

文章编号: 1000-0550(2006)05-0722-011

长江口崇明东滩沉积物间隙水中 营养盐剖面及其数学模拟^①

高磊 李道季 余立华 王延明 孔定江

(华东师范大学河口海岸学国家重点实验室 上海 200062)

摘要 2005年4~10月,对长江口崇明东滩潮间带高潮滩站位沉积物间隙水中营养盐成分进行了每月一次的连续观测。结果表明,该站点间隙水中营养盐 NH_4^+ 和 SiO_3^{2-} 的浓度一般在 200~400 $\mu\text{mol/L}$ 之间; $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 以及 PO_4^{3-} 浓度一般在 1 $\mu\text{mol/L}$ 以下,但 9 月份后的 3 次采样得到的沉积柱表层(0~10 cm) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 浓度则一般超过 10 $\mu\text{mol/L}$,甚至接近 100 $\mu\text{mol/L}$ 。沉积物中有机 N 含量以及受粘土矿物含量影响的蛋白石(BSi)的溶解度是决定间隙水中 NH_4^+ 和 SiO_3^{2-} 的浓度的主要因素。间隙水中 SiO_3^{2-} 浓度和温度之间存在着显著的正相关关系($P < 0.01$),说明其主要是受温度影响的溶解过程的控制;而 NH_4^+ 浓度与温度之间没有明显的相关关系,说明与 SiO_3^{2-} 相比,沉积物中 NH_4^+ 产出的控制因素较为复杂。我们采用了经典的早期成岩方程对 NH_4^+ 和 SiO_3^{2-} 浓度剖面进行了数学模拟,在模型中考虑了扩散作用、埋藏作用以及营养盐的代谢作用等因素。模拟结果表明,通过改变扩散项系数基本可以模拟出营养盐剖面中间浓度高、上下浓度低的总体趋势。此外,沉积速率和代谢反应速率也在不同程度上对模拟结果产生影响。

关键词 间隙水 营养盐 早期成岩作用 数学模拟 崇明东滩

第一作者简介 高磊 男 1980 年出生 博士研究生 海洋化学与生物地球化学过程

通讯作者 李道季 教授 博士生导师 E-mail: daojili@sklec.ecnu.edu.cn

中图分类号 P736.4 X141 **文献标识码** A

1 引言

海洋沉积物对全球生源要素的循环过程起着重要的作用。尤其在高混浊河口地区,从陆源输入的大量有机物质沉积到海底,在沉积物中通过早期成岩作用发生降解,降解后的可溶性产物通过沉积物-水界面的交换作用重新返回到上覆水体。深入研究这一过程将有助于理解海洋环境对全球变化的反馈机制、海洋生产力的变化,及其对气候变化的响应等关键过程。

伴随着早期成岩作用,海洋沉积物中有机物质的降解过程已经成为近几十年来地球化学领域一个重要的研究部分。有机物质在沉积物中的降解反应依次会用到不同的电子受体,以使反应后单位有机物释放的能量尽可能得多。所以,在海洋沉积物中从上到下依照释放能量的多少一般顺次分布有 O_2 氧化带、 NO_3^- 氧化带(反硝化带)、 Mn(IV) 氧化带、 Fe(III) 氧

化带、 SO_4^{2-} 氧化带以及甲烷生成带^[1]。

间隙水中营养盐的分布剖面是沉积物中有机物质降解过程的一个敏感的指示。在最近 20 多年中,许多学者开始尝试通过建立沉积物早期成岩作用数学模型的方法来描述间隙水中的营养盐浓度剖面^[2~7],模拟的结果一方面加深了对有机物质在海洋沉积物中降解过程的理解,另一方面通过求解数学方程可以定量一些不能直接测定的参数,如降解反应速率、生物扰动强度等。在最近 10 年间,数学模型的方法得到了进一步的发展,考察的反应过程和参数更为全面,并且发展到从只能求解稳态过程到还能求解非稳态过程^[8~12]。

长江作为世界上最大的河流之一,全长 6 300 km,据《2004 年长江泥沙公报》^②,长江口大通站年径流量和输沙量分别为 $7.9 \times 10^{11} \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ 和 $1.47 \times 10^8 \text{ t a}^{-1}$ 。在转移入海的过程中,有大量有机物质沉积在河口及水下三角洲地区。崇明东滩,作为长江口规模

① 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”(编号:2002CB412405)以及“中国生态环境保护与可持续发展机制的研究”(编号:2004CB720505)资助。

② 长江水利委员会发布,2005

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, 受到长江径流所携带陆源物质的沉积作用尤其明显^[13]。在受到长江影响的同时, 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, 我们采用 Bemer^[2] 和 Vander borgh^[14] 提出的针对河口、海岸以及泻湖地区沉积物早期成岩作用的模型来模拟崇明东滩潮间带典型站点沉积物间隙水中 NH_4^+ 和 SO_3^{2-} 浓度随深度变化的剖面。这个模型中考虑了间隙水中的扩散过程(包括分子扩散和生物扰动引起的扩散)、有机埋藏以及沉积物中各种物理、化学、生物反应对 NH_4^+ 和 SO_3^{2-} 的释放。模拟结果将加深对间隙水中营养盐剖面的控制因子的理解, 从而有助于进一步掌握崇明东滩潮间带沉积物中有机物质的降解和再生过程, 沉积物—水界面营养物质的交换过程和交换通量, 营养元素在陆海相互作用地区的生物地球化学循环过程。

2 采样与方法

2005年 4~10月, 每月 1次在长江口崇明东滩湿地潮间带—高潮滩站点进行了 8次样品采集(图 1)。采样日期分别为 2005年 4月 1日、4月 29日、6月 1日、7月 1日、8月 1日、9月 1日、10月 1日、10月 31日(见文中各图), 即每次采样均在每月小潮日前 1天和后 6天之间。由于站点处在高潮滩, 采样当日潮水一般不会涨到站点位置。采样时间一般选在每日小潮时前后。站位的经纬度为 $31^\circ 28' 4'' \text{N}$, $121^\circ 56' 2'' \text{E}$, 离围垦堤坝的垂线距离约为 500 m。站点表面有植物大量分布, 优势种主要为海三棱藨草 (*Scripus maritimus*) 和糙叶苔草 (*Carex scabrifolia*)。此外, 对采集的沉积物经过水洗和过筛(0.5 mm 孔径)后, 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 5 000~1 000 个 m^2 之间, 此外, 在沉积物表层还发现少量河蚬 (*Corbicula fluminea*) 和其它软体动物。

在每一次采样过程中, 沉积物柱状样(长 20~30 cm)用有机玻璃制套管采集, 套管直径 14 cm(表面积 0.015 m^2)。采出后, 柱状样在现场立即以 1 cm 的间隔切割分装至聚乙烯密封袋中, 最底层的 2~3 cm 舍弃以去除在采集过程中周围水体对柱状样可能的污染。沉积物在 4 h 之内以 4 000 rpm 的转速离心, 30

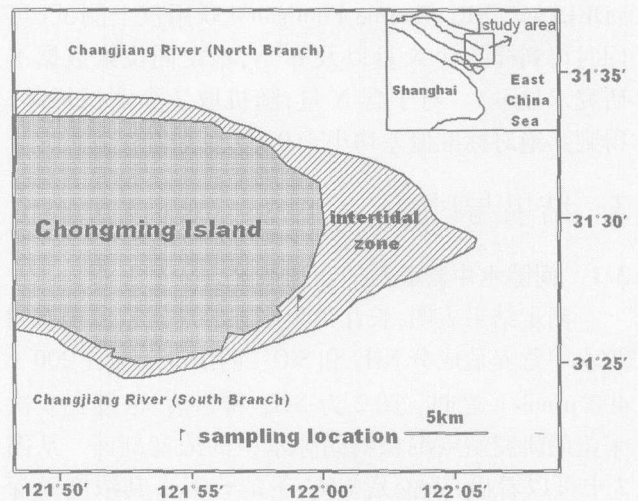


图 1 研究区域与采样点

Fig. 1 Map showing the study area and sampling location

min 离心后吸出上层液体。要满足 4 种测试指标 (NH_4^+ 、 SO_3^{2-} 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 和 PO_4^{3-}), 所需样品量至少为 4 ml 用于测定营养盐成分的间隙水经 0.45 μm 尼龙膜 (Whatman Inc.) 过滤后装入 HDPE 瓶中, 并加入 HgCl_2 固定在 4°C 下保存备测。

在实验室, 间隙水样品经过 MilliQ 水稀释或不稀释, 在 SKALAR 营养盐连续流动分析仪 (Segmented Flow Analyzer San^{plus} System) 上用分光光度法测试。 NH_4^+ 采用苯酚一次氯酸钠法, NO_2^- 采用 α -萘—乙二胺—偶氮法, PO_4^{3-} 采用磷钼酸铵法, SO_3^{2-} 采用硅钼蓝法, 比色波长分别为 630 nm、540 nm、880 nm 和 810 nm; NO_3^- 首先经过 Cd—Cu 柱还原为 NO_2^- , 然后用 NO_2^- 的方法测定。对于 4 种测试指标, 仪器的工作曲线范围分别为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 0~200 ppb (0~14.3 $\mu\text{mol/L}$), ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$)—N: 0~100 ppb (0~7.1 $\mu\text{mol/L}$), $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$: 0~100 ppb (0~3.2 $\mu\text{mol/L}$), $\text{SO}_3^{2-} - \text{Si}$: 0~200 ppb (0~7.1 $\mu\text{mol/L}$)。以空白样品测定标准偏差的 3 倍作为样品的检出限 ($n=4$), 分别为 NH_4^+ : 0.5 $\mu\text{mol/L}$, $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$: 0.1 $\mu\text{mol/L}$, PO_4^{3-} : 0.05 $\mu\text{mol/L}$, SO_3^{2-} : 0.03 $\mu\text{mol/L}$ 。以 60 ppb 标准溶液测定的相对标准偏差作为仪器的精密度 ($n=5$), 分别为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 5.4%, $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- - \text{N}$: 1.2%, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$: 1.5%, $\text{SO}_3^{2-} - \text{Si}$: 1.9%。

用于测定元素含 N 量 (%) 的沉积物样品按 1 cm 间隔分割后, 在 50°C 下烘干 (48 h), 稍加研磨过 0.125 mm 筛使样品混匀, 含 N 量约 40 μg 的样品用锡箔包好, 进入 FLASH EA 1112—CoFlo III IR M s

(DELTA^{plus} XP, ThermoFinnigan) 联用仪上测试 (可同时得到样品含 N 量以及 $\delta^{15}\text{N}$ 稳定同位素数据本研究未显示)。对于含 N 量, 随机取 2 个测试样品, 得到其绝对标准偏差均小于 0.001% ($n=4$)。

3 结果与讨论

3.1 间隙水中营养盐的实测浓度

测定结果表明, 长江口崇明东滩潮间带沉积物间隙水中营养盐成分 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的浓度一般在 200~400 $\mu\text{mol/L}$ 之间。图 2 为 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 浓度在 8 次采集的研究站点沉积物间隙水中的浓度剖面。从图 2 中可以看出, 无论是 NH_4^+ 还是 SO_4^{2-} , 其浓度随深度的变化态势基本一致: 在表层沉积物—水界面附近, 浓度一般较低, 与沉积物—水界面处上覆水的浓度接近, 其后随深度浓度逐渐升高, 达到最高值后, 随深度浓度又逐渐降低。图 3 为研究站点间隙水中 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 和 PO_4^{3-} 的浓度剖面, 间隙水中 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 和 PO_4^{3-} 的浓度很低, 大部分在 1 $\mu\text{mol/L}$ 以下。值得注意的是, 8 次采样中后 3 次所得沉积柱表层 0~10 cm 左右 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 浓度极高, 甚至接近 100 $\mu\text{mol/L}$ (为了易于显示, 这 3 张小图横坐标采用对数坐标), 并且这种浓度突跃在 1 cm 的沉积柱内完成。我们在其它两个站点也发现了类似的现象 (数据未显示)。高的 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 浓度应该与硝化反应的季节变化有关, 作者将在另文中进行专题研究。

间隙水中 NH_4^+ 主要为沉积物中有机物质的降解产物, 沉积物中有机物的含量是决定间隙水中 NH_4^+ 浓度的主要因素。参考世界上各海域的数据, 在河口、海岸、泻湖或大陆架环境下, 如在波罗的海的芬兰湾、美国 Chesapeake 湾、丹麦 Kertinge Nor 海域、黑海海域、美国 Satilla 河口、意大利 Po 河三角洲泻湖, 与我们的研究区域类似, 沉积物间隙水中 NH_4^+ 的浓度往往在几百个 $\mu\text{mol/L}$ 左右, 甚至超过 1000 $\mu\text{mol/L}$ [15~20]。而在世界各大洋深海沉积物间隙水中, 如赤道大西洋东部、太平洋中部、赤道太平洋东部, NH_4^+ 浓度一般在 100 $\mu\text{mol/L}$ 以下, 甚至低于 10 $\mu\text{mol/L}$ [1, 5, 6, 12]。

与 NH_4^+ 不同, 比较世界各海区沉积物间隙水中 SO_4^{2-} 浓度时, 并没有发现近岸海域与大洋海域有明显的差别, 平衡后的浓度基本上在几百个 $\mu\text{mol/L}$ 左右 [5, 6, 16, 19~22], 这是因为, 决定海洋沉积物间隙水中 SO_4^{2-} 浓度的主要因素为在各温度下沉积物中蛋白石

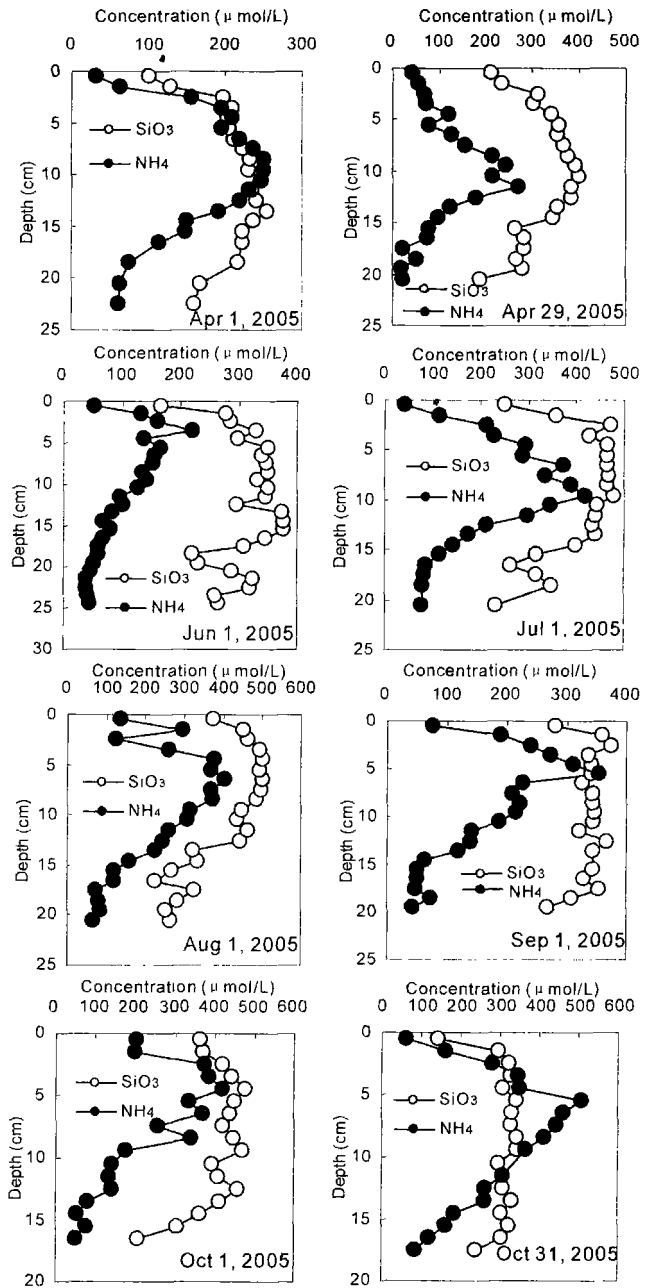


图 2 2005 年 4~10 月不同时刻崇明东滩潮间带柱状沉积物间隙水中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度剖面

Fig 2 The pore water SO_4^{2-} and NH_4^+ concentration profiles of Dongtan in tidal sediment in Chongming at various times from April to October in 2005

(BSi)的溶解度。此外, 很多研究还发现 [23~25], 在受陆源输入物质影响显著的海区, 沉积物中陆源碎屑物质 (主要是粘土矿物) 的多少及其中所携带的 A 元素对间隙水中 SO_4^{2-} 浓度起到了决定性的作用——陆源碎屑物质中所释放出的溶解态 A 可以通过降低

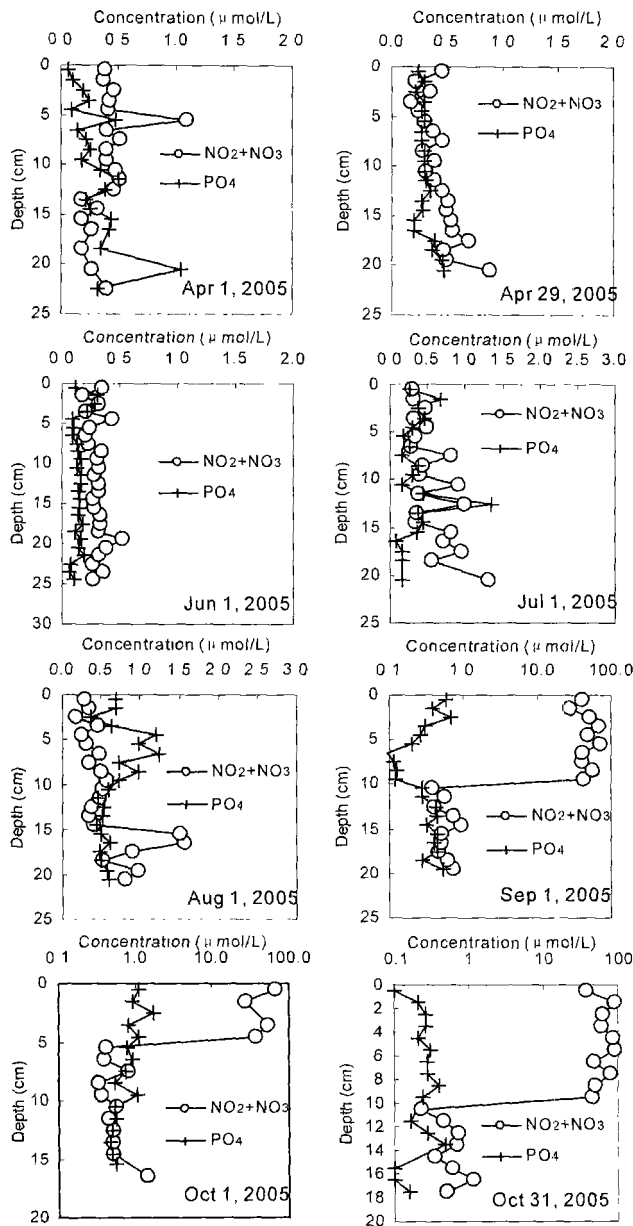


图 3 2005 年 4~10 月不同时刻崇明东滩潮间带柱状沉积物间隙水中 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 和 PO_4^{3-} 浓度剖面 (注意后 3 张小图的横坐标为对数坐标)

Fig. 3 The pore water $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ and PO_4^{3-} concentration profiles of Dongtan intertidal sediment in Chongming at various times from April to October in 2005 (note that logarithmic coordinates are used in X axis of last three pictures see details in text)

BSi 溶解度、降低其溶出速率、与间隙水中的 SO_3^{2-} 共同沉淀等 3 种方式降低间隙水中 SO_3^{2-} 浓度^[23]。

在本研究区域, 以往研究表明^[26], 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 Al_2O_3 , 粘土矿物的含量也在 10% 以上。我们另外的研究也表明 (未发表数据), 研究区域沉积物 BSi 的含量基本上在 0.5% 以下, 换算成 SO_2 并加上 10% 的分子内水^[27], 沉积物中蛋白石的含量也就在 1% 左右, 所以崇明东滩潮间带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。根据 Dixit 等^[23] 的研究结果, 20 °C 下当高岭石 (粘土矿物中的一种) 与蛋白石质量比为 20 时, 沉积物中 SO_3^{2-} 的溶解度在 300 $\mu\text{mol/L}$ 左右, 这个值与本研究测得的崇明东滩 4~10 月每次采样得到的沉积物间隙水中 SO_3^{2-} 浓度的最高值是基本一致的。这也说明, 研究区域间隙水中 SO_3^{2-} 浓度的最高值基本上达到饱和。

Aller^[28] 测定并数学模拟了美国 Long Island 海湾沉积物间隙水中营养盐浓度随深度剖面的逐月变化。结果表明, 随季节的温度变化造成了沉积物中生物扰动强度和营养盐产出率的季节周期改变, 这构成了沉积物中营养盐剖面逐月变化的主要原因。

在本研究中, 我们比较了研究区域沉积物间隙水中 NH_4^+ 和 SO_3^{2-} 平均浓度和最高浓度与采样当时用水银温度计测定的沉积物上覆水温度的关系 (图 4), 发现对于 SO_3^{2-} , 无论是平均浓度还是最高浓度, 都与上覆水温度有着显著的正相关关系 ($P < 0.01$), 显然, 温度决定的溶解过程是控制间隙水中 SO_3^{2-} 浓度的主要因素。对于 NH_4^+ , 则没有发现浓度与温度明显的关系, 这应与 NH_4^+ 在间隙水中的产出受多种因素控制有关。

3.2 沉积物中 NH_4^+ 和 SO_3^{2-} 浓度剖面的数学模拟

3.2.1 模型介绍

与世界大洋相比, 生物作用强烈的近岸地区沉积物早期成岩作用的数学模拟的难度要大得多。这不仅是因为强烈的生物扰动作用改变了沉积物中溶液扩散以及固体颗粒的转移, 而且由于季节变化引起的温度的波动以及沉积物组成物质沿垂直方向上的变化使成岩作用过程中各种化学反应的类型和强度在较短的时间和空间尺度上发生较大的改变, 使得预测更为困难^[2]。

Bemer^[2] 根据质量守恒方程, 提出了求解沉积物间隙水中溶解物质分布剖面的模型 (公式 1):

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dz} D_{diff}(z) \frac{dC}{dz} - \omega \frac{dC}{dz} - I(C - C_0) + R(1)$$

其中, C 为间隙水中要求的溶解态物质在各深度处的分布; t 为时间; z 为深度; D_{diff} 为间隙水在各深度处的总混合扩散系数 (包括分子扩散部分和生物扰

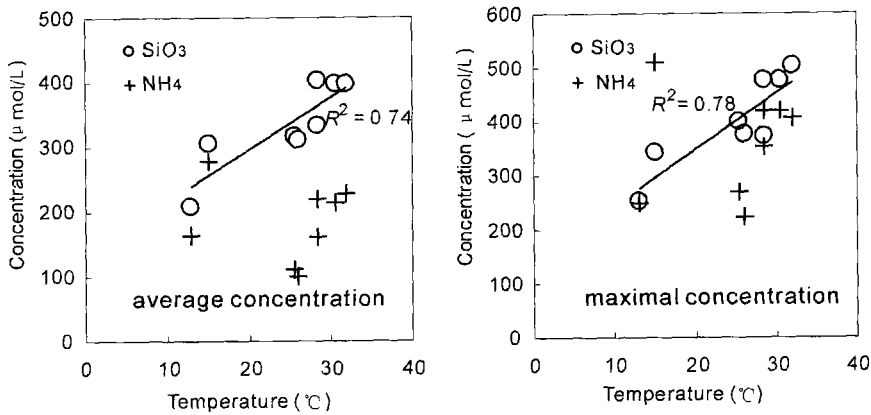


图 4 崇明东滩采样点柱状沉积物中 SD_3^{2-} 和 NH_4^+ 平均浓度和最高浓度与采样当时上覆水温度的关系

Fig 4 The relationship between the temperature of overlying water during sampling time and the average maximal nutrient (SD_3^{2-} and NH_4^+) concentrations of Dongtan column sediments at Chongming

动引起的扩散部分); ω 为沉积速率; I 为生物灌溉作用 (biirrigation) 强度; C_0 为深度为 0 处, 即沉积物—水界面处所研究物质的浓度; R 为通过早期成岩过程中的各种降解反应对研究物质在各深度处的释放强度。在本研究中, 根据 Vieil 等^[20], 也做了如下几点简化: 1. 假设方程为稳态, 即 $\frac{dC}{dt} = 0$ (即在较短的时间尺度内, 认为间隙水中营养盐剖面不随时间发生变化; 而在较长的时间尺度上, 如 1 个月, 显然营养盐剖面会随时间发生变化); 2. 假设生物灌溉强度 $I = 0$ 把该参数对模型的影响包括在扩散系数 D_{diff} 中; 3. 在研究的沉积物的整个深度, 假设 D_{diff} 为一常数, 这样得到了公式 2

$$D_{\text{diff}} \frac{D^2 C}{dz^2} - \omega \frac{dC}{dz} + R = 0 \quad (2)$$

对于 D_{diff} 需要对其进行校正, 即 $D_{\text{diff}} = D \theta^2$, θ^2 为沉积物弯曲度 (tortuosity), 因为沉积物对间隙水的自由扩散起到某种阻挡作用, 根据 Ullman and Alef^[29] 的研究, 取 $\theta^2 = \Phi^{-2}$ 。 Φ 为沉积物孔隙度, 这里取 $\Phi = 0.6$ 。 在本研究中, 使用 MATLAB 软件 (the Math Works Ins, Version 6.5), 通过改变 D 值并设定边界条件、求解二阶微分方程来找到与实际测得的沉积物间隙水中 NH_4^+ 和 SD_3^{2-} 浓度随深度变化剖面最为拟和的结果。 由于通过假设已经把生物扰动作用与生物灌溉作用对结果的影响归到 D 中, 所以得到的 D 值应当大于 NH_4^+ 和 SD_3^{2-} 在水中的分子扩散系数 D_0 。 对于 SD_3^{2-} , $D_0 = 8.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[30]; 对于 NH_4^+ , $D_0 = 19.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (25 °C)^[31]。

在实际模拟中, 根据以往的研究成果^[32-33], 沉积速率 ω 统一取 5 cm a^{-1} , 即 $1.58 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ 。 边界条件一般取测得的浓度剖面最表层和最底层的浓度值。

3.2.2 SD_3^{2-} 的模拟

根据文献[2-14-20], 对于 SD_3^{2-} , 公式(2)中沉积物间隙水 SD_3^{2-} 的释放可简单描述为公式(3):

$$R = k_s(C_\infty - C) \quad (3)$$

其中, k_s 为 SD_3^{2-} 被沉积物释放的反应系数, 根据文献[20], 在本研究中取 $k_s = 1.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; C_∞ 为 SD_3^{2-} 的饱和溶解度, 在前面已经论述过, 我们测得的崇明东滩沉积物间隙水剖面中 SD_3^{2-} 浓度的最大值已接近饱和值, 所以, 在实际模拟中, C_∞ 即取剖面中 SD_3^{2-} 浓度的最大值。

图 5 为 SD_3^{2-} 剖面浓度的模拟结果, 每张小图中还标有每条模拟曲线所取的 D 和 C_∞ 值。 在模拟过程中, 从较小的 D 值开始, 如 $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 每次累加的幅度为 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 直到得到和实际浓度剖面最为拟和的曲线(图 6)。 在图 6 中可以看到, D 的取值越小, 模型计算得到的曲线越凸; D 的取值越大, 曲线越平缓。 这是容易理解的: D 越大, 沉积物间隙水上下层之间的扩散交换作用越强烈, 使 SD_3^{2-} 上下层之间的浓度差减小, 所以曲线平缓。 另外可以看到, 在图 6 中对于三条模拟曲线, 都不能十分准确地模拟出实际营养盐浓度, 对于上部的点, 实际浓度往往大于模拟浓度, 曲线应该更凸; 对于下部的点, 实际浓度往往小于模拟浓度, 曲线应该更平缓, 所以在

D 的取值中采取折衷的办法, 使实际浓度大于模拟浓度的点和小于模拟浓度的点的个数基本上一样多。

3.2.3 NH_4^+ 的模拟

与 SO_4^{2-} 相比, NH_4^+ 方程表达式中 R 项要复杂得

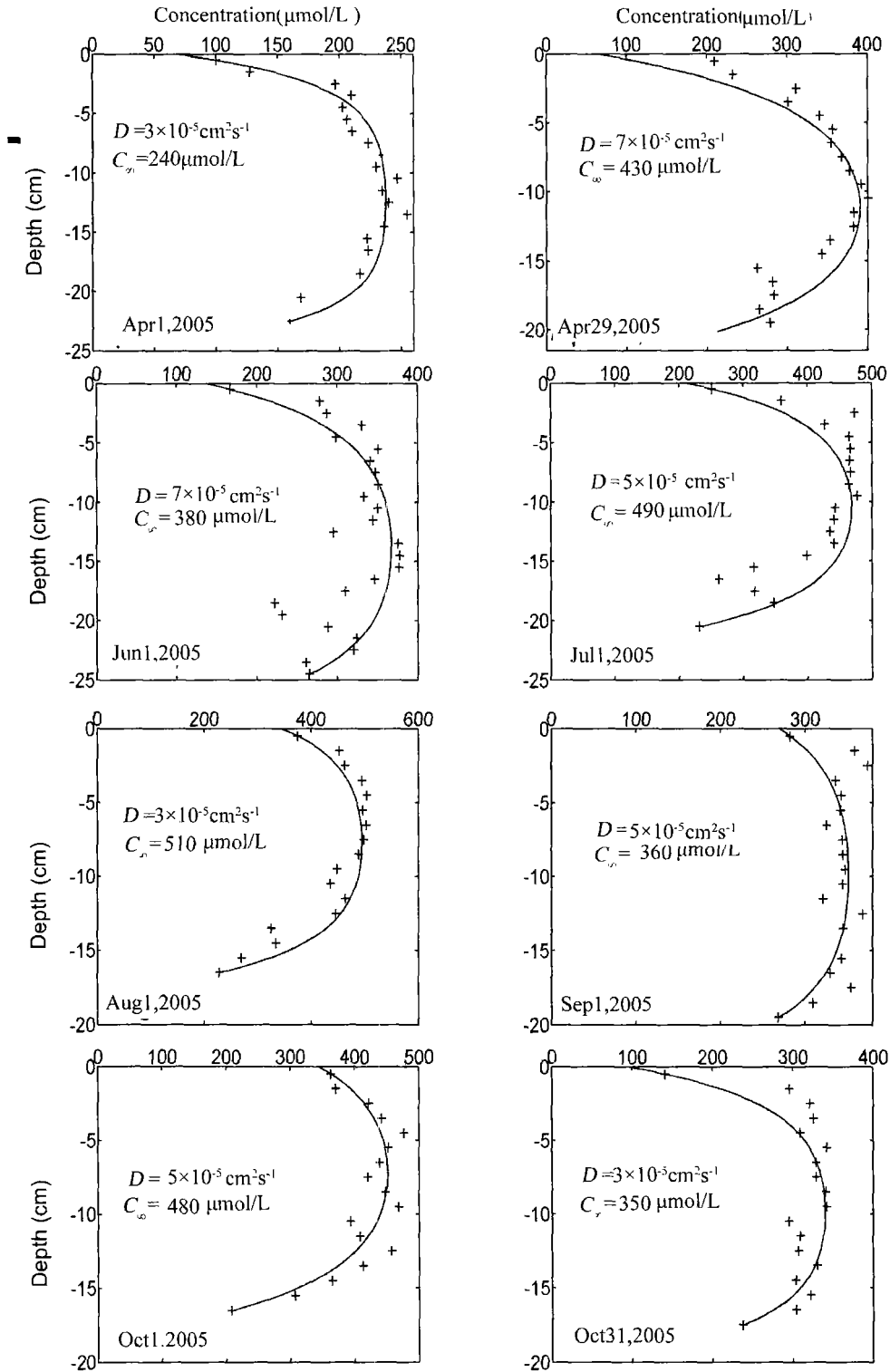


图 5 通过早期成岩方程模拟的 SO_4^{2-} 浓度剖面与 2005 年 4~10 月采集的崇明东滩沉积物间隙水剖面的比较

Fig 5 The early diagenesis model results compared with the porewater SO_4^{2-} concentration profiles of Dongtan sediments at Chongming sampled from April to October 2005

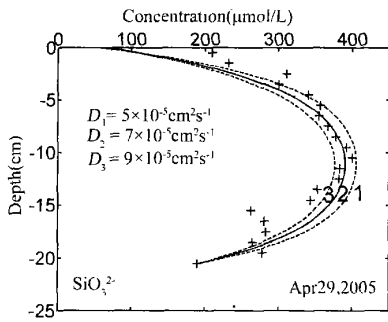


图 6 模型中不同的扩散系数(D)对 SiO_3^{2-} 浓度模拟结果的影响(分别代表 $D_1 = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_2 = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_3 = 9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

Fig 6 The influence of different diffusive coefficients (D) on the model results of SiO_3^{2-} concentration profile (the three lines represent $D_1 = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_2 = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_3 = 9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively)

多,因为在早期成岩、有机物降解过程中, NH_4^+ 可通过各种降解反应(包括有机物被 O_2 、 NO_3^- 、 Mn(IV) 、 Fe(III) 、 SO_4^{2-} 等电子受体氧化以及甲烷化)从沉积物中释放出来,沉积物中的 O_2 还可以把 NH_4^+ 氧化为 NO_3^- ; 此外, NH_4^+ 还可被沉积物吸附以及被底栖生物利用。在近 10 年内的模型中^[8-12], 这些中的大部分内容都考虑了进去,但带来的麻烦是更多参数值的设定以及方程求解的困难。在本研究中,依照文献[20],在 R 项中,只考虑 NH_4^+ 通过各种代谢反应的产出,而不区分各种有机物降解反应类型,并且 R 正比于沉积物各深度处的有机氮含量,该含量随深度呈现出指数衰减的形式,如公式(4):

$$N(z) = N_0 \exp[-(k_n / \omega)z] \quad (4)$$

其中, $N(z)$ 被定义为沉积物各深度处“不可扩散的、具有代谢活性的”有机氮含量, N_0 为其在表层的浓度; ω 为沉积速率,仍取 5 cm a^{-1} ; k_n 为系数,参考文献[20],取 $k_n = 1.5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ 。在本研究中,依据实测的有机氮含量,取 $N_0 = 0.10\% = 70 \mu\text{mol g}^{-1}$ 。 R 与 $N(z)$ 呈线性相关关系, R 的表达式为:

$$R = \frac{F k_n N(z)}{1 + K} \quad (5)$$

在公式(5)中, $F = \rho_s(1 - \Phi) / \Phi$ (ρ_s 为沉积物的平均密度,取 $\rho_s = 2.5 \text{ g cm}^{-3}$; Φ 为孔隙度,仍取 $\Phi = 0.6$), K 为反应平衡常数,取 $K = 1.6^{[20, 34]}$ 。

通过上面的赋值,可得出降解反应所需的有机氮

在沉积物中随深度的衰减系数 β 为:

$$\beta = \frac{k_n}{\omega} = \frac{1.5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}}{5 \text{ cm a}^{-1}} = \frac{1.5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}}{1.58 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}} = 0.01 \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

把模型所用的衰减系数 $\beta = 0.01$ 对照我们实际测得的 4 月 1 日采集的沉积物中 N 含量随深度的变化(图 7),并与 $\beta = 0.05$ 和 $\beta = 0.1$ 的衰减曲线进行对比,显然本研究所用的 $\beta = 0.01$ 值与实测数据最为拟合,说明我们对 k_n 和 ω 的取值至少在数量级上是合理的。

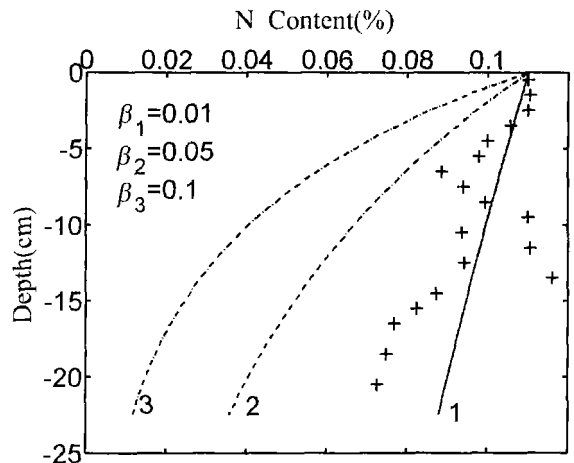


图 7 2005 年 4 月 1 日采集的崇明东滩柱状沉积物中颗粒有机氮含量(%)与由不同的衰减指数(β)模拟的曲线(分别代表 $\beta = 0.01$, 0.05 , 0.1)的比较

Fig 7 The particulate N contents (%) in of Chongming Dotan sediment sampled in April 1, 2005 compared with the 3 model results representing the attenuation coefficient (β) 0.01, 0.05, 0.1, respectively

图 8 为 NH_4^+ 剖面浓度的模拟结果,每张小图中还标有每条模拟曲线所取的 D 值。与 SiO_3^{2-} 类似,在模拟过程中,从较小的 D 值开始,如 $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,每次累加的幅度为 $0.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,直到得到和实际浓度剖面最为拟合的曲线。与 SiO_3^{2-} 不同的是,在大部分小图中的最底层, NH_4^+ 随深度浓度保持稳定,没有出现上层较大的浓度梯度,这是我们目前的公式所无法模拟的,所以,把边界条件的设置改成梯度较大的曲线结束的那个点(图 8)。

从上面对 SiO_3^{2-} 和 NH_4^+ 剖面的模拟结果可以看出,模型中总混合扩散系数 D 的取值基本上落在了分子扩散系数 D_0 1~10 倍的范围内,这与以往的研究结果^[35]是一致的。

3.2.4 进一步的讨论

在以上 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的模拟过程中, 通过 Bemer

等^[2] 研究提出的二阶微分方程, 考虑到了扩散作用、埋藏作用、沉积物中溶解作用和有机物代谢作用对

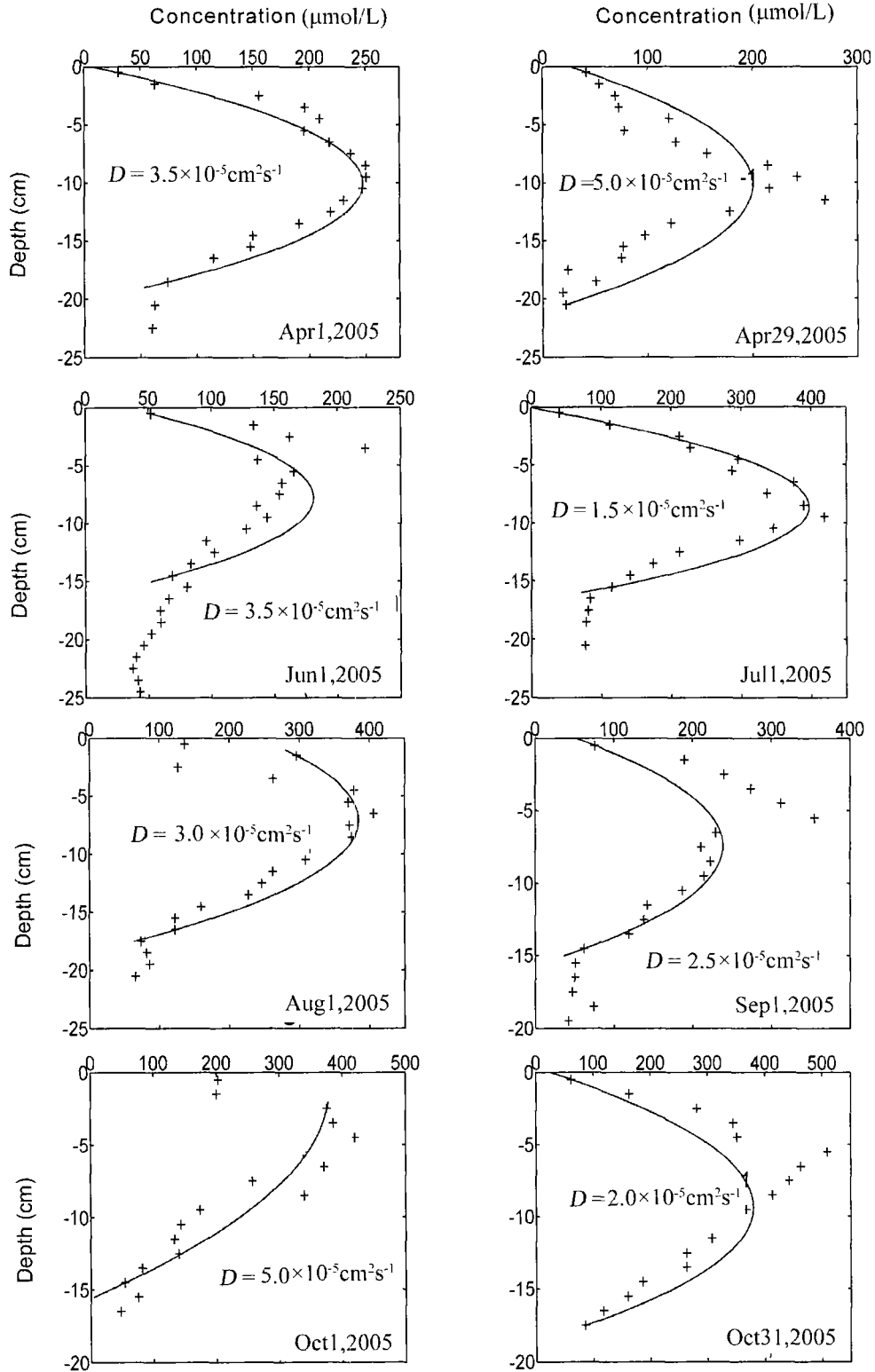


图 8 通过早期成岩方程模拟的 NH_4^+ 浓度剖面与 2005 年 4~10 月采集的崇明东滩沉积物间隙水剖面的比较

Fig 8 The early diagenesis model results compared with the porewater NH_4^+ concentration profiles of

Chongming Dongtan sediments, sampled from April to October, 2005

SO_3^{2-} 和 NH_4^+ 的释放, 基本模拟出了这两种营养盐在崇明东滩沉积物间隙水中的浓度在垂直方向上的剖面。显然, SO_3^{2-} 和 NH_4^+ 两者共同的浓度中间高、两边低的趋势是上层沉积物—水界面营养盐浓度较低的上覆水向下的扩散以及沉积物中营养盐的产出率随深度的衰减等因素共同作用的结果。在上面的论述中, 通过模拟数据与实测数据的对比讨论了扩散系数 D 对方程的控制作用。此外, 还有一些潜在的可能对模拟结果产生重要影响的参数, 如沉积速率 (ω) 以及决定沉积物对 SO_3^{2-} 和 NH_4^+ 释放强度的系数 k_s 和 k_n 。我们对它们的取值或依据以往对类似区域的研究 (如 ω), 或照搬别的文献的数据 (如 k_s 和 k_n), 均不是实测值; 并且它们随季节变化也应有波动。在以上模拟的各个剖面中我们都将其设定为定值, 因为在变动 D 的同时如果再改变别的参数的话只会使问题变得更加复杂, 这个问题将在以后的研究中深入讨论。在下面, 将单独讨论沉积速率 (ω) 和系数 (k_s 和 k_n) 对方程的控制作用。

对于沉积速率 ω 对模拟剖面的影响, 结合 SO_3^{2-} 4月29日采集的沉积物中测得的营养盐剖面数据予以阐明 (图9), 目前模拟所使用的值为 $\omega = 5 \text{ cm a}^{-1}$, 即 $1.58 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$, 如果降低沉积速率一个数量级 (到 $1.58 \times 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$), 对模拟结果的影响很小, 以至于根本无法分辨新的模拟出的曲线与原来的曲线; 如果把原沉积速率提高一个数量级 (到 $1.58 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$, 事实上实际情况中这是不可能的), 与原模拟结果相比 (图9实线), 新的模拟曲线 (虚线) 的峰值出现的深度要大。这是容易理解的: 埋藏作用的加强必然会引入更多的沉积物—水界面营养盐浓度较低的上覆水。

对于反应系数 k 和 k_p 分别以 SO_3^{2-} 剖面 4月29日的数据和 NH_4^+ 4月1日的数据为例 (图10)。在图中, k_s 由 $0.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 增长到 $1.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 再到 $2.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, k_n 由 $0.5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ 增长到 $1.5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ 再到 $2.5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ 。可见, 无论对于反应系数 k_s 还是 k_n , 其值越大, 相同深度处的浓度值也越大, 这与其决定 SO_3^{2-} 和 NH_4^+ 产生速率的物理意义是一致的。从图10中还可以看到, 模拟结果对 k_n 值的变化较为敏感, 这可能与既决定 NH_4^+ 在沉积物各深度处的代谢速率又决定代谢速率随深度的衰减程度有关。

4 结论

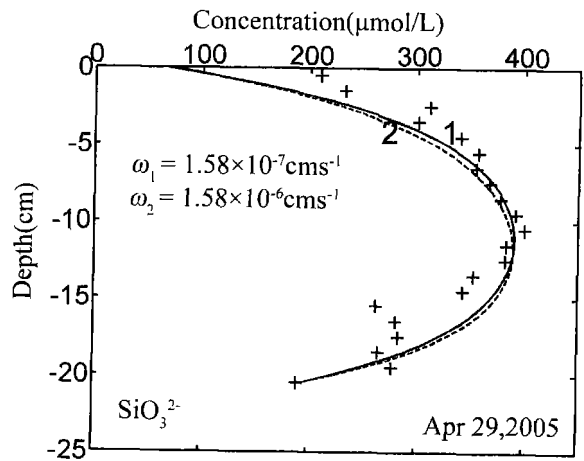


图9 不同的沉积速率 (ω) 对营养盐剖面模拟结果的影响 (实线和虚线分别代表 $\omega_1 = 1.58 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ 和 $\omega_2 = 1.58 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$)

Fig. 9 The influence on the modeled nutrient profiles by altering the sedimentation rate (ω) (the solid line and dotted line represent $\omega_1 = 1.58 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ and $\omega_2 = 1.58 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$, respectively)

带固定站点沉积物间隙水中营养盐成分进行了每月一次的连续观测。测定结果表明, 该站点间隙水中营养盐成分 NH_4^+ 和 SO_3^{2-} 的浓度一般在 $200 \sim 400 \mu\text{mol L}$ 之间, 除部分沉积柱表层 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 浓度较高外, 间隙水中 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 和 PO_4^{3-} 浓度一般在 $1 \mu\text{mol L}$ 左右。对于 NH_4^+ 浓度, 与全球各海区相比, 明显高于深海洋沉积物中的浓度, 这是因为决定间隙水中 NH_4^+ 浓度的主要是沉积物中有机物的含量。与 NH_4^+ 不同, 决定间隙水中 SO_3^{2-} 浓度的主要因素是沉积物中蛋白石 (BSi) 的溶解度, 而陆源物质中释放的 Al 会极大地减小 BSi 的溶解度。由于研究区域处在长江口, 受到长江所携带的陆源粘土矿物的影响, 所以间隙水中 SO_3^{2-} 的含量与世界大洋相比处在同一数量级水平甚至偏低。另外, 间隙水中 SO_3^{2-} 浓度与温度之间存在着显著的正相关关系 ($P < 0.01$), 说明温度决定的溶解过程是决定间隙水中 SO_3^{2-} 浓度的主要因素; 对于 NH_4^+ , 则没有发现类似的相关关系, 说明沉积物中 NH_4^+ 的产出机制更为复杂。

本文根据 Berner^[2] 研究提出的早期成岩二阶微分方程对测定的间隙水 NH_4^+ 和 SO_3^{2-} 浓度随深度的剖面进行了数学模拟。在方程中考虑了扩散作用、沉积埋藏作用以及通过各种物理、化学、生物反应对营养盐成分的代谢作用。模拟结果表明, 通过固定其它

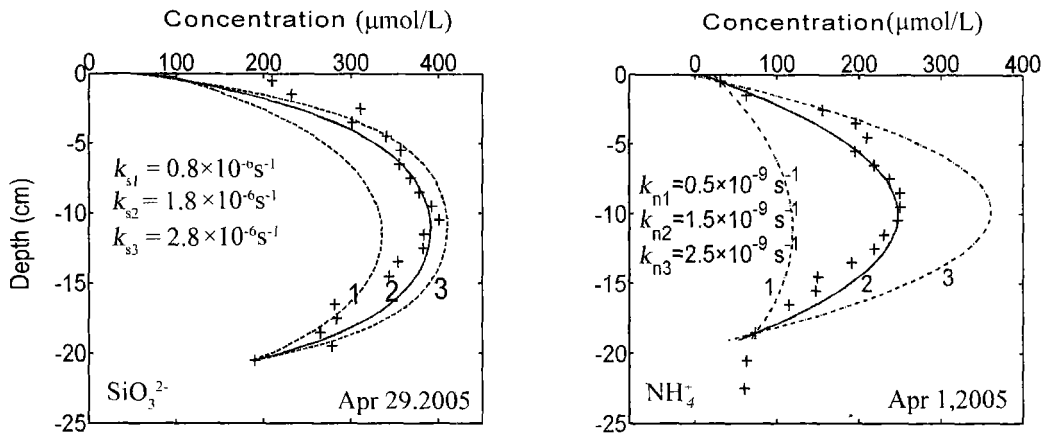


图 10 不同的代谢反应系数 (k_s 和 k_n) 对 SiO_3^{2-} 和 NH_4^+ 营养盐剖面模拟结果的影响

Fig 10 The influence of different metabolic parameter values (k_s and k_n) on the modeled SiO_3^{2-} and NH_4^+ concentration profiles

参数,只改变扩散系数 D ,基本上可以模拟出间隙水营养盐剖面中间浓度高、上下浓度低的趋势。但同时,方程中沉积速率 (ω)和代谢反应系数 (k_s 和 k_n)的取值也会对模拟结果产生不同程度的影响,这些影响均符合参数本身的物理意义。

致谢 感谢在采样和样品测试过程中余先生、张利华老师和张国森老师的帮助。

参考文献 (References)

- 1 Froelich P N, Klinkhammer G B, Bender M L, et al Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1979 43: 1075 ~ 1090
- 2 Berner R A. *Early Diagenesis - A Theoretical Approach*. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1980: 241
- 3 Golay E, Bender M. Diagenetic models of interstitial nitrate profiles in deep sea suboxic sediments. *Limnology and Oceanography* 1982 27: 624 ~ 638
- 4 Jahnke R A, Emerson S R, Murray J W. A model of oxygen reduction, denitrification, and organic matter mineralization in marine sediments. *Limnology and Oceanography* 1982a 27: 610 ~ 623
- 5 Jahnke R, Heggie D, Emerson S, et al. Pore waters of the central Pacific Ocean: nutrient results. *Earth and Planetary Science Letters* 1982b 64: 233 ~ 256
- 6 Jahnke R A, Emerson S R, Reimers C E, et al. Benthic recycling of biogenic debris in the eastern trophic Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1989 53: 2947 ~ 2960
- 7 Rabouille C, Gaillard J F. Towards the EDGE: Early diagenetic global explanation. A model depicting the early diagenesis of organic matter. O_2 , NO_3^- , Mn, and PO_4 . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991 55: 2511 ~ 2525
- 8 Boudreau B P. A method of lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. *Computers & Geosciences* 1996 22: 479 ~

- 496
- 9 Dahkar S R, Burdige D J. A coupled non-linear steady state model for early diagenetic processes in pelagic sediments. *American Journal of Science* 1996 296: 296 ~ 330
- 10 Soetaert K, Herman P M J, Middelburg J J. A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996 60: 1019 ~ 1040
- 11 Van Cappellen B, Wang Y. Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *American Journal of Science* 1996 296: 197 ~ 243
- 12 Haackel M, König J, Riedel V, et al. Pore water profiles and numerical modeling of biogeochemical processes in Peru Basin deep-sea sediments. *Deep Sea Research II*, 2001 48: 3713 ~ 3736
- 13 陈吉余. 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, 1988: 108 ~ 121 [Chen Jiyu. The Report on the Investigation of Shanghai Coastal Zone and Intertidal Resource. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1988: 108 ~ 121]
- 14 Vanderborght J B, Wollast R R, Billen G. Kinetics models for diagenesis in disturbed sediments. Part I. Mass transfer properties and silica diagenesis. *Limnology and Oceanography* 1977 22: 787 ~ 793
- 15 Kemp W M, Sampou P, Caffrey J, et al. Ammonium recycling versus denitrification in Chesapeake Bay sediments. *Limnology and Oceanography* 1990 35: 1545 ~ 1563
- 16 Conley D J, Stockenberg A, Caman R, et al. Sediment-water nutrient fluxes in the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1997 45: 591 ~ 598
- 17 Hansen K, Kristensen E. Impact of macrofaunal recolonization on benthic metabolism and nutrient fluxes in a shallow marine sediment previously overgrown with macroalgal mats. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1997 45: 613 ~ 628
- 18 Friedrich J, Dinkel G, Friedl G. Benthic nutrient cycling and diagenetic pathways in the Northwestern Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2002 54: 369 ~ 383

- 19 Jahnke R A, Alexander C R, Koska J E. Advective pore water input of nutrients to the Satilla River Estuary, Georgia, USA. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2003, 56: 641~653
- 20 Viel M, Barbanti A, Langone L, *et al*. Nutrient profiles in the pore water of a deltaic lagoon: methodological considerations and evaluation of benthic fluxes. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1991, 33: 361~382
- 21 Hammond D E, Giordani P, Berelson W M, *et al*. Diagenesis of carbon and nutrients and benthic exchange in sediments of the Northern Adriatic Sea. *Marine Chemistry*, 1999, 66: 53~79
- 22 van der Weijden A J, van der Weijden C H. Silica fluxes and opal dissolution rates in the northern Arabian Sea. *Deep Sea Research I*, 2002, 49: 157~173
- 23 Dixit S, Van Cappellen B, van Bennekom A J. Processes controlling solubility of biogenic silica and pore water build-up of silicic acid in marine sediments. *Marine Chemistry*, 2001, 73: 333~352
- 24 Van Cappellen B, Qiu L. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility. *Deep Sea Research II*, 1997a, 44: 1109~1128
- 25 Van Cappellen B, Qiu L. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Kinetics. *Deep Sea Research II*, 1997b, 44: 1129~1149
- 26 康勤书, 吴莹, 张经, 等. 崇明东滩湿地重金属分布特征及其污染状况. *海洋学报*, 2003, 25(增刊2): 1~7 [Kang Q inshu, Wu Y ing, Zhang J ing, *et al*. The distribution and pollution of heavy metals in Chongming wetland. *Acta Oceanologica Sinica*, 2003, 25(Suppl 2): 1~7]
- 27 Mortlock R A, Froelich P N. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in sediments. *Deep Sea Research*, 1989, 36: 1415~1426
- 28 Aller R C. Quantifying solute distributions in the bioturbated zone of marine sediments by defining an average microenvironment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 1955~1965
- 29 Ullman W J, Aller R C. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 1982, 27: 552~556
- 30 Wollast R, Garrels R. Diffusion coefficient of silica in seawater. *Nature Physical Science*, 1971, 229: 94
- 31 Li Y H, Gregory S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38: 703~714
- 32 刘国贤, 杨松林, 周义华. 用²¹⁰Pb法测定长江口的沉积速率. *海洋地质与第四纪地质*, 1984, 4(1): 113~116 [Liu Guoxian, Yang Songlin, Zhou Yihua. Sedimentation rates in the Changjiang estuary determined by ²¹⁰Pb method. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1984, 4(1): 113~116]
- 33 夏小明, 杨辉, 李炎, 等. 长江口—杭州湾毗邻海区的现代沉积速率. *沉积学报*, 2004, 22(1): 130~135 [Xia Xiaoming, Yang Hui, Li Yan, *et al*. Modern sedimentation rates in the contiguous area of Changjiang estuary and Hangzhou Bay. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2004, 22(1): 130~135]
- 34 Rosenfeld J K. Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. *Limnology and Oceanography*, 1979, 25: 356~364
- 35 刘素美, 江文胜, 张经. 用成岩模型计算沉积物—水界面营养盐的交换通量——以渤海为例. *中国海洋大学学报*, 2005, 35(1): 145~151 [Liu Sumei, Jiang Wensheng, Zhang Jing. Exchange fluxes of nutrients at sediment-water interface calculated by the diagenesis model: the Bohai Sea. *Periodical of Ocean University of China*, 2005, 35(1): 145~151]

Numerical Modeling of Nutrient Profiles in Pore Water of Dongtan Intertidal Flat Sediments at Chongming in the Changjiang Estuary

GAO Lei, LI D a o j i, YU Li hua, WANG Yan m ing, KONG D ing j iang
(State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract Distribution of NH_4^+ and SO_3^{2-} , the dominant nutrient species in pore water of the sediments at Dongtan Chongming has been determined once a month from April to October, 2005. Compared with the data of other study areas, our results indicate that the particulate N contents and the opal (BSi) solubility, influenced by the clay of terrestrial origin, are the main reason controlling the NH_4^+ and SO_3^{2-} concentrations. Also, these data reveal that the temperature can draw its positive effect on SO_3^{2-} concentration in pore water, but no apparent relationship is observed between temperature and NH_4^+ concentration. In the next part of the study, a steady state coupled non-linear model for early diagenesis has been induced to reproduce the NH_4^+ and SO_3^{2-} nutrient profiles in pore water. The diffusion, sedimentation and metabolic reaction are included in the model equations. The model profiles can match well with pore water nutrient profiles by altering the diffusive coefficient (D). Moreover, the sedimentary rate (ω) and reaction parameters (k_s and k_n) can also have their significant impacts on the model results.

Key words pore water, nutrient, early diagenesis, numerical modeling, Dongtan intertidal flat, Changjiang estuary