

东海沉积物间隙水中硅酸盐和硫酸盐“扩散-平流-反应”模式的研究*

宋金明 李延

(中国科学院海洋研究所, 青岛, 266071)

收稿日期 1989年8月3日

关键词 “扩散-平流-反应”模式, 硅酸盐, 硫酸盐, 间隙水, 东海

提要 本文提出了东海沉积物间隙水中溶解硅酸盐和硫酸盐的“扩散-平流-反应”模式。研究表明, 由于间隙水受到硅酸盐溶解、吸附和沉淀不同体系的控制, 因而间隙水中的硅酸盐具有三种不同形式的垂直分布, 并从模式中得到了上述反应的反应常数, 其中E柱硅溶解的一级动力学反应常数为 $0.00142a^{-1}$ 。首次发现了东海沉积物间隙水中硅酸盐指数下降的垂直分布规律, 并从数学模式上进行了处理。本文还研究了由于有机质还原 SO_4^{2-} 而产生的硫酸盐指数下降垂直分布, 提出其模式, 结果表明, SO_4^{2-} 还原最大速率发生在沉积物-水界面附近, 每年可达 1mmol/dm^3 。

关于东海沉积物间隙水中硅酸盐和硫酸盐的转移研究尚少见, 用动力学模式探讨其浓度变化的缘由, 至今未见报道。我们在东海沉积物间隙水中首次发现硅酸盐指数下降垂直分布及具有最大值的垂直分布, 并对这种特殊的分布进行了综合数学模式处理, 所得结果与实测吻合很好。

本文通过对东海沉积物间隙水中硅酸盐和硫酸盐产生与转移机制的研究, 提出了间隙水中硅酸盐和硫酸盐“扩散-平流-反应”理论模式, 得到了某些重要的动力学参数, 为研究间隙水中硅酸盐和硫酸盐的早期化学成岩过程提供了宝贵的信息。

I. 取样与分析

在东海3个不同区域(长江口外, 冲绳海槽和台湾海峡北)用XD箱式取样器取9根长50—60cm的柱状样(站位见图1), 然后立即分层, 上5层, 每层厚度为3cm, 以下再分3层, 每层厚5cm; 以下则以10cm厚度分层, 装入塑料袋中密封, 并尽快压出间隙水, 其中硅酸盐在船上实验室完成其分析测定, 其余样品在 -17°C 下冷冻保存, 带回陆地实验室测定 SO_4^{2-} 。采用硅钼蓝分光光度法测定溶解硅酸盐, 在硫酸盐中加入过量 BaCl_2 , 用EDTA间接滴定法测定硫酸盐。分析结果见表1。取样工作是随“科学一号”考察船在1987年6—7月完成的。

II. 处理元素早期成岩作用的基本模式

海洋沉积物中的成岩反应是异常复杂的, 反应可以是物理的、化学的或生物的, 所以处理这样

* 国家自然科学基金项目, 编号: 4870284。

中国科学院海洋研究所调查研究报告第1794号。

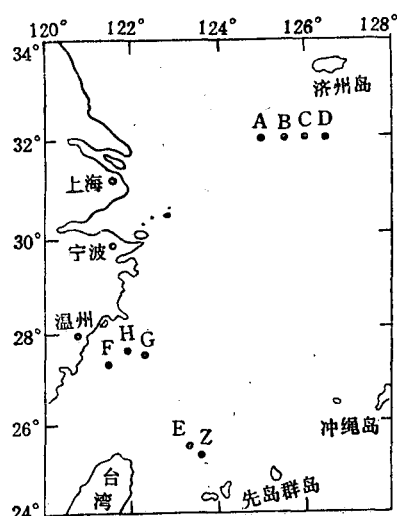


图1 东海沉积物间隙水取样站位
Fig. 1 Sampling sites of the East China Sea interstitial water

的问题只能大致描述某一类反应而不可能描述某一反应。我们的做法是，先根据某些假设提出元素成岩反应的理论模式，如果最后得到的结论与实际观测相吻合，则证明理论模式的正确性。

根据 Fick 第二定律

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)$$

再考虑平流、反应，则物质的质量平衡可写为：

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} UC_i \pm \Sigma R_i \quad (1)$$

其中， C_i 为液体中组份 i 的浓度； U 为沉积速率； x 为沉积深度，沉积物-水界面以下为正； R_i 为成岩反应速率，对于不同的元素因其控制反应的不同而不同。(1)式是我们处理元素早期成岩作用的一维“扩散-平流-反应”模式。

对于观测来说，组份浓度随时间变化的变化率是极小的，即

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$$

则(1)式变为稳态模式

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) (UC) \pm \Sigma R_i = 0 \quad (2)$$

并假设沉积速率 (U)、孔隙度 (ϕ)、扩散系数 (D) 随深度变化可以忽略(这样假设对 1m 之内沉积误差很小)。

对于一般元素来说，扩散项和平流项都是存在的，且表达式基本相同，反应速率项则各不相同。我们重点是处理反应项，以得到间隙水中硅酸盐和硫酸盐反应中有用的动力学结论。

III. 硅酸盐的“扩散-平流-反应”模式

间隙水中的硅酸盐可来自于海底硅酸盐的风化作用及含硅生物物质的溶解。例如硅是硅藻 (Diatom)、硅藻科 (Bacillariaceae)、硅鞭藻纲 (Silicoflagellate) 和放射虫 (Radiolaria) 骨质物质的主要成份，死后在沉积物中可溶出相当的硅。溶解硅酸盐也可被粘土矿物吸附，继而形成自生矿物而沉淀，Mackin 和 Aller^[3,4] 已经观察到由于铝形成自生矿物，从而铝从间隙水中转移，硅也可能以同样的方式转移。所以，控制间隙水中硅酸盐的过程有：扩散、硅的溶解、吸附与沉淀、平流等，假设其中的化学反应在动力学上均为一级反应，则反应速率为^[2]

$$\Sigma R_i = \frac{fK_d C_{Si}}{1 + K_a} - \frac{K_p(C - C_{eq})}{1 + K_a} \quad (3)$$

所以硅在间隙水中成岩方程可写为

$$\frac{D_s}{1 + K_a} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{fK_d C_{Si}}{1 + K_a} - \frac{K_p(C - C_{eq})}{1 + K_a} = 0 \quad (4)$$

对固体硅有

表 1 东海沉积物间隙水中硅酸盐和硫酸盐的浓度

Tab. 1 Concentrations of silica and sulfate in sediment interstitial waters of the East China Sea

柱样号	SiO ₃ -Si μmol/dm ³	SO ₄ ²⁻ g/dm ³	柱样号	SiO ₃ -Si μmol/dm ³	SO ₄ ²⁻ g/dm ³	柱样号	SiO ₃ -Si μmol/dm ³	SO ₄ ²⁻ g/dm ³
A ₁	350	2.44	C ₁₀	550	2.13	F ₁	780	2.60
A ₂	205	2.22	C ₁₁	424	2.16	F ₂	925	2.81
A ₃	777	2.49	D ₁	785	2.63	F ₃	1 000	2.42
A ₄	780	2.23	D ₂	568	2.74	F ₄	968	2.35
A ₅	635	2.28	D ₃	527	2.74	F ₅	918	2.37
A ₆	552	2.39	D ₄	500	2.88	F ₆	988	2.44
A ₇	324	2.44	D ₅	588	3.02	F ₇	830	2.38
A ₈	265	2.77	D ₆	646	3.02	F ₈	896	2.38
A ₉	700	2.41	D ₇	668	2.77	F ₉	696	2.28
A ₁₀	190	2.32	D ₈	266	2.74	F ₁₀	696	2.36
B ₁	1 074	2.28	D ₉	350	2.70	F ₁₁	690	2.29
B ₂	604	2.33	D ₁₀	434	2.38	G ₁	778	2.70
B ₃	540	2.51	D ₁₁	346	3.06	G ₂	987	2.56
B ₄	503	2.31	E ₁	411	2.42	G ₃	1 228	2.49
B ₅	278	2.23	E ₂	656	2.49	G ₄	1 454	2.63
B ₆	219	2.64	E ₃	660	2.53	G ₅	1 150	2.99
B ₇	245	2.59	E ₄	720	2.49	G ₆	1 037	2.74
B ₈	180	2.77	E ₅	767	2.38	G ₇	1 165	2.53
B ₉	230	2.57	E ₆	810	2.95	G ₈	777	2.74
B ₁₀	238	2.36	E ₇	887	2.38	H ₁	618	2.63
B ₁₁	278	2.59	E ₈	917	2.53	H ₂	1 029	2.70
C ₁	314	2.39	E ₉	911	2.63	H ₃	1 165	2.56
C ₂	342	2.36	E ₁₀	960	2.60	H ₄	1 360	2.81
C ₃	693	2.54	E ₁₁	900	2.53	H ₅	1 077	2.88
C ₄	432	2.72	Z ₁	1 150	2.74	H ₆	1 358	2.35
C ₅	514	2.18	Z ₂	1 760	2.67	H ₇	1 247	2.45
C ₆	760	2.18	Z ₃	1 673	2.31	H ₈	1 172	2.95
C ₇	559	2.07	Z ₄	1 237	2.28	H ₉	952	2.85
C ₈	345	2.14	Z ₅	1 126	2.38	H ₁₀	1 031	2.81
C ₉	463	2.14	Z ₆	1 096	2.95	H ₁₁	947	2.45

$$-U \frac{\partial C_{si}}{\partial x} - K_d C_{si} = 0 \quad (5)$$

其中, D_s 为总扩散系数; K_a 为线性吸附常数; K_p 为沉淀反应常数; C_{si} 为可反应的固体硅浓度; C_{eq} 为沉淀平衡时间隙水中硅浓度; C 为间隙水中硅浓度; U 为沉积速率; K_d 为一级溶解反应常数应用边界条件; f 为换算因数

$$x = 0 \text{ 时, 则 } C = C_0, C_{si} = C_{si_0}$$

$$x \rightarrow \infty \text{ 时, 则 } C = C_{eq}, C_{si} \rightarrow 0$$

解方程(4),(5)得

$$C_{is} = C_{si_0} \exp\left(-\frac{K_d}{U} x\right)$$

$$\left(C = \frac{fK_d C_{si_0} U^2}{D_s K_d^2 + (1 + K_a) U^2 K_d - K_p U^2} - (C_{eq} - C_0) \right) \times \exp\left\{ \frac{(1 + K_a) U - [(1 + K_a)^2 U^2 + 4K_p D_s]}{2D_s} x \right\}$$

$$- \left[\frac{fK_d C_{si_0} U^2}{D_s K_d^2 + (1 + K_a) U^2 K_d - K_p U^2} \right] \exp\left[-\frac{K_d}{U} x\right] + C_{eq}$$

简写为

$$C = B_0 + B_1 e^{B_2 x} - B_3 e^{-B_4 x}$$

其中,

$$B_0 = C_{eq}$$

$$B_1 = \frac{fK_d C_{si_0} U^2}{D_s K_d^2 + (1 + K_a) U^2 K_d - K_p U^2} - (C_{eq} - C_0)$$

$$B_2 = \frac{(1 + K_a) U - [(1 + K_a)^2 U^2 + 4K_p D_s]^{\frac{1}{2}}}{2D_s}$$

$$B_3 = \frac{fK_d C_{si_0} U^2}{D_s K_d^2 + (1 + K_a) U^2 K_d - K_p U^2}$$

$$B_4 = \frac{K_d}{U}$$

该方程对应的曲线见图 2。

我们所观测的 A, C, Z, F, G, H 柱均为这种分布, 证明了此成岩模式, 既有硅的溶解, 也有溶解硅的吸附和沉淀, 且这些反应均为一级动力学特征, 这些特征在东海沉积物间隙水中是比较普遍的情况。

当无沉淀反应时,

$$K_p = 0,$$

$$\text{则 } C = \left[\frac{fC_{si_0} U^2}{D_s K_d + (1 + K_a) U^2} \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{K_d}{U} x\right) \right] + C_0,$$

对 E 柱有

$$C = 394(1 - e^{-0.079x}) + 526,$$

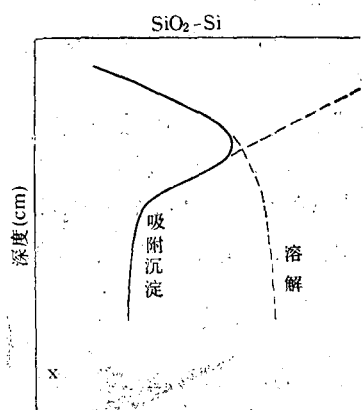


图2 $C = f(x)$ 所确定的曲线示意图

Fig. 2 Surve of $C = f(x)$

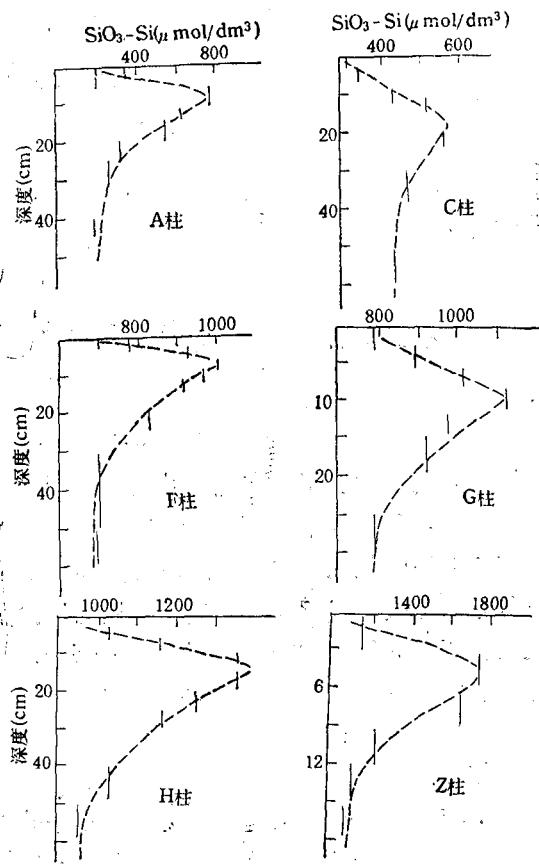


图3 东海沉积物 A,C,Z,F,G,H 柱间隙水中硅酸盐的垂直分布

Fig. 3 Distribution of silica with depth in interstitial water of the East China Sea

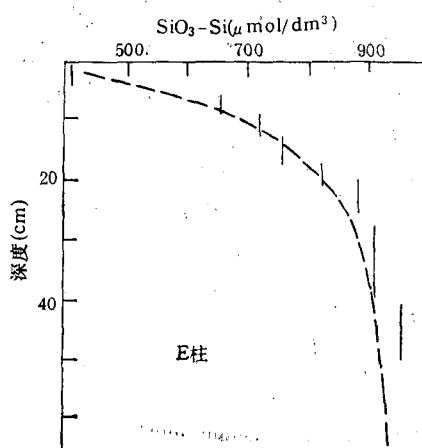


图4 E柱间隙水中硅酸盐的垂直分布

Fig. 4 Distribution of dissolved silica with depth in interstitial water of the East China Sea (site E)

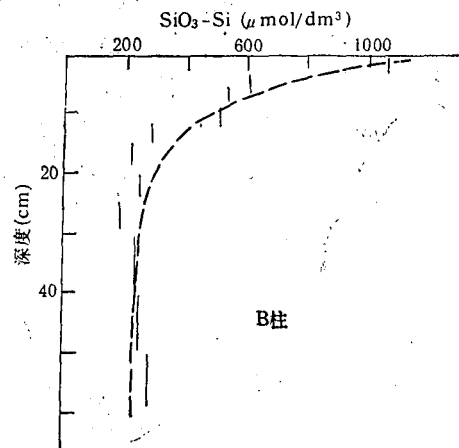


图5 B柱间隙水中硅酸盐的垂直分布

Fig. 5 Distribution of dissolved silica with depth in interstitial water of the East China Sea (site B)

所以

$$\frac{K_d}{U} = 0.079 \quad (\text{取 } U = 18 \text{ cm/ka}^{[1]}),$$

所以

$$K_d = 0.00142 \text{ a}^{-1}$$

当无硅溶解时,

$$K_d = 0$$

$$\text{则有 } C = (C_{eq} - C_0) \left[1 - \exp \left\{ \frac{(1 + K_d)U - [(1 + K_d)^2 U^2 + 4K_p D_s]^{\frac{1}{2}}}{2D_s} x \right\} \right] + C_0,$$

对 B 柱有

$$C = -369(1 - e^{-0.07x}) + 604.3$$

B 柱是我们首次发现的硅在间隙水中随深度增加而指数下降的分布,说明间隙水中硅的转移是其主要过程,沉淀平衡时 B 柱硅浓度为 $C_{eq} = 235 \mu\text{mol/dm}^3$ 。

B 柱和 E 柱间隙水中硅酸盐的垂直分布模式不同于一般模式,呈相反的指数降低和指数升高的垂直分布。除以上我们从化学反应本质上讨论了分布模式不同的原因外,从另一个角度说决定化学反应有诸多的因素, B 柱处于陆架区 (64m), 而 E 柱处于半深海 (1070m) 它们的沉积环境不同,沉积物的组成亦不相同,这些原因都可使间隙水中硅酸盐的产生及转移方式不同,在垂直分布模式上也就不相同。

结论如下:

III. 1. 溶解硅酸盐在东海沉积物间隙水中的吸附和沉淀是普遍存在的,且均为一级动力学特征,对 B 柱沉淀平衡时溶解硅浓度为 $235 \mu\text{mol/dm}^3$ 。

III. 2. 硅的溶解在大多数情况下存在, A, C, Z, F, G, H 柱就是如此。硅溶解发生在表层沉积物中 (10cm 以上), E 柱硅溶解的一级动力学常数 $K_d = 0.00142 \text{ a}^{-1}$ 。

IV. 硫酸盐的“扩散-平流-反应”模式

从图 1 和表 1 可知,距离岸边(陆地)从近到远,间隙水中的硫酸盐基本呈降低、不变和增高的垂直分布趋势,这主要是由于沉积物中有机质含量及分解程度不同所致。大量的事实证明,在富含有机质的海洋沉积物中,硫酸盐可在细菌作用下还原。假设 SO_4^{2-} 还原为一级动力学反应, SO_4^{2-} 无吸附作用,则反应项 $R = -QKS$, 在间隙水中有

$$D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} - QKS = 0,$$

对固体有

$$-U \frac{\partial C}{\partial x} - KS = 0$$

表 2 SO_4^{2-} 还原速率的计算值 ($R_{\text{SO}_4^{2-}}$) (单位为 $\text{mmol/dm}^3 \cdot \text{a}$)

Tab. 2 Calculated rates of sulfate reduction in sediment interstitial water of the East China Sea

深度 (cm)	$R_{\text{SO}_4^{2-}}$ (C 柱)	$R_{\text{SO}_4^{2-}}$ (F 柱)
2	1.53	0.96
20	0.73	0.49
50	0.21	0.19

其中, K 为一级还原反应速率常数; Q 为单位换算因子; S 为可反应固体硫酸盐浓度; U 为沉积速率。

当 $x = 0$ 时, $S = S_0, C = C_0$;

当 $x \rightarrow \infty$ 时, $S \rightarrow 0, C \rightarrow C_\infty$ 。

解方程得

$$C = \frac{U^2 Q S_0}{U^2 + K D_s} \exp\left(-\frac{K}{U} x\right) + C_\infty$$

实测 C 柱得

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.74 e^{-0.041x} + 2.11$$

实测 F 柱得

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.71 e^{-0.031x} + 2.24$$

对 C, F 柱均取 $U = 30 \text{ cm/ka}^{[1]}$,

则 C 柱

$$\frac{K}{0.03} = 0.041, K_C = 0.00123 \text{ a}^{-1}$$

F 柱

$$\frac{K}{0.03} = 0.031, K_F = 0.00093 \text{ a}^{-1}$$

SO_4^{2-} 的还原速率

$$R_{\text{SO}_4^{2-}} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x}$$

取

$$D_s = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, U = 0.03 \text{ cm/a},$$

从而可计算出 SO_4^{2-} 的还原速率

从表 2 可以看出,在表层沉积物中 (10cm 以内) 硫酸盐还原速率最大,一般每年大于 1 mmol/dm^3 , 愈深 SO_4^{2-} 的还原速率越低,这和沉积物中有机质含量是一致的,也证明了有机质还原 SO_4^{2-} 的反应。

V. 结论

在东海沉积物间隙水中,溶解硅酸盐具有 3 种不同的垂直分布类型,表明了不同的成岩过程。控制间隙水中硅酸盐反应有固体硅的溶解、粘土矿物的吸附和自生矿物的沉淀,其中吸附反应是普遍存在的,硅的溶解反应在大多数情况下存在,硅溶解发生在表层沉积物中, E 柱溶解的一级动力学反应常数为 0.00142 a^{-1} 。首次发现硅酸盐指数下降垂直分布,说明在这种情况下间隙水中硅的转移是其主要过程, B 柱沉淀平衡时硅酸盐的浓度为 $235 \mu\text{mol/dm}^3$ 。

离大陆近、中、远硫酸盐的垂直分布呈降低、不变、升高,说明沉积物中有机质还原 SO_4^{2-} 程度的不同。离陆近的沉积物间隙水中硫酸盐有一定程度的还原作用,其还原速率常数 C 柱为 0.00123 a^{-1} , F 柱为 0.00093 a^{-1} , 还原速率在表层沉积物中 (0—10cm) 可达每年 1 mmol/dm^3 。离陆远的沉积物中有 SO_4^{2-} 的淋滤。

本文首次用动力学的方法阐述了东海沉积物间隙水中化学元素的早期成岩过程,发现了其特

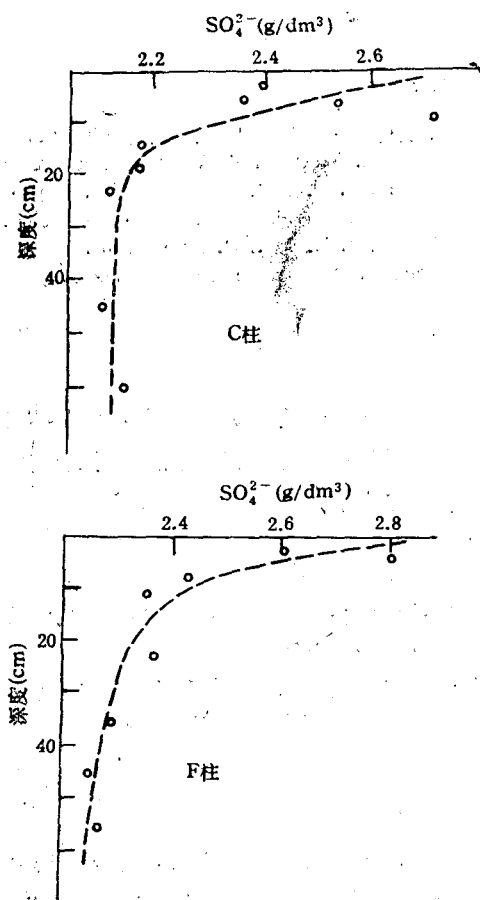


图 6 间隙水中硫酸盐的垂直分布

Fig. 6 Vertical profiles of sulfate in interstitial water of the East Chian Sea (site C and F)

有的分布规律,这对研究东海沉积物中化学元素的迁移和转化、自生矿物的形成及其某些生物过程等都有重要的意义。

参考文献

- [1] 陈毓蔚、赵一阳等,1982。东海沉积物中 ^{226}Ra 的分布特征及近岸区沉积速率的测定。海洋与湖沼 13(4): 380—387。
- [2] Berne, R. A., 1980. Early Diagenesis: A theoretical approach. Princeton University Press. 136-177.
- [3] Mackin, J. E. & R. C. Aller, 1984. Dissolved Al in sediments and water of the East China Sea: implications for authigenic mineral formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 281-297.
- [4] Mackin, J. E. & R. C. Aller, 1984. Diagenesis of dissolved aluminum in organic-rich estuarine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 299-313.

STUDIES ON MODELS OF "DIFFUSION-ADVECTION-REACTION" OF SILICATE AND SULFATE IN SEDIMENT INTERSTITIAL WATERS OF THE EAST CHINA SEA

Song Jinming Li Yan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao, 266071)

Received: Aug. 3, 1989

Key Words: Models of "diffusion-advection-reaction", Silicate, Sulfate, Interstitial water, East China Sea

Abstract

The models of "diffusion-advection-reaction" of dissolved silicate and sulfate in sediment interstitial waters of the East China Sea are given in this paper. The maximum profiles of dissolved silicate in interstitial water were found. The main diagenetic reactions are dissolution of silicate, adsorption of clay mineral and precipitation of authigenic mineral. The reaction rate constants obtained from the models for silica dissolution is 0.00142 a^{-1} at site E (Fig. 4). Dissolution of silica take place in surface sediment (above 10cm). The exponential decrease of vertical distribution of dissolved silicate was found for the first time in sediment interstitial water of the East China Sea (Fig.5), so adsorption and precipitation of dissolved silicate are the controlling reactions of removal. Equilibrium concentration of dissolved silicate precipitation is $235\text{ }\mu\text{mol/L}$ at site B. This paper also gives the model of sulfate exponential decrease of vertical distribution because of the sulfate reduction by organic matter degradation. The rate constants for reaction are found to be 0.00123 a^{-1} and 0.00093 a^{-1} at site C and F, respectively (Fig.6), the maximum rate constants being $1\text{ }\mu\text{mol/L}\cdot\text{a}$ near the surface sediment (0-10cm).

This paper has expounded for the first time the process of chemical element early diagenesis in kinetic principle in the East China Sea and some special distribution rules of dissolved silicate.