 进而从水体中清除。

3.3.2 浮游生物的吸收

为研究浮游生物活动对桑沟湾海水中 DIMn 分布的影响, 仅考虑水团的物理混合, 以夏季沽河水和黄海水为两个混合端元来估算桑沟湾海水中 DIMn 的理论值, 其计算公式为

$$S_a = S_R x + S_Y y, \quad (1)$$

$$x + y = 1, \quad (2)$$

$$C_c = C_R x + C_Y y, \quad (3)$$

$$C_c = \frac{C_a - C_c}{C_a}, \quad (4)$$

式中, S_a 为实测盐度; S_R 为河水盐度($S_R=0$); S_Y 为黄海水的平均盐度($S_Y=32$); x 为水团混合中河水端元所占的比例; y 为黄海水端元所占的比例; C_c 为 DIMn 的估算值; C_R 为沽河水中 DIMn 的浓度值(1 236 nmol/L); C_a 为 DIMn 的实测值; 以俚岛湾最靠外海的 L-6 和 L-10 站位 DIMn 的平均浓度(30.85 nmol/L)作为黄海水端元 C_Y 。最后由公式(4)得出实测值与估算值之间差值占实测值的比例 C_c 。

桑沟湾区域 C_c 与叶绿素 a 浓度之间的关系如图 6 所示, 由图中可以看出 C_c 与叶绿素 a 浓度呈显著的负相关, 表明浮游植物对桑沟湾内海水中 DIMn 的清除存在一定贡献。

3.4 桑沟湾 DIMn 的收支估算

3.4.1 周边河流及地下水的输入

沽河是流入桑沟湾最大的河流, 年均径流量约占桑沟湾周边河历年均径流总量的 70%^[11]。另外, 八河水库是荣成市最大的水库, 在泄洪时将淡水排入桑沟湾。图 7 给出了 2012 年 6 月丰水期桑沟湾周边主要

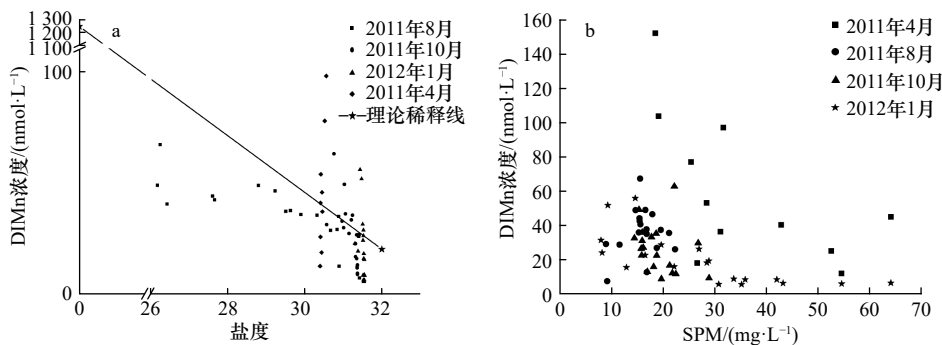


图 5 桑沟湾盐度 (a) 及 SPM (b) 与 DIMn 的关系

Fig. 5 Relationship between DIMn and salinity (a), SPM (b) in the Sanggou Bay

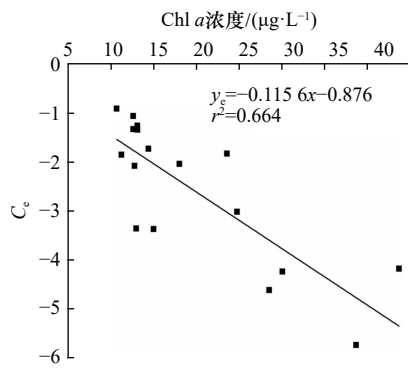


图6 溶解态锰浓度的估算偏差比值 C_e 与 Chl a 浓度的关系

Fig. 6 Relationship between C_e and Chl a in the Sanggou Bay

河流和地下水中 DIMn 的浓度。受人为活动的影响, 桑沟湾周边河流中 DIMn 的浓度差异较大, 变化范围为 93.4~1 236 nmol/L。由于缺乏周边其他河流的年均径流量的准确数据, 忽略其他河流对桑沟湾 DIMn 分布的影响, 且近年来桑沟湾近岸河流的年平均径流量有所降低, 为减小估算误差, 将沽河对桑沟湾 DIMn 的贡献采用年均径流总量的 80% 进行估算^[16]。计算公式为

$$Y_Q = C_{\text{DIMn}} \times V \times 80\%, \quad (5)$$

式中, Y_Q 表示河流年均输入 DIMn 的总量 (mol/a); C_{DIMn} 表示河流中 DIMn 的浓度 (mol/m³); V 表示桑沟湾周边河流的年均径流总量 (m³/a)。由该公式计算出周边河流每年对桑沟湾 DIMn 的贡献量为 19.8×10^4 mol/a。由此说明, 河流是桑沟湾海水中 DIMn 的一个重要来源, 同时也解释了桑沟湾 DIMn 浓度由近岸向海外海逐

渐减少的分布规律。

与河流相比, 地下水中 DIMn 的浓度较低 (平均浓度为 (18.2 ± 13.6) nmol/L), 根据镭放射性同位素示踪法估算出的桑沟湾地下水年均输送通量 (3.8×10^9 m³/a)^[19], 约为河历年均径流量的 20 倍。为减小误差, 取陆源地下水占总地下水通量的 10% 计算^[34], 根据下式计算得出地下水对桑沟湾 DIMn 的贡献量:

$$Y_G = SGD \times C_{\text{DIMn}}, \quad (6)$$

式中, Y_G 表示 DIMn 的地下水年输入总量 (mol/a); C_{DIMn} 表示地下水中 DIMn 的浓度 (mol/m³); SGD 表示地下水排放通量 (m³/a)。计算得出 DIMn 通过地下水向桑沟湾输入的总量为 0.7×10^4 mol/a, 约占河流输入量的 3.5%。

3.4.2 与黄海水的交换

桑沟湾海水与黄海水的交换同样会影响到湾内 DIMn 的分布。根据 LOICZ 模型^[35] 进行估算, 通过水量平衡原则, 由桑沟湾河历年均径流量、地下水排放通量、年均降雨量 ($V_p = 1.3 \times 10^8$ m³/a) 和年蒸发量 ($V_e = 1.5 \times 10^8$ m³/a), 计算出桑沟湾向黄海的年输出水量约为 6.7×10^8 m³/a; 由桑沟湾的平均盐度 (30.6) 和黄海的平均盐度 (32), 通过盐量收支平衡

$$V_x = \frac{V_R S_R}{(S_1 - S_2)}, \quad (7)$$

$$S_R = \frac{S_1 + S_2}{2}, \quad (8)$$

$$\Delta \text{DIMn} = V_R \text{DIMn}_R + V_x [\text{DIMn}_2 - \text{DIMn}_1], \quad (9)$$

$$\text{DIMn}_R = \frac{\text{DIMn}_2 + \text{DIMn}_1}{2}, \quad (10)$$

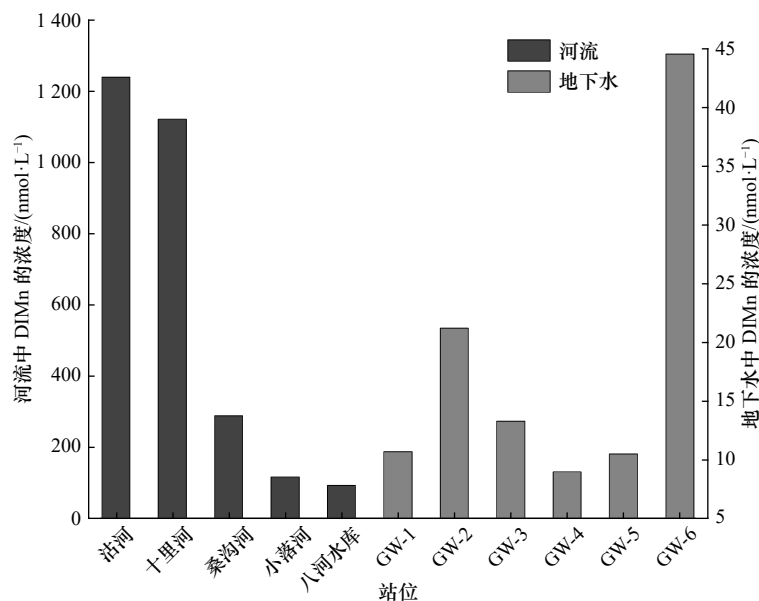


图7 2012年6月丰水期桑沟湾周边主要河流和地下水中 DIMn 的浓度

Fig. 7 Concentration of DIMn in major rivers and groundwater around the Sanggou Bay in the flood season of June 2012

式中, V_x 为根据盐量收支平衡的水交换通量; S_R 为湾内盐度 S_2 与黄海盐度 S_1 的平均值; ΔDIMn 为桑沟湾向黄海 DIMn 的交换量; DIMn_R 为湾内 DIMn₂ 值与黄海 DIMn₁ 值的平均值, 计算出黄海与桑沟湾达到盐量收支平衡的水交换量为 $V_x=1.5 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{a}$ 。由此估算出桑沟湾余流项向黄海输入 DIMn 的量为 $1.58 \times 10^4 \text{ mol/a}$, 桑沟湾和黄海之间 DIMn 交换量为 $1.69 \times 10^5 \text{ mol/a}$, 所以桑沟湾输入黄海的 DIMn 的量为 $1.85 \times 10^5 \text{ mol/a}$ 。

3.4.3 大气沉降输入

大气的干、湿沉降输入也是湾内 DIMn 的重要来源。根据以下公式对 DIMn 的大气干沉降输入量进行计算:

$$Y_{d1} = C_a \times A \times V_f \times S, \quad (11)$$

$$Y_{d2} = V_p \times C_p \times A, \quad (12)$$

式中, Y_{d1} 、 Y_{d2} 分别表示大气干、湿沉降输入 DIMn 的量 (mol/a); C_a 为气溶胶中 Mn 的浓度; V_f 为大气沉降速率 (cm/s); A 表示桑沟湾海域面积 (m^2); S 表示气溶胶中 Mn 的溶解度; V_p 为平均年降水量 (mm); C_p 为雨水中 DIMn 的浓度 (mol/L)。大气气溶胶中 Mn 的浓度取 10.78 ng/m^3 、沉降速率为 3 cm/s ^[36], 大气气溶胶中锰的溶解度为 50% ^[37-39]。根据以上数据计算得出, 大气干沉降通量为 $10.4 \times 10^3 \text{ mol/a}$, 桑沟湾收集雨水中 DIMn 的浓度为 17.8 nmol/L , 粗略计算出 DIMn 通过湿沉降的输入通量为 $2.3 \times 10^3 \text{ mol/a}$ 。所以由大气输入的 DIMn 的总量为 $1.27 \times 10^4 \text{ mol/a}$ 。

3.4.4 养殖生物清除

表 4 的养殖水产品的产量数据由荣成市渔业技术推广站 (<http://www.rcyyjs.com/message.asp>) 2012 年统计资料获得, 海带中 Mn 的含量为 20.67 mg/kg (干重)^[40], 因此可得出海带收割对海水中 Mn 的清除量约为 1757 kg/a ; 海带收割后会在湾的北部养殖龙须菜, 龙须菜中 Mn 的含量为 45.03 mg/kg (干重)^[41], 干湿重转化率以 5% ^[42] 计算, 得出龙须菜对海水中 Mn 的清除量为 57.2 kg/a ; 牡蛎中 Mn 的含量为 21.34 mg/kg ^[43], 因

此牡蛎对海水中 Mn 清除量为 1280 kg/a , 扇贝中 Mn 的含量为 4.06 mg/kg ^[44], 所以扇贝对海水中 Mn 的清除量为 60.9 kg/a 。基于以上所述, 桑沟湾内养殖生物对海水中 DIMn 总的清除通量 Y_B 约为 $5.74 \times 10^4 \text{ mol/a}$ 。

3.4.5 沉积物-水界面交换通量

因为 2011-2012 年航次数据没有采集桑沟湾沉积物孔隙水的样品, 用实验室 2013 年 4 月桑沟湾航次在 S-11、S-5、S-4 站位孔隙水中测定的 DIMn 浓度 ($68.0 \text{ } \mu\text{mol/L}$, 未发表数据) 做近似计算, 得到底层 DIMn 的浓度为 47.8 nmol/L ^[22]。沉积物-水界面的扩散通量用 Fick 扩散第一定律计算:

$$F_s = -D_s K \left(\frac{dC}{dx} \right), \quad (13)$$

式中, F_s 为沉积物-水界面 DIMn 的扩散通量; D_s 为分子扩散系数, 此处取 $5.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[45]; dC/dx 为界面 DIMn 的浓度梯度; K 为表层沉积物孔隙率, 此处取 0.7 ^[22]。根据上式再结合桑沟湾的面积得到沉积物向水体中 DIMn 的扩散通量 Y_S 为 $6.3 \times 10^4 \text{ mol/a}$ 。

3.4.6 桑沟湾溶解态锰的通量估算结果

桑沟湾 DIMn 的通量估算结果如图 8 所示。从图中可以看出, 桑沟湾 DIMn 的主要源为河流、地下水的输入、大气沉降和沉积物-水界面释放等, 其中河流输送占到了 DIMn 源的 70.5% ; 主要的汇为桑沟湾海水与黄海水体的交换以及养殖生物的清除, 其中与黄海水体的交换占到 DIMn 汇的 69.8% 。根据估算结果, 桑沟湾 DIMn 的源略大于汇, 差值为 $3.85 \times 10^4 \text{ mol/a}$, 约占总源的 13.7% , 由此可以看出, 桑沟湾 DIMn 可能存在其他的汇, 如悬浮颗粒物的吸附等。此外, 桑沟湾大气的干、湿沉降通量等数据来自文献, 并非实时观测数据; 浮游生物以及养殖鱼类清除作用也不容忽视, 这些因素都可能对桑沟湾 DIMn 的收支平衡产生影响。由桑沟湾 DIMn 的浓度及收支情况可以计算出桑沟湾内 DIMn 的存留时间为 47.7 d , 远低于大洋中 DIMn 的存留时间 $1.0 \sim 3.8 \text{ a}$ ^[38]。

表 4 桑沟湾水产品养殖周期及产量

Table 4 Aquaculture cycle and yield of aquatic products in the Sanggou Bay

养殖种类	播种期	收获期	产量/ 10^3 t
海带	11-12月	次年5-6月	85(干重)
龙须菜	6月	当年10月	25.4(湿重)
扇贝	10-11月	次年6-7月	15(湿重)
牡蛎	4-5月	次年11月	60(湿重)

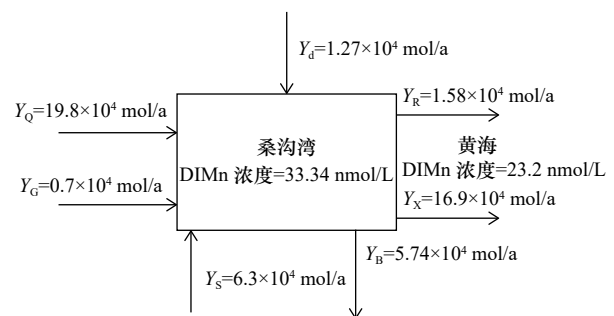


图 8 桑沟湾溶解态锰的通量

Fig. 8 DIMn budget in the Sanggou Bay

4 结论

通过对2011年4月、8月、10月和2012年1月桑沟湾海域海水DIMn以及表层沉积物中不同形态Mn浓度的分布、季节变化及其影响因素的探究,主要得出以下结论:

(1)2011–2012年4个季节中,桑沟湾海域海水中表层、底层DIMn浓度均呈现出由近岸向外海逐渐降低的分布趋势。桑沟湾海域中DIMn浓度存在明显的季节变化,春季最高,夏季次之,秋、冬季最低。

(2)2011–2012年4个季节中,桑沟湾表层沉积物中TMn_s和HAc-Mn的含量大致呈现由近岸向远海降低的分布趋势,而且HAc-Mn的含量存在明显的季节性变化,春、夏季的含量显著高于秋、冬季。

(3)讨论了SPM及浮游生物对桑沟湾内DIMn浓度及分布的影响,结果表明SPM、浮游生物对桑沟湾内DIMn均表现出一定的清除作用。

(4)影响桑沟湾DIMn浓度及收支的主要因素为河流及地下水的输入、大气输入、向黄海水的输送、养殖生物体的利用、沉积物-水界面释放等。通过对桑沟湾DIMn通量的估算发现,除了养殖生物体的清除、向黄海的输送,DIMn还存在其他汇。桑沟湾内DIMn的存留时间为47.7 d。

致谢: 感谢中国水产科学研究院黄海水产研究所、华东师范大学河口海岸国家重点实验室、中国海洋大学海洋生物地球化学实验室及荣成市海洋与渔业局的老师和同学们的帮助。

参考文献:

- [1] Wedepohl K H. The composition of the continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(7): 1217–1232.
- [2] Landing W M, Bruland K W. Manganese in the North Pacific[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 49(1): 45–56.
- [3] Middag R, De Baar H J W, Laan P, et al. Dissolved manganese in the Atlantic sector of the Southern Ocean[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2011, 58(25/26): 2661–2677.
- [4] Resing J A, Sedwick P N, German C R, et al. Basin-scale transport of hydrothermal dissolved metals across the South Pacific Ocean[J]. *Nature*, 2015, 523(7559): 200–203.
- [5] Sunda W G, Huntsman S A, Harvey G R, et al. Photoreduction of manganese oxides in seawater and its geochemical and biological implications[J]. *Nature*, 1983, 301(5897): 234–236.
- [6] 任景玲, 张桂玲, 刘素美, 等. 海洋中锰的生物地球化学循环研究[J]. *海洋科学进展*, 2012, 30(3): 432–440.
Ren Jingling, Zhang Guiling, Liu Sumei, et al. Review on the study of biogeochemical cycle of manganese in the oceans[J]. *Advances in Marine Science*, 2012, 30(3): 432–440.
- [7] Calvert S E, Pedersen T F. Sedimentary geochemistry of manganese; implications for the environment of formation of manganiferous black shales[J]. *Economic Geology*, 1996, 91(1): 36–47.
- [8] Bruland K W, Donat J R, Hutchins D A. Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters[J]. *Limnology and Oceanography*, 1991, 36(8): 1555–1577.
- [9] Buma A G J, De Baar H J W, Nolting R F, et al. Metal enrichment experiments in the Weddell-Scotia Seas: effects of iron and manganese on various plankton communities[J]. *Limnology and Oceanography*, 1991, 36(8): 1865–1878.
- [10] Peers G, Price N M. A role for manganese in superoxide dismutases and growth of iron-deficient diatoms[J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(5): 1774–1783.
- [11] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志: 第三分册[M]. 北京: 海洋出版社, 1991: 377–424.
Chinese Gulf Compilation Committee. Chinese Gulf (3rd Volume)[M]. Beijing: China Ocean Press, 1991: 377–424.
- [12] 蒋增杰, 方建光, 门强, 等. 桑沟湾贝类筏式养殖与环境相互作用研究[J]. *南方水产科学*, 2006, 2(1): 23–29.
Jiang Zengjie, Fang Jianguang, Men Qiang, et al. Studies on the interaction between shellfish long-line culture and environment in the Sungo Bay[J]. *South China Fisheries Science*, 2006, 2(1): 23–29.
- [13] Zhang Jihong, Hansen P K, Fang Jianguang, et al. Assessment of the local environmental impact of intensive marine shellfish and seaweed farming—Application of the MOM system in the Sungo Bay, China[J]. *Aquaculture*, 2009, 287(3/4): 304–310.
- [14] 孙耀, 赵俊, 周诗贻, 等. 桑沟湾养殖海域的水环境特征[J]. *中国水产科学*, 1998, 5(3): 69–75.
Sun Yao, Zhao Jun, Zhou Shilai, et al. Environmental features of cultural waters in Sanggou Bay[J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 1998, 5(3): 69–75.
- [15] 闫哲, 任景玲, 刘素美, 等. 桑沟湾总溶解态无机砷的分布与季节变化[J]. *海洋环境科学*, 2008, 27(5): 432–436.
Yan Zhe, Ren Jingling, Liu Sumei, et al. Distribution and seasonal variation of total dissolved inorganic arsenic in Sanggou Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2008, 27(5): 432–436.
- [16] 李磊, 任景玲, 刘素美, 等. 桑沟湾溶解态无机砷的分布、季节变化及影响因素[J]. *环境科学*, 2014, 35(7): 2705–2713.
Li Lei, Ren Jingling, Liu Sumei, et al. Distribution, seasonal variation and influence factors of dissolved inorganic arsenic in the Sanggou Bay[J]. *Environment Science*, 2014, 35(7): 2705–2713.
- [17] 张国玲, 任景玲, 张继红, 等. 桑沟湾养殖区铝的分布及季节变化[J]. *海洋环境科学*, 2010, 29(6): 843–847.

- Zhang Guoling, Ren Jingling, Zhang Jihong, et al. Distributions and seasonal variations of aluminum in Sanggou Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2010, 29(6): 843–847.
- [18] 房瑞雪, 任景玲, 李磊, 等. 桑沟湾溶解态铝的分布、季节变化及影响因素[J]. *海洋科学进展*, 2015, 33(3): 342–351.
Fang Ruixue, Ren Jingling, Li Lei, et al. The distributions, seasonal variations and influence factors of dissolved aluminium in the Sanggou Bay[J]. *Advances in Marine Science*, 2015, 33(3): 342–351.
- [19] 王希龙, 杜金洲, 张经. 基于 ^{223}Ra 和 ^{224}Ra 的桑沟湾海底地下水排放通量[J]. *海洋学报*, 2017, 39(4): 16–27.
Wang Xilong, Du Jinzhou, Zhang Jing. Submarine groundwater discharge into Sanggou Bay traced ^{223}Ra and ^{224}Ra [J]. *Haiyang Xuebao*, 2017, 39(4): 16–27.
- [20] Zhu Xunchi, Zhang Ruifeng, Liu Sumei, et al. Seasonal distribution of dissolved iron in the surface water of Sanggou Bay, a typical aquaculture area in China[J]. *Marine Chemistry*, 2017, 189: 1–9.
- [21] 张晓慧, 李磊, 任景玲, 等. 桑沟湾溶解态铁的分布、季节变化及影响因素[J]. *海洋环境科学*, 2019, 38(5): 656–662.
Zhang Xiaohui, Li Lei, Ren Jingling, et al. The distributions, seasonal variations and influence factors of dissolved iron in the Sanggou Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2019, 38(5): 656–662.
- [22] 房瑞雪. 桑沟湾不同形态锰的分布、季节变化及其影响因素[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
Fang Ruixue. Distributions, seasonal variations and influence factors of the different manganese species in the Sanggou Bay[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [23] 杨亭亭, 任景玲, 王召伟, 等. 长江口及邻近海域溶解态锰的分布及影响因素[J]. *海洋科学进展*, 2016, 34(2): 260–270.
Yang Tingting, Ren Jingling, Wang Zhaowei, et al. Distributions and influence factors of dissolved manganese in the Changjiang Estuary and its adjacent area[J]. *Advances in Marine Science*, 2016, 34(2): 260–270.
- [24] Wang Deli, Lin Wenfang, Yang Xiqian, et al. Occurrences of dissolved trace metals (Cu, Cd, and Mn) in the Pearl River Estuary (China), a large river-groundwater-estuary system[J]. *Continental Shelf Research*, 2012, 50–51: 54–63.
- [25] Wang Zhaowei, Ren Jingling, Jiang Shuo, et al. Geochemical behavior of dissolved manganese in the East China Sea: seasonal variation, estuarine removal, and regeneration under suboxic conditions[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17(2): 282–299.
- [26] Wang Zhaowei, Ren Jingling, Zhang Ruifeng, et al. Physical and biological controls of dissolved manganese on the northern slope of the South China Sea[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2019, 167(9): 25–33.
- [27] Yang Min, Sañudo-Wilhelmy S A. Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: interannual and seasonal variability[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 160(3/4): 403–418.
- [28] Hatje V, Apte S C, Hales L T, et al. Dissolved trace metal distributions in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46(6): 719–730.
- [29] Boyle E A, Bergquist B A, Kayser R A, et al. Iron, manganese, and lead at Hawaii Ocean time-series station ALOHA: temporal variability and an intermediate water hydrothermal plume[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(4): 933–952.
- [30] Yakushev E, Pakhomova S, Sørensen K, et al. Importance of the different manganese species in the formation of water column redox zones: observations and modeling[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 117(1/4): 59–70.
- [31] Delgadillo-Hinojosa F, Segovia-Zavala J A, Huerta-Díaz M A, et al. Influence of geochemical and physical processes on the vertical distribution of manganese in Gulf of California waters[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2006, 53(8): 1301–1319.
- [32] Yemencioğlu S, Erdogan S, Tugrul S. Distribution of dissolved forms of iron and manganese in the Black Sea[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2006, 53(17/19): 1842–1855.
- [33] 刘赛, 杨庶, 杨茜, 等. 桑沟湾沉积碳库年汇入速率的长期变化及其区域性差异[J]. *海洋学报*, 2018, 40(1): 47–56.
Liu Sai, Yang Shu, Yang Qian, et al. The long-term changes of annual carbon sequestration rate and regional difference in culture areas of Sanggou Bay[J]. *Haiyang Xuebao*, 2018, 40(1): 47–56.
- [34] Burnett W C, Bokuniewicz H, Huettel M, et al. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone[J]. *Biogeochemistry*, 2003, 66(1): 3–33.
- [35] Gordon D C, Boudreau P R, Mann K H, et al. LOICZ Biogeochemical Modelling Guidelines[C]//LOICZ Research & Studies. Den Burg: LOICZ International Project Office, 1996.
- [36] 刘昌岭, 张经, 于志刚. 黄海海域大气气溶胶特征及重金属的大气输入量研究[J]. *海洋环境科学*, 1998, 17(4): 1–6.
Liu Changling, Zhang Jing, Yu Zhigang. Study on the characteristics of the aerosol and atmospheric flux of the heavy metals over the Yellow Sea[J]. *Marine Environmental Science*, 1998, 17(4): 1–6.
- [37] Baker A R, Jickells T D, Witt M, et al. Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 98(1): 43–58.
- [38] De Jong J T M, Boyé M, Gelado-Caballero M D, et al. Inputs of iron, manganese and aluminium to surface waters of the Northeast Atlantic Ocean and the European continental shelf[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107(2): 120–142.
- [39] 杨一超, 薛金林, 任景玲, 等. 夏季南海气溶胶微量元素浓度、溶解度及干沉降通量[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(7): 2365–2374.
Yang Yichao, Xue Jinlin, Ren Jingling, et al. Trace element concentrations, solubilities and dry deposition fluxes in aerosol samples collected in the South China Sea in summer[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(7): 2365–2374.
- [40] 孙玲玲, 宋金明, 林强, 等. 海带中12种元素ICP-OES检测的三种前处理方法对比研究[J]. *海洋科学*, 2015, 39(5): 9–15.
Sun Lingling, Song Jinming, Lin Qiang, et al. Comparison of three pretreatment methods for the determination of 12 elements in thallus

- laminariae by ICP-OES[J]. *Marine Sciences*, 2015, 39(5): 9–15.
- [41] 张改荣, 向志文. 原子吸收光谱法测定龙须菜中7种微量元素含量[J]. *光谱实验室*, 2007, 24(6): 1005–1008.
Zhang Gairong, Xiang Zhiwen. Determination of seven trace elements in *Gracilaria lemaneiformis* by atomic absorption spectrometry[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2007, 24(6): 1005–1008.
- [42] 朱逊驰. 中国近岸到陆架区典型水体中溶解铁的地球化学过程[D]. 上海: 华东师范大学, 2018.
Zhu Xunchi. Biogeochemical processes of dissolved iron in typical waters in the nearshore to continental shelf area of China[D]. Shanghai: East China Normal University, 2018.
- [43] 高淑英, 邹栋梁. 湄洲湾生物体内重金属含量及其评价[J]. *海洋环境科学*, 1994, 13(1): 39–45.
Gao Shuying, Zou Dongliang. Concentrations and assessment of heavy metals in aquatic organisms from the Meizhou Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 1994, 13(1): 39–45.
- [44] 宁劲松, 尚德荣, 赵艳芳, 等. 青岛市场养殖贝类体内重金属含量的分析[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(21): 11154–11155, 11219.
Ning Jinsong, Shang Derong, Zhao Yanfang, et al. Analysis of heavy metal content in shellfish from Qingdao markets[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(21): 11154–11155, 11219.
- [45] Boudreau. *Diagenetic Models and Their Implementation*[M]. Berlin: Springer, 1997.

Distributions, seasonal variations and influence factors of different manganese species in the Sanggou Bay

Liu Jiaqi¹, Ren Jingling¹, Chen Jing¹, Fang Ruixue¹, Jiang Zengjie²

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract: The distribution of dissolved manganese (DIMn) and manganese in surface sediment in the Sanggou Bay were investigated in April, August, October 2011 and January 2012. The concentrations of DIMn and manganese in surface sediment were measured by the catalytic-kinetic spectrophotometric and two-step extraction method, respectively. The results showed that the average concentration of DIMn in 2011–2012 were (60.5±43.1) nmol/L in April, (42.0±30.5) nmol/L in August, (23.4±11.2) nmol/L in October and (18.2±13.5) nmol/L in January. The high concentrations of DIMn always being found in the estuary and decreased from nearshore to the coastal area. There exists significant seasonal variation for concentrations of DIMn with highest value in spring, followed by summer and autumn, and lowest value in winter. The concentrations of DIMn in the Sanggou Bay were higher than the Aili-an Bay and the Lidao Bay in spring and summer, and with insignificant variation in autumn and winter. The average content of total manganese (TMn_s) in surface sediment were (861±308) mg/kg in April 2011, (915±322) mg/kg in August 2011, (589±108) mg/kg in October 2011 and (653±185) mg/kg in January 2012. The average content of acetic acid-soluble manganese (HAc-Mn) in surface sediment were (500±272) mg/kg in April 2011, (502±232) mg/kg in August 2011, (322±81) mg/kg in October 2011, (345±91) mg/kg in January 2012. The content of TMn_s and HAc-Mn in the sediment of the bay were both decreased with the increasing distance from the coast. There exists significant seasonal variation for concentrations of HAc-Mn in the surface sediments during the investigations, with higher concentrations occurred in spring and summer than that in autumn and winter. The adsorption of SPM and utilization of plankton were important factors affecting the content and distribution of DIMn in the Sanggou Bay. The major sources for DIMn in the Sanggou Bay included the inputs from riverine, groundwater discharge, atmospheric deposition and release from the sediment-water interface. The major sinks for DIMn included the output into the Yellow Sea and the absorption or accumulation by biological activities. A preliminary box model was established to estimate the budgets of DIMn for the Sanggou Bay, which demonstrated that in addition to output into the Yellow Sea and biological activities, there was other sinks of DIMns in the Sanggou Bay. The results provide basic data for further understanding the biogeochemical cycle of DIMn in the Sanggou Bay.

Key words: dissolved manganese; sediment; distribution; seasonal variation; influence factors; flux and budget; Sanggou Bay