

# 长江口崇明东滩沉积物中生源硅的地球化学 分布特征\*

高磊<sup>1,2</sup> 李道季<sup>2</sup> 余立华<sup>2</sup> 孔定江<sup>2</sup> 王延明<sup>2</sup>

(1. 同济大学海洋地质国家重点实验室 上海 200092;

2. 华东师范大学河口海岸国家重点实验室 上海 200062)

**提要** 对采集自长江口崇明东滩潮间带的沉积物柱状样进行了生源硅含量(BSi)测定。BSi的测定采用了7h的碱液连续提取法以校正样品中粘土矿物非生源硅的溶出对测定结果的影响。结果表明,与渤海和黄海沉积物类似,研究区域沉积物BSi含量也处在较低水平(<0.5Si%),沉积物中所含有的陆源粘土矿物也使 $\text{SiO}_3^{2-}$ 在间隙水中的浓度(<250 $\mu\text{mol/L}$ )远远低于纯BSi的溶解度。沉积物中含氮量以及N/BSi摩尔比等指标随深度呈现出降低的趋势,这反映了沉积物中的有机物在早期成岩过程中的降解,并且N比BSi降解得快。沉积物中 $^{15}\text{N}$ 值与含氮量、N/BSi摩尔比等指标都具有一定的正相关关系,显示在早期成岩过程中,与 $^{14}\text{N}$ 相比, $^{15}\text{N}$ 更容易从有机物中释放出来。此外,在沉积物10—15cm深度处,发现含氮量、N/BSi比值等指标异常的变化,可能反映了修坝、台风等偶然事件对沉积过程的影响。

**关键词** 生源硅, 沉积物, 崇明东滩潮间带, 长江口

**中图分类号** P731

硅,作为海洋中一种重要的营养元素,对于海洋中硅藻具有不可替代的作用。Nelson等(1995)的研究表明,在河口近岸以及高营养盐水域,硅藻构成了当地初级生产力的75%,从全球的角度看,硅藻也构成了全球海洋生态系统初级生产力的40%以上,所以,硅循环也同碳循环一样,与全球气候变化紧密联系在一起。由此,以硅在海洋中的运输、生产、沉积、再生及其时空变化为主要内容的硅循环研究在最近10年中已经成为国际海洋学的一个热点领域(Dugdale *et al.*, 1998; Bidle *et al.*, 1999; Pondaven *et al.*, 2000; DeMaster, 2002; 李学刚等, 2005)。

崇明东滩,作为长江口规模最大、发育最完善的河口型潮汐滩涂湿地,南北临长江的入海口,向东延伸至东海,受到长江径流携带泥沙的沉积

尤其明显,近年来以很高的淤涨速率(200—300m/a)向海推进(陈吉余, 1988; 杨世伦等, 1999)。

在受到长江口巨量泥沙输入影响的同时,崇明东滩作为由陆向海的过渡地带,也受到长江口海洋作用的强烈影响,是陆海相互作用中各种物理过程、化学过程、生物过程较为集中和活跃的区域,也是受人为影响较为强烈的区域。

在本研究中,作者测定了长江口崇明东滩典型区域沉积物中的BSi含量、间隙水中 $\text{SiO}_3^{2-}$ 浓度,并结合其他参数以及以往的研究成果,试图揭示营养元素硅在崇明东滩沉积物中的地球化学循环规律,并为以后进一步研究硅在长江口及邻近海域沉积物-上覆水系统的行为、控制因素及其时空变化提供依据。

\* 国家重点基础研究发展规划项目“中国典型河口-近海陆海相互作用及其环境效应”, 2002CB412405号。高磊, 在站博士后, E-mail: lgao1011@sina.com

通讯作者, E-mail: daojili@sklec.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2006-01-04, 收修改稿日期: 2006-12-06

## 1 材料与方 法

### 1.1 研究地点、样品采集和实验方法

2005年3月31日和4月1日,分别在长江口崇明东滩潮间带典型区域2个站点(A点和B点)进行了沉积物柱状样的采集。用有机玻璃材料制成的套管采集沉积柱样,套管直径14 cm(表面积 $0.015\text{ m}^2$ ),长50 cm。站点B( $31^\circ 28.3' \text{ N}$ ,  $121^\circ 56.4' \text{ E}$ )比站点A( $31^\circ 28.4' \text{ N}$ ,  $121^\circ 56.2' \text{ E}$ )离堤坝远(图1)。站点A采集的柱状样(以下称柱A)长30 cm,站点B采集的柱状样(以下称柱B)长23 cm。2根沉积柱附近有海三棱草(*Scripus mariqueter*)和糙叶苔草(*Carex scabritolis*)大量分布。此外,对2个站点采集的沉积物经过水洗和过筛(0.5 mm 孔径),发现该区域沉积物中的大型底栖动物主要为大小2—3 mm的螺类,数量在5000—1000个/ $\text{m}^2$ 之间。此外,在沉积物表层还发现少量河蚬(*Corbicula fluminea*)和软体动物。

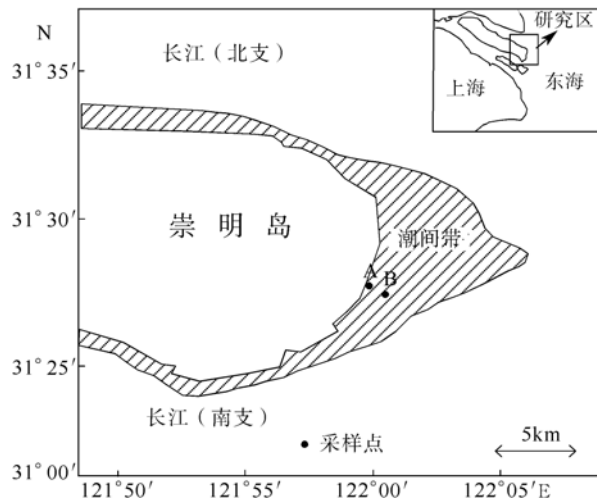


图1 研究区域与采样点

Fig.1 Study area and sampling locations

柱状样采出后,在现场立即以1cm的间隔切割分装,在2h之内带回实验室。每一层的样品一部分用于立即离心制取间隙水,另一部分直接冷冻保存用以测定BSi、含氮量以及稳定同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 等其他参数。用以制取间隙水的样品以4000 rpm的转速离心30 min。离心后吸出上层液体,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 孔径尼龙膜(Whatman)过滤后装入HDPE瓶中,并加入 $\text{HgCl}_2$ 固定,在4℃下保存。整个过程在样品带回实验室2h之内完成。

用于测定BSi、含氮量以及稳定同位素 $\delta^{15}\text{N}$

的沉积物样品在50℃下烘干(48 h),然后将沉积物压碎后过 $0.125\text{ mm}$ 筛使样品混匀。测定BSi样品的预处理方法主要依据Mortlock等(1989)和Liu等(2002)并稍加修改:200 mg烘干过筛后的沉积物加入到50 ml离心瓶中,加5 ml 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液,约30 min后再加入5 ml 1 mol/L HCl溶液,振荡后静置30 min。之后,加入20 ml Milli-Q水并在6000 rpm的转速下离心5 min,离心后小心倒掉上清液并使剩下的固液混合物在60℃下过夜。提取开始前,每一个离心瓶中加入40 ml 2 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液,振荡混匀后放入已经升温并保持在85℃的恒温水浴锅内进行7 h的BSi提取。提取过程中,每隔1 h将离心瓶从水浴锅中取出,吸取125  $\mu\text{l}$ 提取液并用85℃的Milli-Q水进行稀释,混匀后立刻使用针头式过滤装置使样品通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 孔径尼龙膜(Whatman)过滤,过滤后的样品冷藏待测。吸取提取液后充分振荡离心瓶,之后立刻重新放入水浴锅中。提取液用热水稀释可避免因温度降低而造成的 $\text{SiO}_3^{2-}$ 在固液表面不可逆的吸附,用针头式过滤器可避免离心的繁琐以及离心过程使提取液温度降低或不离心提取液中剩余的颗粒物对测试结果的影响。提取液冷却到室温(25℃)后,对8个样品的测试结果表明,提取液的pH值为 $10.70\pm 0.01$ 。

### 1.2 样品分析

用于测定营养盐成分的间隙水样品和BSi提取液样品经过Milli-Q水稀释或不稀释,在SKALAR营养盐连续流动分析仪(Segmented Flow Analyzer, San<sup>plus</sup> System)上用分光光度法测试。 $\text{SiO}_3^{2-}$ 采用硅钼蓝法,比色波长为810 nm。仪器工作曲线的范围为0—10  $\mu\text{mol/L}$ 。以空白样品测定的标准偏差的3倍作为样品的检出限,得到 $\text{SiO}_3^{2-}$ 检出限为0.03  $\mu\text{mol/L}$ 。

对于样品含氮量以及 $\delta^{15}\text{N}$ 的测定,把含氮量约40  $\mu\text{g}$ 的样品用锡箔包好,进入FLASH EA 1112-CoFlo-IR-Ms (DELTA<sup>plus</sup> XP, Thermo Finnigan)联用仪上测试。对于含氮量,随机取2个样品,平行样间的偏差均小于0.001%;对于 $\delta^{15}\text{N}$ ,其绝对标准偏差小于0.2‰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BSi的提取

图2分别以柱A和柱B表层样品为例,说明提取液中 $\text{SiO}_3^{2-}$ 浓度随提取时间的变化。

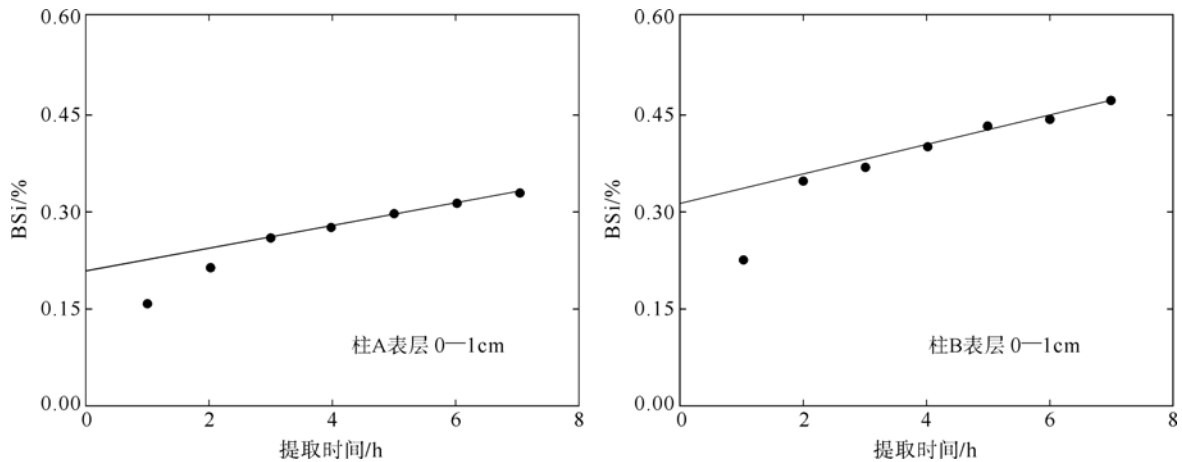


图 2 柱 A 和柱 B 表层 0—1 cm 样品 BSi 提取过程中提取液中换算出的 BSi (%) 与提取时间的关系  
Fig. 2 Calculated BSi (%) vs. the extraction time (h) during BSi sequential extractions for surface samples of column A and B

从图 2 中可以看出, 在提取过程中的前 2 h, 提取液中的  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度有较快增长, 其后增长逐渐趋缓, 增长速度也逐步稳定并呈现出线性, 以此直线外推至 Y 轴的截距被认为是样品中的 BSi 含量(DeMaster, 1981)。

由于校正使用的直线主要依据最后 3—4 个点, 所以 BSi 测试结果的误差主要来自标准曲线的计算对截距的影响。作者对随机选取的两个样品各提取 3 次的结果表明, 两个样品平行样间 BSi 计算结果的相对标准偏差均在 15% 以下。

Muller 等 (1993) 使用各种纯粘土矿物来计算它们在 1 mol/L NaOH 85 的溶出速率, 结果显示: 蒙脱石的溶出速率最高, 达到 2.6 Si%/h, 伊利石、高岭石和绿泥石则分别为 1.0 Si%/h、0.2 Si%/h 和 <0.1 Si%/h。Liu 等 (2002) 也研究了各种纯粘土矿物在 2 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  85 条件下的溶出速率, 尽管发现蒙脱石的溶出速率最高, 但在 0.15 Si% 以下。提取液的碱性条件对最后结果的影响很大, 尤其在样品中 BSi 含量较少的情况下更是如此。对于本文中的样品在提取过程的后半段线性增长部分的溶出速率 (条件为 2 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 85), 柱 A 为  $0.018 \pm 0.005$  Si%/h, 柱 B 为  $0.021 \pm 0.006$  Si%/h, 远低于纯粘土矿物的溶出速率, 但基本落在 Mortlock 等 (1989) 连续提取过程中线性增长阶段溶出速率范围内 (如 0.02—0.3 Si%/h)。

Mortlock 等 (1989) 研究海洋沉积物中的 BSi 时采用的是 5 h 的单独提取法, 因为他们发现在 5

h 时间点取样结果与在 8 h 连续提取后外推得到的结果具有很好的一致性。在本文的研究中, 也发现经过 7 h 连续提取、进行非生源硅校正后得到的结果与 2 h 时间点上得到的结果具有较好的一致性 (图 3)。对于绝大多数数据点, 两种方法得到的结果相差不超过 15%, 这与作者研究中所用连续提取法得到的结果的标准偏差相当。

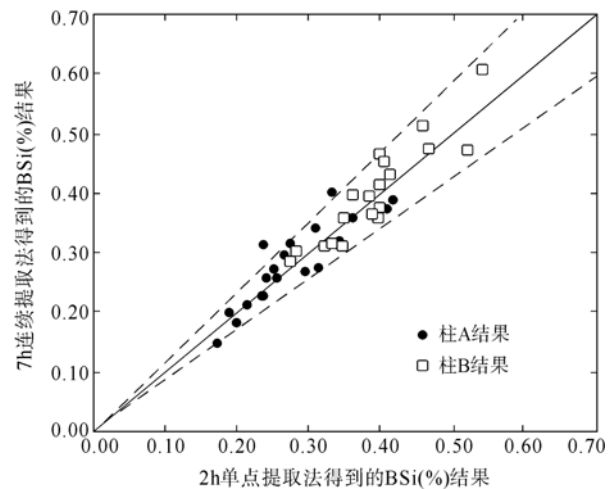


图 3 使用 7 h 连续提取并经过矿物校正后得到的生源硅结果与不经校正 2 h 后得到的结果的比较 (实线的斜率为 1:1, 两根虚线为 15% 的误差线)

Fig. 3 Comparison of BSi (%) calculated from linear extrapolation of the 7 h sequential extractions vs. that calculated at 2 h for samples in column A and B (in the picture, the solid line denotes 1:1 relation, and the two dotted lines denote  $\pm 15\%$  deviations)

但有一点要指出, Mortlock 等 (1989) 以及作者的结果并不能说明提取过程中, 在某一时间点

之前, 沉积物样品中的 BSi 恰好提取完全, 而在这一时间点后开始非生源硅的线性溶出。Schluter 等(1998)通过测定提取液中 Al 的研究表明, 无论对于 BSi 含量高或低的沉积物, 沉积物中非生源硅的溶出与 BSi 具有相同的规律, 在提取的前半段, 同样存在大量的非生源硅的溶出。Liu 等(2002)通过使用纯粘土矿物的研究也表明, 在提取开始 1 h 之内便有大量的非生源硅的溶出。所以作者以及 Mortlock 等(1989)单点提取法和连续提取法的结果具有一致性或许只是巧合, 即在这一时间点上, 样品中还未溶出的 BSi 与溶出的非生源硅的量相当。因此, 尽管单点提取法在不显著改变结果的基础上可以节省大量的时间和劳动量, 但针对不同类型的样品以及提取条件, 应用单点提取法应格外小心。

## 2.2 BSi 含量

图 4 是经过非生源硅的校正后得到的柱 A 和柱 B 中的 BSi 含量及其随深度的变化。柱 A 随深度变化较为平缓, BSi 平均含量为  $0.18 \pm 0.03$  Si% ( $n=20$ ); 与柱 A 相比, 柱 B 中 BSi 含量随深度的变化起伏较大, 平均含量为  $0.40 \pm 0.08$  Si% ( $n=19$ )。柱 B 的 BSi 含量显著高于柱 A ( $t$ -test,  $P < 0.001$ ), 这应与柱 A 离堤坝较近而柱 B 离海岸线较近而导致的不同的地理环境以及沉积物性质有关。柱 A 和柱 B 沉积物 BSi 含量随深度均没有呈现出有规律的趋势, 作者认为, 鉴于长江口及崇明东滩沉积速率大约在几个 cm/a 的数量级上

(刘国贤等, 1984; 夏小明等, 1999, 2004), 2 根沉积柱的时间尺度应在 10 a 左右。由于时间尺度较小, BSi 含量又较低, 加之生物作用、台风、人为活动的干扰, 使得由于早期成岩作用生源硅降解、含量逐渐减少的过程并没有在沉积柱中反映出来。

从测定的长江口崇明东滩沉积物柱状样中的 BSi 含量可以看出, 该处沉积物中 BSi 含量基本上在 0.5 Si% 以下, 同渤海和黄海的表层沉积物一样(渤海为 0.25—0.58 Si%, 黄海为 0.21—0.46 Si%), 与世界各海区相比, BSi 含量处在较低水平 (Liu *et al*, 2002), 这显然与河口海岸地区沉积物中大量陆源矿物有关。

对于中国近海, 叶曦雯等(2002)研究了黄海与渤海表层沉积物中 BSi 的分布, 发现在渤海中、南部, BSi 含量分布的特征是沿岸低、中部高, 该趋势与硅藻的平面分布特点吻合, 从整体看, 黄海的 BSi 含量较渤海低。此外, 叶曦雯等(2004)和赵颖翡等(2005)研究了黄、东海沉积物中 BSi 含量, 发现在黄海南部, 表层 BSi 含量在调查海区中部有一个高值中心, 并且西部沿岸较东部沿岸高, 该趋势与上层水体中硅藻生物量及初级生产力的分布一致, 而在硅藻数量最大的长江口海区, BSi 含量却并没有出现相应的最大值。叶曦雯等(2004)认为, 这与长江携带的大量悬浮颗粒物的输入对河口区生源颗粒物的稀释作用有关。与作者的结果类似, 在整个中国近海区域, 沉积物中 BSi 含量处在较低水平 ( $< 1$  Si%)。

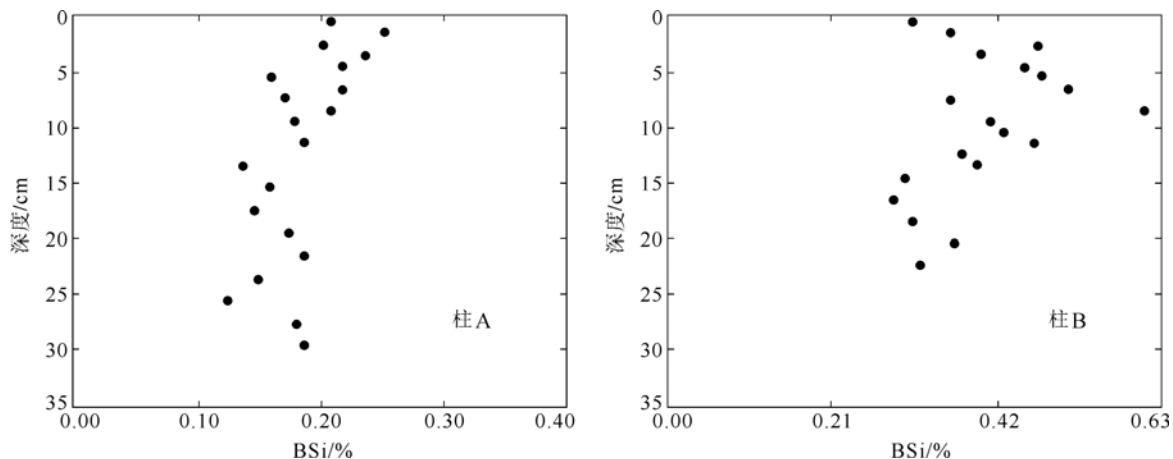


图 4 柱 A 和柱 B 中生源硅含量(%)随深度的变化

Fig.4 Variations in BSi (%) with depth in column A and B

图 5 为柱 A 和柱 B 间隙水中溶解  $\text{SiO}_3^{2-}$  的含量, 柱 A 中  $\text{SiO}_3^{2-}$  平均浓度为  $193 \pm 31 \mu\text{mol/L}$ , 柱 B 为  $205 \pm 39 \mu\text{mol/L}$ , 两者之间并没有显著差别 ( $t$ -test,  $P > 0.05$ )。决定间隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度及其随深度变化的因素主要为沉积物中 BSi 的溶解度、溶解速率以及  $\text{SiO}_3^{2-}$  在垂直方向的分子扩散。而温度对溶解度和溶解速度也有很大的影响, 温度升高后两者也会显著升高 (Van Cappellen *et al*, 1997a, b; Dixit *et al*, 2001)。Dixit 等 (2001) 的研究表明, 在介质 pH=8 以及 1 atm 的条件下, 无定形的纯生物蛋白石的溶解度可从 0 的  $1100 \mu\text{mol/L}$  左右上升到 30 的  $2100 \mu\text{mol/L}$  左右。在本研究中, 对站点 A 和 B 从 2005 年 3 月—2006 年 2 月为期 1 年每月 1 次的连续观测也表明, 间

隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  平均浓度与温度间也存在明显的正相关关系 (图 6)。

尽管测得的崇明东滩沉积物间隙水中的  $\text{SiO}_3^{2-}$  随温度有显著的上升趋势, 但都远远低于 Dixit 等 (2001) 测得的无定形生物蛋白石在各个温度下的溶解度。前人研究也发现 (Rimstidt *et al*, 1980; Sayles *et al*, 1996), 深海沉积物间隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  达到平衡后的最终浓度往往在  $100$ — $200 \mu\text{mol/L}$  之间, 远远低于实验室测得的纯 BSi 样品在 0 的溶解度, 甚至比晶体硅的溶解度都低。此外, 在实验室条件下测得的沉积物中 BSi 的溶解速率也往往比纯 BSi 样品低, 有时甚至在一个数量级之下。Dixit 等 (2001) 研究了海洋沉积物中 BSi 的溶解以及间隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  的控制因素。

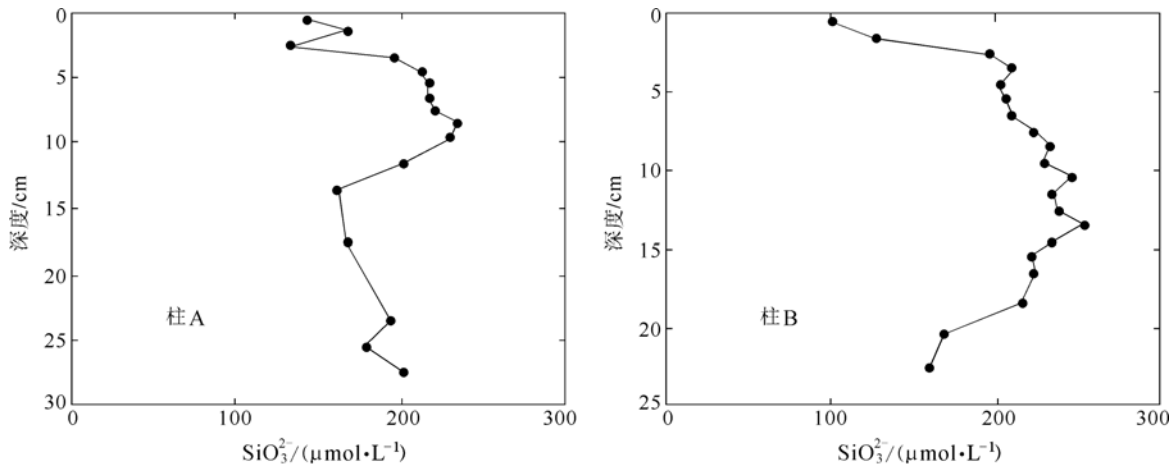


图 5 柱 A 和柱 B 间隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度随深度的变化

Fig.5 Profiles of  $\text{SiO}_3^{2-}$  concentration in sediment porewater of column A and B

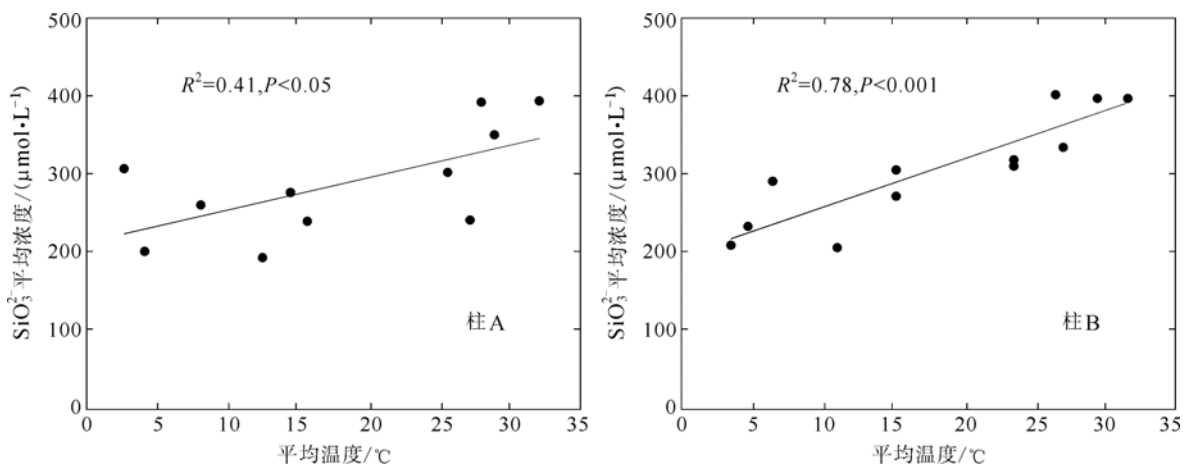


图 6 2005 年 3 月至 2006 年 2 月一年间每月 1 次连续在 A 点和 B 点测得的沉积物间隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  平均浓度与取样当日崇明平均气温的关系

Fig.6 Correlations between average  $\text{SiO}_3^{2-}$  concentration in sediment porewater of column A and B and the average temperature of monthly sampling days from March 2005 to February 2006

他们发现, 沉积物中陆源碎屑物质的多少及其中所携带的 Al 对间隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  的浓度起到了决定作用: 陆源碎屑中释放出的溶解态 Al 可以通过 (1) 进入 BSi 结构中并降低其溶解度; (2) 可以降低 BSi 的溶解速率; (3) 与已经释放到间隙水中的  $\text{SiO}_3^{2-}$  共同沉淀等 3 种方式降低间隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度。比如, 在同样条件下 ( $20 \pm 2$  °C, pH=8), 纯蛋白石的溶解度可达 1000  $\mu\text{mol/L}$  以上, 随着往蛋白石样品中逐步添加高岭石, BSi 的溶解度显著降低, 当混合物中高岭石的质量是蛋白石的 20 倍时, 此时溶解度低于 400  $\mu\text{mol/L}$ 。关于对溶解速率的影响, 他们把 100 mg 蛋白石样品放入 pH=8 的海水中, 在室温下经过 1000 h, 海水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度超过 500  $\mu\text{mol/L}$ , 而在相同条件下, 100 mg 蛋白石和 100 mg 高岭石的混合物周围的海水  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度不到 300  $\mu\text{mol/L}$  (Dixit *et al.*, 2001)。

Van Cappellen 等 (1997a, b) 也强调了陆源碎屑及其在早期成岩过程中释放的 Al 对沉积物中  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度的决定作用, 他们对南大洋沉积物的研究表明, 在受陆源碎屑影响较小的海区, 间隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  随深度变化的最终浓度会很快达到该处沉积物的溶解度, 而在受陆源碎屑影响较大的海区, 陆源碎屑中释放的 Al 与间隙水中的  $\text{SiO}_3^{2-}$  发生共同沉淀作用, 导致间隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度很难达到溶解度, 他们认为这是造成全球各海区沉积物间隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度差异较大的重要原因。

在本文研究区域, 康勤书等 (2003) 的研究表明, 崇明东滩柱状沉积物中 Al 的含量一般在 5%—7% 之间, 仅仅换算为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 粘土矿物含量也在 10% 以上。杨作升 (1988) 研究了长江口沉积物中粘土矿物的组成比例, 伊利石、蒙脱石、高岭石和绿泥石分别占到 65%、10%、14%、11%。作者的研究也表明, 研究区域 BSi 的含量基本上在 0.5 Si% 以下, 换算成  $\text{SiO}_2$  并加上 10% 的分子内水 (Mortlock *et al.*, 1989), 蛋白石的含量也就在 1% 左右, 所以崇明东滩沉积物中粘土矿物含量应在蛋白石含量的几十倍的量级上。按照 Dixit 等 (2001) 的研究结果, 20 倍下高岭石与蛋白石的质量比值为 20 时, 沉积物  $\text{SiO}_3^{2-}$  的溶解度只有 300  $\mu\text{mol/L}$ , 这与作者测得的柱 A 和柱 B 在间隙水中的最高浓度为 250  $\mu\text{mol/L}$  的结果是基本相符的。

从图 5 中可以看出, 柱 A 和柱 B 间隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  含量随深度显示出了先升高, 在 10 cm 达到最大值, 然后逐渐降低并最终达到平衡的趋势, 这应该是深度各处早期成岩作用 (埋藏作用) 造成的沉积物溶解度和溶解速率随深度降低以及分子扩散共同作用的结果。

### 2.3 含氮量、N/BSi 摩尔比和 $\delta^{15}\text{N}$

图 7、图 8 和图 9 分别为柱 A 和柱 B 沉积物中含氮量、N/BSi 摩尔比值以及  $\delta^{15}\text{N}$  随深度的变化。计算得知, 柱 A 中 N/BSi 的平均值为  $0.62 \pm 0.20$  ( $n=20$ ), 柱 B 为  $0.48 \pm 0.10$  ( $n=19$ )。与长江水  $\text{NO}_3^-:\text{SiO}_3^{2-}$  比值 [0.80 (Liu *et al.*, 2003);  $1.03 \pm 0.21$ , 2005 年 3 月—2006 年 2 月数据, 未显示] 以及 Redfield 数 [0.9 (Redfield *et al.*, 1963)] 相比明显偏低, “丢失”的氮至少有一部分转移到了研究区域大量生长的植物及底栖动物中, 另外一部分可能归因于即使经过矿物校正, 大量粘土矿物仍会使 BSi 校正后的结果略高于真实值 (Liu *et al.*, 2002)。

综合图 4、图 7 和图 8 可以看出, 随着深度的增加, 沉积物中含氮量和 N/BSi 比值都出现了下降的趋势, 由于时间尺度的关系 (约 10 a), 造成这种现象的原因显然是早期成岩作用 (埋藏作用) 造成的有机物的降解。随着降解过程的进行, 沉积物中含氮量与 BSi 含量逐渐降低, 并且元素 N 比 BSi 的降解速度要快。

除了在时间尺度小于 1 a 的波动外, 从图 9

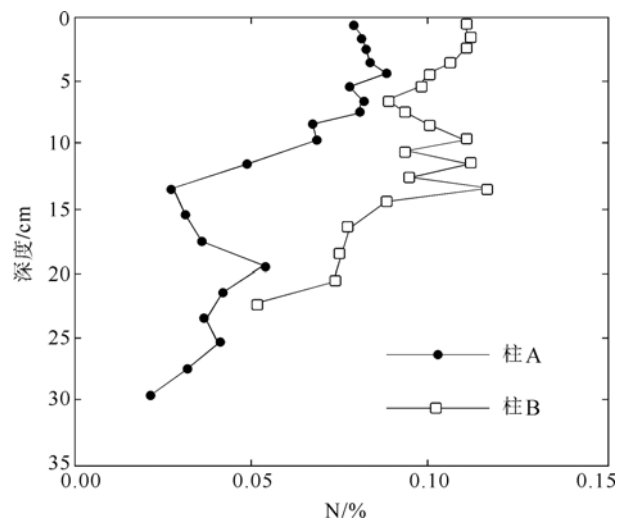


图 7 柱 A 和柱 B 中颗粒有机 N 含量 (%) 随深度的变化  
Fig.7 Profiles of particulate N content (%) vs. depth in column A and B

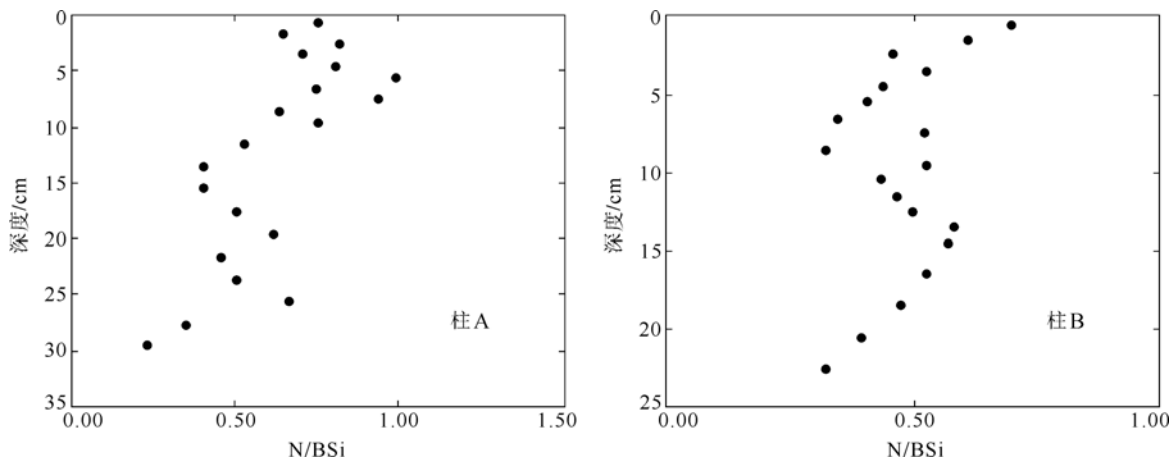
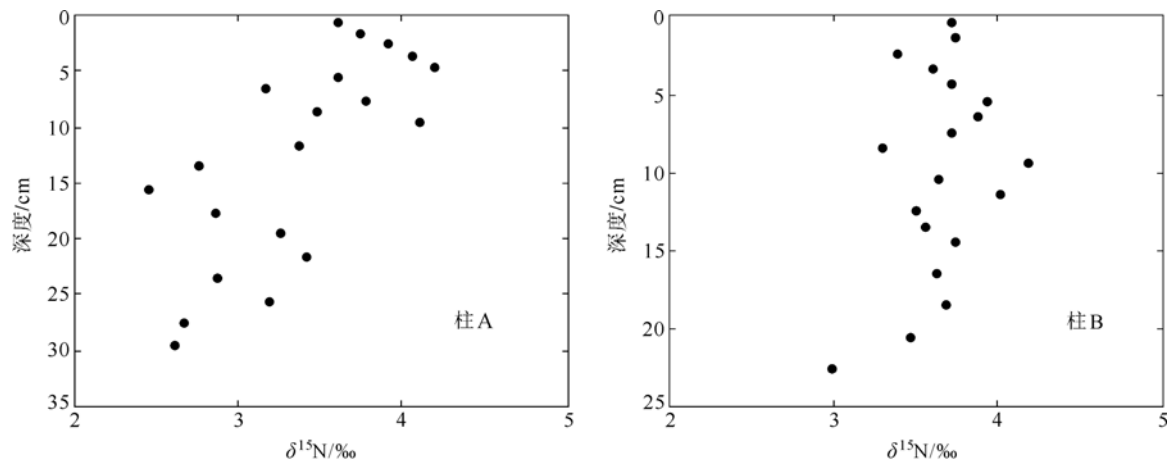


图 8 柱 A 和柱 B 中 N/BSi 摩尔比值(mol/mol)随深度的变化

Fig.8 Profiles of particulate N/BSi molar ratio (mol/mol) in column A and B

图 9 柱 A 和柱 B 中稳定同位素  $\delta^{15}\text{N}$  (‰)随深度的变化Fig.9 The variation in stable isotope ratio  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) with depth in column A and B

中可以看出,  $\delta^{15}\text{N}$  也显示出了随深度逐渐降低的趋势(尤其是柱 A)。此外, 作者还发现柱 A 和柱 B 中  $\delta^{15}\text{N}$  与 N、N/BSi 等参数具有一定的正相关关系(图 10), 这些说明, 随着沉积物中早期成岩作用的进行和有机质的降解, 与  $^{14}\text{N}$  相比,  $^{15}\text{N}$  可能更容易被有机物释放。

另外, 含氮量、N/BSi 比值、 $\delta^{15}\text{N}$  等指标在 10—15 cm 深度处都显示出了不规则的波动(图 7, 图 8, 图 9), 柱 A 中 15—20 cm 处 N、BSi、N/BSi 都反常的随深度变化升高, 柱 B 在 10—15 cm 也出现了类似现象, 这可能与特殊的历史事件, 如堤坝的修建或台风有关。

### 3 结论

通过 7 h 碱液连续提取法测定了长江口崇明东滩柱状沉积物中生源硅(BSi)的含量及其随深度的变化。由于长江陆源物质的输入, 在实验中必须要考虑样品所含粘土矿物中非生源硅对测定结果

的影响。作者的结果表明, 与渤海和黄海的沉积物类似, 崇明东滩潮间带沉积物中 BSi 含量处在较低水平( $<0.5$  Si%)。另外, 沉积物中高的粘土矿物含量使 BSi 的溶解度和溶解速率都显著降低, 间隙水中  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度最高只有  $250 \mu\text{mol/L}$ , 远远低于同样条件下蛋白石的溶解度( $>1000 \mu\text{mol/L}$ )。此外, 结合其他数据还发现, 沉积物中含氮量和 N/BSi 摩尔比随深度都呈现出一定的下降趋势, 上述现象可能反映了沉积物有机物中元素氮与 BSi 随早期成岩过程的降解, 并且 N 要比 BSi 的降解速度快。沉积物中稳定同位素  $\delta^{15}\text{N}$  随深度也呈现出了下降的趋势, 并与含氮量、N/BSi 比值等指标呈现出一定的正相关关系, 意味着在早期成岩过程中  $^{15}\text{N}$  比  $^{14}\text{N}$  更容易从有机物中释放下来。另外, 在含氮量、N/BSi 比值等指标随深度的变化中均发现了异常的波动, 这可能反映了台风或修坝等活动对研究区域沉积过程的影响。

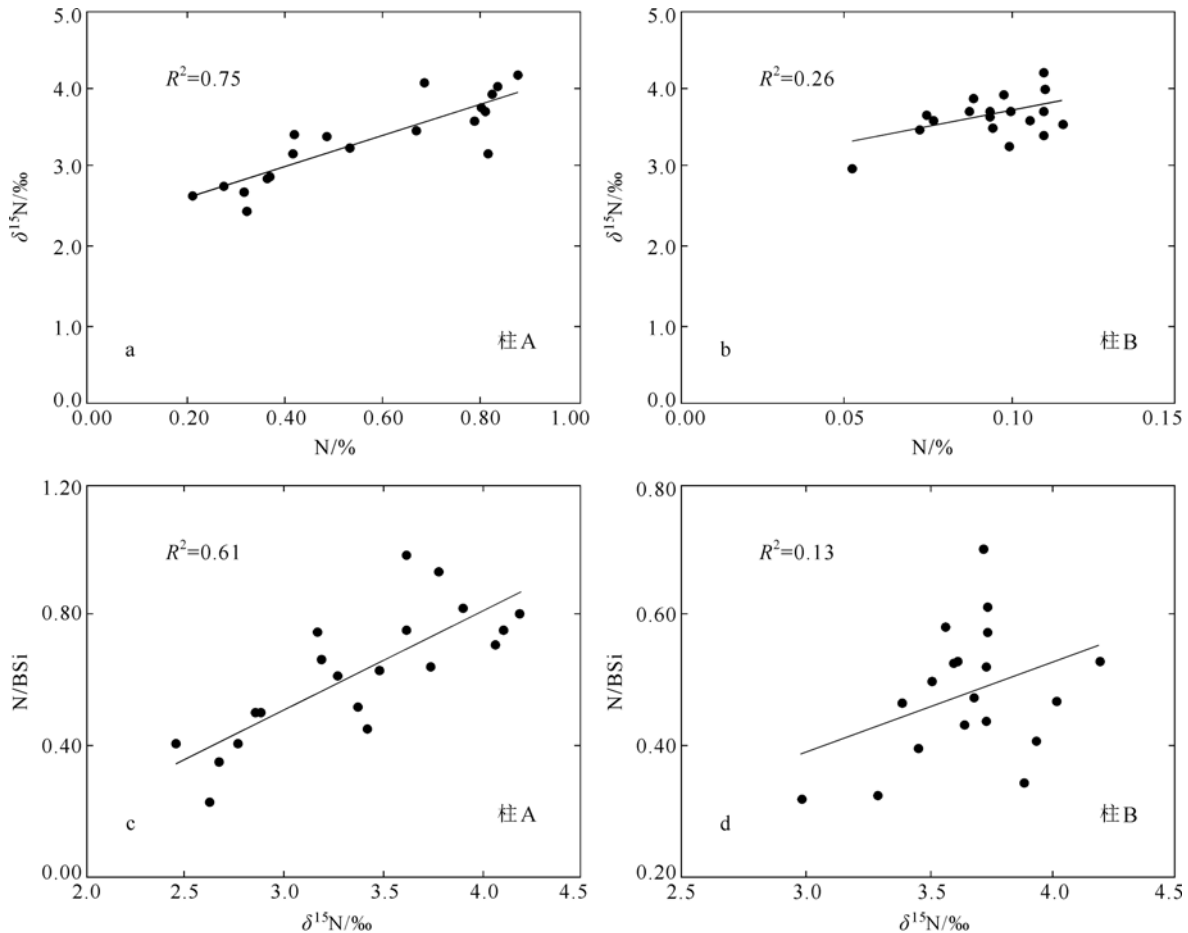


图 10 柱 A 和柱 B 中  $\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$  与颗粒 N (%) 以及  $\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$  与 N/BSi 的相关关系

Fig.10 Correlations of  $\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$  vs. N (%) (a and b) and particulate N/BSi molecule ratio (mol/mol) vs.  $\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$  (c and d) in column A and B, respectively

致谢 在样品测试过程中张利华老师和张国森老师给予大力帮助, 审稿专家对本文提出中肯意见, 谨致谢忱。

### 参 考 文 献

- 叶曦雯, 刘素美, 张 经, 2002. 黄海、渤海沉积物中生物硅的测定及存在问题的讨论. 海洋学报, 24(1): 129—134
- 叶曦雯, 刘素美, 赵颖翡等, 2004. 东、黄海沉积物中生物硅的分布及其环境意义. 中国环境科学, 24(3): 265—269
- 刘国贤, 杨松林, 周义华, 1984. 用  $^{210}\text{Pb}$  法测定长江口的沉积速率. 海洋地质与第四纪地质, 4(1): 113—116
- 李学刚, 宋金明, 袁华茂等, 2005. 胶州湾沉积物中高生源硅含量的发现——胶州湾浮游植物生长硅限制的证据. 海洋与湖沼, 36(6): 572—579
- 杨世伦, 姚炎明, 贺松林, 1999. 长江口冲积岛岸滩剖面形态和冲淤规律. 海洋与湖沼, 30(6): 764—769
- 杨作升, 1988. 黄河、长江、珠江沉积物中粘土的矿物组合、化学特征及其物源区气候环境的关系. 海洋与湖沼, 19(4): 336—346
- 陈吉余, 1988. 上海市海岸带和滩涂资源综合调查报告. 上海: 上海科学技术出版社, 108—121
- 赵颖翡, 刘素美, 叶曦雯等, 2005. 黄、东海柱状沉积物中生物硅含量的分析. 中国海洋大学学报, 35(3): 423—428
- 夏小明, 杨 辉, 李 炎等, 2004. 长江口-杭州湾毗邻海区的现代沉积速率. 沉积学报, 22(1): 130—135
- 夏小明, 谢钦春, 李 炎等, 1999. 东海沿岸海底沉积物中的  $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{210}\text{Pb}$  分布及其沉积环境解释. 东海海洋, 17(1): 20—27
- 康勤书, 吴 莹, 张 经等, 2003. 崇明东滩湿地重金属分布特征及其污染状况. 海洋学报, 25(增刊 2): 1—7
- Bidle K D, Azam F, 1999. Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. Nature, 397: 508—511
- DeMaster D J, 1981. The supply and accumulation of silica in the marine environment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45: 1715—1732



- DeMaster D J, 2002. The accumulation and cycling of biogenic silica in the Southern Ocean: revisiting the marine silica budget. *Deep-Sea Research*, 49: 3155—3167
- Dixit S, Van Cappellen P, van Bennekom A J, 2001. Process controlling solubility of biogenic silica and pore water build-up of silicic acid in marine sediments. *Marine Chemistry*, 73: 333—352
- Dugdale R C, Wilkerson F P, 1998. Silicate regulation of new production in the equatorial Pacific upwelling. *Nature*, 391: 270—272
- Liu S M, Ye X W, Zhang J *et al*, 2002. Problems with biogenic silica measurement in marginal seas. *Marine Geology*, 192: 383—392
- Liu S M, Zhang J, Chen H T *et al*, 2003. Nutrients in the Changjiang and its tributaries. *Biogeochemistry*, 62: 1—18
- Mortlock R A, Froelich P N, 1989. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in sediments. *Deep-Sea Research*, 36: 1415—1426
- Muller P J, Schneider R, 1993. An automated leaching method for the determination of opal in sediments and particulate matter. *Deep-Sea Research*, 40: 425—444
- Nelson D M, Treguer P, Brzezinski M A *et al*, 1995. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochemical Cycles*, 9: 359—372
- Pondaven P, Ragueneau O, Treguer P *et al*, 2000. Resolving the 'opal paradox' in the Southern Ocean. *Nature*, 405: 168—172
- Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A, 1963. The influence of organisms in the composition of seawater. In: Hill M N ed. *The Sea*. Vol. 2. Interscience, NY, USA, 26—77
- Rimstidt J D, Barnes H L, 1980. The kinetics of silica-water interaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1683—1699
- Sayles F L, Deuser W G, Goudreau J E *et al*, 1996. The biogenic opal at the Bermuda Atlantic time series site. *Deep-Sea Research*, 43: 383—409
- Schluter M, Rickert D, 1998. Effect of pH on the measurement of biogenic silica. *Marine Chemistry*, 63: 81—92
- Van Cappellen P, Qiu L, 1997a. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean: . Solubility. *Deep-Sea Research*, 44: 1109—1128
- Van Cappellen P, Qiu L, 1997b. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean: . Kinetics. *Deep-Sea Research*, 44: 1129—1149

## THE GEOCHEMISTRY OF BIOGENIC SILICA IN SEDIMENT OF DONGTAN INTERTIDAL FLAT IN CHANGJIANG (YANGTZE) RIVER ESTUARY

GAO Lei<sup>1,2</sup>, LI Dao-Ji<sup>2</sup>, YU Li-Hua<sup>2</sup>, KONG Ding-Jiang<sup>2</sup>, WANG Yan-Ming<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai, 200092; 2. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai, 200062)

**Abstract** Biogenic silica (BSi) was determined in two sediment columns in Dongtan intertidal flat in Changjiang (Yangtze) River estuary. Due to abundant terrestrial material inputs that cause a clay effect, sequential extraction was carried out in BSi measurement. Results indicate that, similar to the sediments in the Bohai Sea and the Yellow Sea, BSi content in Dongtan sediments was relatively lower (< 0.5Si%), than those of other regions of the world. The high clay content of the sediment decreased the solubility; and the highest SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> concentrations in the porewater was no more than 250 μmol/L, much lower than the solubility greater than 1000 μmol/L in pure opal in similar environmental conditions. A consistent tendency was found that particulate N (%) and all molar ratio of N/BSi (mol/mol) decreased with depth, which might reflected the decomposition of N and BSi in early diagenesis process and that element N was of higher decomposition rate than BSi. The positive relationship between δ<sup>15</sup>N (‰) and N or N/BSi revealed in the study suggests that <sup>15</sup>N was released more readily from the organic matter than <sup>14</sup>N did. Moreover, the sedimentation was greatly influenced by events such as typhoon, artificial dam, and so on, which has been demonstrated by the irregular data found in the profiles.

**Key words** Biogenic silica (BSi), Sediment, Dongtan intertidal flat, Changjiang (Yangtze River) estuary