

## 长江与黄河入海活性硅输送规律及变化趋势\*

王昊<sup>1</sup>, 冉祥滨<sup>1,2\*\*</sup>, 臧家业<sup>1</sup>, 刘军<sup>1,2,3</sup>, 曹磊<sup>4</sup>, 刘森<sup>1</sup>, 马永星<sup>1</sup>

(1: 国家海洋局第一海洋研究所, 海洋生态研究中心, 青岛 266061)

(2: 青岛海洋科学与技术国家实验室, 海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266237)

(3: 国家海洋局第一海洋研究所, 海洋地质与地球物理实验室, 青岛 266061)

(4: 中国科学院海洋研究所深海极端环境与生命过程研究中心, 青岛 266071)

**摘要:** 根据长江与黄河各一个完整水文年的调查数据, 并结合历史资料分析了我国这两条大型河流活性硅 (RSi, RSi=溶解硅(DSi)+生物硅(BSi)) 的入海通量及长时间序列的变化规律与影响因素。结果表明, 长江与黄河 RSi 的组成存在显著的差异, 二者水体中 BSi/RSi 的平均比值分别为 0.22 和 0.49; 黄河 DSi 的年平均浓度为长江的 74%, 而 BSi 年平均浓度却是长江的 3 倍。黄河水体中相对较高的 BSi 浓度反映了黄河流域水体浑浊度与土壤侵蚀程度较高, 源自黄土高原高的泥沙输送量是导致黄河水体中 BSi 浓度较长江高的主要原因。长江与黄河下游 RSi 通量在丰水期、平水期与枯水期的比值分别为 5.3:3.1:1.6 与 3.8:3.4:2.8, 长江半数以上的 RSi 入海通量是在丰水期输出的, 而黄河在 3 个时期的差异不明显。相比于径流的变化, 1958—2014 年间长江 DSi 通量变化主要是由 DSi 浓度的变化引起的, 流域气候变化 (如温度变化) 是其浓度及其通量年代际变化的重要原因; 而黄河 1985—2001 年间 DSi 通量下降是由于径流量与 DSi 浓度降低的双重原因引起的。气候变化, 特别是温度的变化会对流域硅的风化速率与硅的产出产生重要影响, 但其具体的影响有待进一步揭示。

**关键词:** 长江; 黄河; 溶解硅; 生物硅; 气候变化

## Transport and variation of reactive silica in the Changjiang River and the Yellow River

WANG Hao<sup>1</sup>, RAN Xiangbin<sup>1,2\*\*</sup>, ZANG Jiaye<sup>1</sup>, LIU Jun<sup>1,2,3</sup>, CAO Lei<sup>4</sup>, LIU Sen<sup>1</sup> & MA Yongxing<sup>1</sup>

(1: *Research Center for Marine Ecology, First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, P. R. China*)

(2: *Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Laboratory of Marine Geological Processes and Environmental Functions, Qingdao 266237, P.R.China*)

(3: *Key Laboratory of Marine Sedimentology and Environmental Geology, First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, P.R.China*)

(4: *Deep Sea Research Center, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, P.R.China*)

**Abstract:** Based on the monthly observation during a hydrological year and available historical data, fluxes, seasonal variations of reactive silica (RSi, RSi=dissolved silicate (DSi)+biogenic silica (BSi)) in the Changjiang River and the Yellow River were analyzed for their long-term changes and their controlling factors. The results showed that the compositions of RSi had a significant difference between the Changjiang River and the Yellow River. During the sampling period, monthly average concentration of DSi in the Yellow River accounted for 74% of that in the Changjiang River, while monthly mean concentrations of BSi in the Yellow River was three times higher than that in the Changjiang River. The atomic ratios of BSi/RSi were 0.22 and 0.49 in the Changjiang River and the Yellow River, respectively. The relatively higher BSi concentrations in the Yellow River reflected relatively higher degree of soil erosion and turbidity of the water in comparison with the Changjiang River. High sediment flux originated from the Loess Plateau is the main reason why BSi concentration was relatively higher in the Yellow River than that in the Changjiang River in the

\* 国家自然科学基金项目(41776089,41706082)和中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2017S03,2017Q10)联合资助。2017-11-23 收稿;2018-01-27 收修改稿。王昊(1994~),男,硕士研究生;E-mail:1057210422@qq.com。

\*\* 通信作者;E-mail:rxh@fio.org.cn。

sampling period. The shares of RSi among the wet season, normal season and dry season were 5.3:3.1:1.6 and 3.8:3.4:2.8 in the Changjiang River and the Yellow River, respectively. More than half of RSi discharge occurred during the wet season in the Changjiang River. During 1958–2014, the variation of DSi concentration was of primary importance in affecting the change in DSi flux in comparison with the discharge in the Changjiang River, which is mostly caused by climatic change (such as temperature variation). Whereas, the combined effects of runoff and DSi concentrations resulted in the decreasing DSi flux in the Yellow River during 1985–2001. Weathering rate and output of silicon in the river basin are largely affected by climatic change such as the temperature variation, and more studies need to do for comprehensively understanding the specific process.

**Keywords:** Changjiang River; the Yellow River; dissolved silicate; biogenic silica; climate change

硅作为地壳中的第二大组成元素,在地表生态系统中发挥着极为重要的作用<sup>[1-2]</sup>,是连接物质循环和气候变化研究的重要参数.河流是陆源硅向海洋输送的主要通道<sup>[3-4]</sup>,关系到河口生态环境的安全与稳定<sup>[5]</sup>,属于近海海洋环境变化研究的关键区域.长江与黄河是世界著名的两条大河<sup>[6]</sup>,在我国河流中占有非常重要的地位.长江入海径流量占全国入海河流径流总量的50%以上<sup>[6-7]</sup>,而黄河是世界上典型的多沙河流<sup>[8]</sup>,二者在将陆源硅输送到我国河口与近海的过程中发挥着关键的作用<sup>[6-8]</sup>,因此对河口物质来源与海洋环境变化影响巨大<sup>[9-13]</sup>.

近几十年来,日益增强的人类活动冲击着河流原有的生物地球化学过程<sup>[14-19]</sup>,流域相应的水文生物地球化学过程的变化可能对河口及近海海洋环境与生态系统稳定产生诸多不利的影响<sup>[5,13,15,19]</sup>.与世界许多河口相似的是,由于受到流域持续增强的人类活动等方面的影响,长江与长江口海域无机氮含量在近40年来增加了4倍,但溶解硅(DSi)浓度却持续下降,长江口水体中营养盐结构因此发生了显著的变化<sup>[15]</sup>;同样的情况也发生在黄河与渤海<sup>[11-12]</sup>.然而,人们对流域硅输送通量降低的机制探讨仍有不明,甚至存在争议<sup>[19-21]</sup>.如,在流域筑坝日益增强的长江,DSi浓度却维持在一个相对稳定的状态<sup>[15,21]</sup>,这显然与流域筑坝水平增加的事实不完全相符.因此需要对控制河流DSi浓度的因素进行深入研究.对长江和黄河DSi和生物硅(BSi)入海通量进行综合调查,研究河流中DSi与BSi入海通量、控制因素及长时间序列的变化规律,有助于了解长江和黄河流域内人类活动对入海硅输送的影响,并可为流域与河口生态环境保护提供科学依据,这在河流与近海水体富营养化加剧与河流硅入海通量普遍降低的当前尤为必要.

## 1 材料与方法

### 1.1 长江与黄河概况

长江干流全长6400 km,流域面积达 $180 \times 10^4 \text{ km}^2$ ,多年平均的入海径流量为 $960 \text{ km}^3$ (近50年的平均值)<sup>[7]</sup>,三峡水库蓄水初期长江的平均输沙量降至 $0.39 \text{ Gt/a}$ (长江大通水文站; $1 \text{ G} = 10^9$ )<sup>[22]</sup>.调查期间,长江月径流量的变化范围为 $28 \sim 112 \text{ km}^3$ ,年径流量为 $760 \text{ km}^3$ ,低于上述多年的平均值;月输沙量的变化范围为 $1.15 \sim 23.1 \text{ Mt}$ ( $1 \text{ M} = 10^6$ ),年输沙量为 $0.1 \text{ Gt}$ ,也显著低于多年的平均值<sup>[22]</sup>.

黄河干流全长5500 km,流域面积为 $79.5 \times 10^4 \text{ km}^2$ .近60年来,黄河径流量与输沙量不断减少,1990s黄河年平均径流量与输沙量仅分别为1960s的28%和35%,为近十几年来的最低值.受黄河中下游调水调沙的影响,黄河下游年径流量与输沙量在2002年以后均有所回升,平均值分别为 $19.7 \text{ km}^3/\text{a}$ 和 $0.16 \text{ Gt/a}$ (近10年的平均值)<sup>[22]</sup>.调查期间,黄河月径流量的变化范围为 $0.40 \sim 2.68 \text{ km}^3/\text{月}$ ,年径流量为 $12.4 \text{ km}^3/\text{a}$ ;月输沙量的变化范围为 $0.083 \sim 21.9 \text{ Mt}/\text{月}$ ,年输沙量为 $0.035 \text{ Gt/a}$ <sup>[22]</sup>.

相比于长江,黄河年径流量以及输沙量显著偏低( $P < 0.01$ ),且季节规律不明显.在2014年7月黄河径流量和输沙量分别占年径流量和输沙量的25%与76%,呈丰水期特征,但在8–9月间的黄河径流量低于其他年份的同期水平;扣除蓄水因素外,山东河南等地的干旱或许是导致2014年夏季黄河径流量偏低的主要原因<sup>[22]</sup>.

### 1.2 样品的采集与预处理

1.2.1 长江下游样品采集 2013年6月–2014年5月,在长江下游江阴河段逐月采集表层水样(图1);采样站位设在江阴大桥附近( $31.938^\circ \text{N}, 120.262^\circ \text{E}$ ),距长江入海口约200 km.采样时间定在每月的20日左右,采样时分别在取样横断面上设置近岸、1/3河道和河道中心处3个采样点.水样采集时,采样人员乘江上的

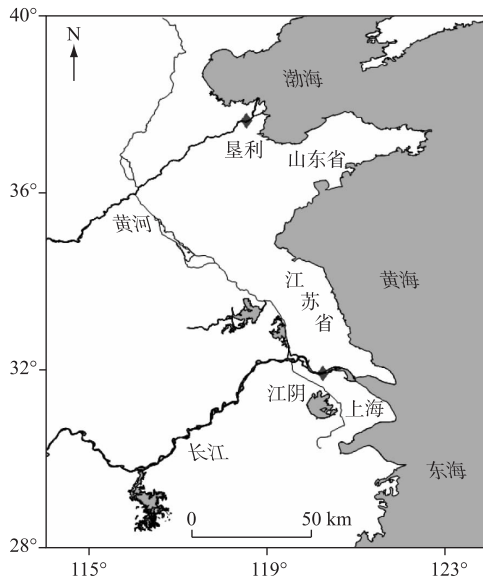


图1 长江和黄河下游采样位置

Fig.1 Sampling location in the lower reaches of the Changjiang River and the Yellow River

交通艇至各采样点处,于船头逆水流方向使用5 L聚乙烯水桶采集(距水面约20 cm,下同)水样.采样期间,长江月径流量和泥沙量数据来源于《中国河流泥沙公报》<sup>[22]</sup>.

1.2.2 黄河下游样品采集 2014年3月—2015年1月,在黄河下游利津河段逐月采集表层水样(图1).采样站位于山东省垦利县胜利浮桥上(37.612°N, 118.542°E),到黄河入海口距离约40 km.采样时以浮桥为取样断面,平均设置河道左岸(距左岸1/4河道的长度)、中心和右岸(距右岸1/4河道的长度)3个采样点,在浮桥上逆水流前方一侧采集表层水样.采样期间,黄河月径流量和泥沙量数据来源于《中国河流泥沙公报》<sup>[22]</sup>.

### 1.3 样品的预处理及分析

1.3.1 长江与黄河逐月采集样品预处理 取一定体积的水样用孔径为0.45 μm的聚醚砜滤膜(预先用体积比为1:1000的HCl浸泡24 h,并以Milli-Q水清洗至中性,烘箱内45℃烘72 h称重)收集,水样过滤后,将滤膜放入膜盒,-20℃冷冻保存,用于悬浮颗粒物的测定;另将滤液分装于聚乙烯样品瓶中(样品瓶预先在体积比为1:5的HCl中浸泡48 h以上,用Milli-Q水清洗

数遍,然后装入洁净的塑料袋中,备用),加入氯仿1滴后常温保存,用于DSi的测定.另取25 L表层水样,滴加数滴氯仿抑制生物活性,待悬浮颗粒物沉降完全后,采用离心的方式收集水体中的悬浮颗粒物,风干后用于BSi的测定.

1.3.2 样品分析 在实验室内使用营养盐自动分析仪(QuAatro A3, Seal Analytical, 德国)对DSi进行测定,分析方法为硅钼蓝法,检出限为0.024 μmol/L,精密密度为0.3%. BSi分析采用碱溶液提取法<sup>[23]</sup>;首先采用四分法取部分风干后悬浮颗粒物,研磨过80目筛后称取40 mg左右的样品于50 ml具塞聚乙烯离心管中,加入20 ml 0.1 mol/L的稀盐酸,在室温(25℃)下反应18 h去除悬浮颗粒物中的无机酸和金属氧化物等干扰成分;之后用Milli-Q水清洗并离心,在45℃下烘干样品.再次烘干后的样品加入40 ml 0.2 mol/L的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液,在85℃水浴下振荡提取8 h.碱提取过程中,每1 h取出聚乙烯管,离心后用移液枪吸取125 μl上清提取液至塑料样品杯中,加Milli-Q水稀释后,用营养盐分析仪测定提取液中硅含量.最后,以提取时间为横坐标,提取液中硅含量为纵坐标绘制提取曲线,将溶出曲线的直线部外推至Y轴以扣除成岩硅溶出的影响,利用截距计算出悬浮物中BSi浓度<sup>[23]</sup>.本研究中活性硅(RSi)的月浓度数据为横断面3个采样点的算术平均值.

### 1.4 硅通量、产出模数等的计算方法

1.4.1 RSi 通量 长江与黄河RSi入海通量计算公式为:

$$F_m = k_1 \cdot Q_m \cdot k_2 \cdot C_m \quad (1)$$

$$F_a = \sum_{i=1}^{12} F_{mi} \quad (2)$$

式中, $F_m$ 为DSi或BSi的月通量(mol); $C_m$ 为DSi或BSi的浓度(μmol/L); $Q_m$ 为月平均径流量(m<sup>3</sup>); $k_1$ 和 $k_2$ 为单位转化系数,其中 $k_1 = 10^{-6}$  mol/μmol, $k_2 = 10^3$  L/m<sup>3</sup>;  $F_a$ 为DSi或BSi的年通量(mol/a), $i$ 为月份的序号, $i = 1, 2, 3, \dots, 12$ .黄河的逐月调查资料中缺少2015年2月份DSi浓度与2015年1—2月份BSi浓度的数据,为此以2014年3月—2015年1月的DSi和BSi浓度平均值分别作为2015年2月份的数值,以2014年3月—2015年12月的BSi浓度平均值作为2015年1—2月黄河BSi浓度的数值.RSi通量为DSi与BSi通量之和.

1.4.2 流域硅产出模数 长江与黄河流域内单位面积硅的产出模数计算公式为:

$$M = (k_3 \cdot F_a) / k_4 \cdot S \quad (3)$$

式中,  $M$  为 DSi 或 BSi 的产出模数 ( $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ );  $S$  为流域面积 ( $\text{km}^2$ );  $k_3$  与  $k_4$  为单位转化系数, 分别为  $k_3 = 10^3 \text{ mmol}/\text{mol}$  和  $k_4 = 10^6 \text{ m}^2/\text{km}^2$ .

1.4.3 DSi 浓度与径流量的变化对 DSi 通量变化的贡献率 理论上, DSi 通量的变化由径流量及其浓度的变化量共同决定, 径流量与浓度各自的变化量对通量的贡献在概率学上符合如下关系<sup>[24]</sup>:

$$D_f = D_c + D_q - D_c \cdot D_q \quad (4)$$

式中,  $D_f$  为通量相对对比年份的变化百分数(%);  $D_c$  为浓度相对对比年份的变化百分数(%);  $D_q$  为径流量相对对比年份的变化百分数(%); DSi 浓度变化对 DSi 通量变化的单独贡献量为  $D_c - D_c \cdot D_q$ , 径流量变化对 DSi 通量变化的单独贡献量为  $D_q - D_c \cdot D_q$ , DSi 浓度与径流量协同变化对 DSi 通量变化的贡献量为  $D_c \cdot D_q$ .  $D_c$ 、 $D_q$  与  $D_f$  的计算公式分别为:

$$D_c = (C_0 - C_1) / C_0 \quad (5)$$

$$D_q = (Q_0 - Q_1) / Q_0 \quad (6)$$

$$D_f = (F_0 - F_1) / F_1 \quad (7)$$

式中,  $C_0$  与  $C_1$  分别为历史与本研究 DSi 的年平均浓度 ( $\mu\text{mol}/\text{L}$ );  $Q_0$  与  $Q_1$  分别为对应的流量数据, 其中, 长江与黄河的历史数据分别选自 1962 年与 1985 年历史数据的高值;  $F_0$  与  $F_1$  分别为对应的通量数据 ( $\text{mol}/\text{a}$ ). 流量与浓度变化对通量变化的贡献率计算公式为:

$$A_c = (D_c - D_c \cdot D_q) / D_f \quad (8)$$

$$A_q = (D_q - D_c \cdot D_q) / D_f \quad (9)$$

$$A_t = (D_c \cdot D_q) / D_f \quad (10)$$

式中,  $A_c$  为 DSi 浓度变化对 DSi 年通量变化的贡献率(%),  $A_q$  为年径流量变化对 DSi 年通量变化的贡献率(%),  $A_t$  为 DSi 浓度与年径流量共同作用对 DSi 年通量变化的贡献率(%).

1.4.4 长江与黄河流域单位面积氮肥与磷肥使用量 长江与黄河流域内单位面积氮肥或磷肥的年用量计算公式为:

$$N = (k_3 \cdot U) / (k_4 \cdot S) \quad (11)$$

式中,  $N$  为流域内单位面积氮肥或磷肥使用量 ( $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ),  $U$  为全流域氮肥或磷肥年使用量 ( $\text{mol}/\text{a}$ ). 长江流域各省份内流域面积的数据来自于文献[25], 黄河流域各省份内流域面积的数据来自于黄河网发布的数据 (<http://www.yellowriver.gov.cn/>), 各省份逐年氮肥与磷肥使用量数据来自于国家统计局发布的数据 (<http://www.stats.gov.cn/>).

1.4.5 温度变化对化学风化速率的影响 流域硅酸盐风化速率主要受温度的影响, 温度对化学风化速率的影响常数可以根据动力学方程计算<sup>[26]</sup>:

$$F_{Ti} = \exp(-E_{a,i} / R^* (1/T - 1/T_0)) \quad (12)$$

式中,  $F_{Ti}$  为温度对化学风化作用的影响常数,  $E_{a,i}$  为流域岩石的活化能 ( $\text{J}/\text{mol}$ ),  $R^*$  为气体常数 ( $\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$ ),  $T$  为流域平均温度 ( $\text{K}$ ),  $T_0$  为流域多年平均温度 ( $\text{K}$ , 黄河为  $279.96 \text{ K}$ <sup>[27]</sup>, 长江为  $288.6 \text{ K}$ <sup>[28]</sup>). 值得说明的是, 上述计算<sup>[26]</sup>多被应用在大洲或全球尺度上硅酸盐风化速率和产量的估算. 若当年的平均温度与多年平均温度一致时,  $F_{Ti}$  为 1, 因此温度变化对化学风化速率改变量的百分比可以简化为:

$$\delta F_{Ti} = |1 - F_{Ti}| \times 100\% \quad (13)$$

式中,  $\delta F_{Ti}$  为温度变化对化学风化速率改变量的百分比(%).

1.4.6 通量误差估算 河流通量计算的精度很大程度上受到流量和浓度波动的影响, 本文采用如下公式<sup>[29]</sup>计算通量的误差:

$$\delta = \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_i}{n \cdot Q_a} \cdot \frac{C_i}{C_a} \right| - 1 \quad (14)$$

式中,  $n$  为一年采样的样品总数,  $Q_i$  为流量,  $Q_a$  为年平均流量,  $C_i$  为 DSi 和 BSi 浓度,  $C_a$  为 DSi 和 BSi 的年平均值.

1.4.7 数据比较 为验证本研究的溶解硅数据与《中华人民共和国水文年鉴》中的历史观测数据的可比性,对部分采集于包括黄河在内的环渤海沿岸河流(2017年10月20日—11月13日)和长江(2017年11月12日)的21个样品分别采用了与本研究和历史资料一致的预处理和分析方法,并对其结果进行显著性检验( $P < 0.01$ ).

## 2 结果

### 2.1 长江硅的年内变化

调查期间,长江下游DSi浓度的变化范围为89.3~123  $\mu\text{mol/L}$ ,年平均值为 $102 \pm 20 \mu\text{mol/L}$ .长江下游水体中DSi浓度在一个完整水文年内波动较大(图2a、b),在8—11月明显高于其他月份.长江下游BSi浓度为9.9~47  $\mu\text{mol/L}$ ,年平均值为 $25 \pm 10 \mu\text{mol/L}$ .同样,BSi浓度具有明显的季节性变化趋势(图2c),丰水期( $35.9 \pm 9.8 \mu\text{mol/L}$ )显著高于枯水期(表1,  $15.5 \pm 4.0 \mu\text{mol/L}$ ,  $P < 0.05$ ),且长江下游水体中BSi浓度与月输沙量之间存在相似的变化趋势.

长江DSi月输送通量为2.86~11.2 Gmol/月,平均值为 $6.47 \pm 2.89 \text{ Gmol/月}$ ;BSi月输送通量为0.28~5.27 Gmol/月,平均值为 $1.84 \pm 1.47 \text{ Gmol/月}$ .2013年6月—2014年5月DSi与BSi月入海通量的变化趋势及其极值分布均与径流量一致,最大值出现在2013年7月,最小值出现在2014年2月(图2a、b和c).在调查期间,BSi年入海通量占RSi年入海通量的22%,BSi为长江RSi的重要组成部分.

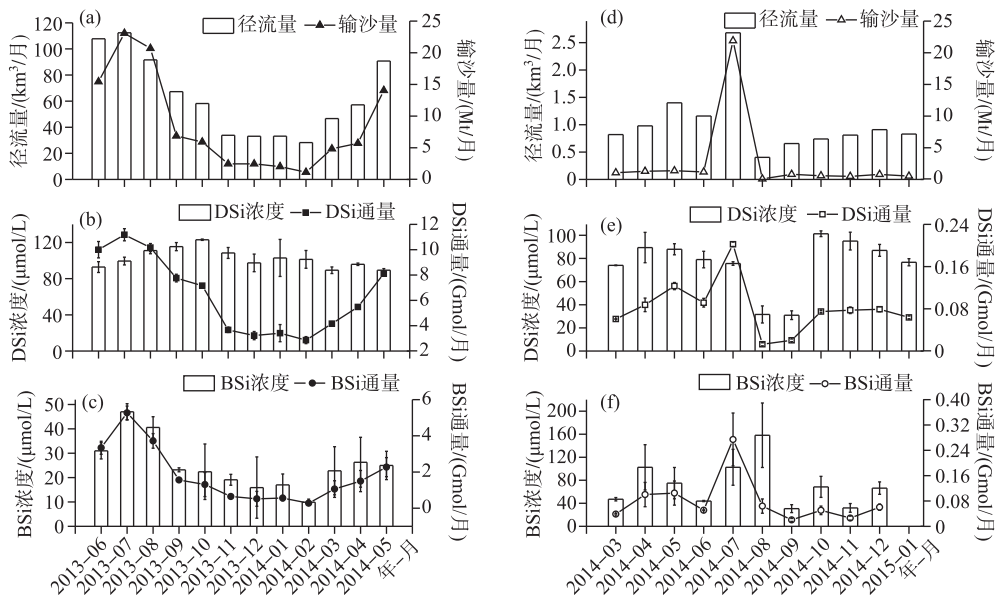


图2 长江(a~c)与黄河(d~f)径流量、输沙量、硅浓度与通量的月际变化(浓度与通量的误差为标准偏差)

Fig.2 Monthly variation of discharges, sediment loads, and DSi & BSi concentrations and fluxes in the Changjiang River (a-c) and Yellow River (d-f) (Errors of concentrations and fluxes are standard deviations)

### 2.2 黄河硅的年内变化

黄河下游DSi浓度的变化范围为30.9~101  $\mu\text{mol/L}$ ,平均值为 $75.2 \pm 22.3 \mu\text{mol/L}$ (图2e).除8—9月DSi浓度偏低外,其他月份均维持在70  $\mu\text{mol/L}$ 以上.黄河下游BSi浓度的变化范围为30.7~158  $\mu\text{mol/L}$ ,平均值为 $72.7 \pm 37.4 \mu\text{mol/L}$ .调查期间,BSi浓度存在2个峰值,分别出现于4月与8月(图2f).

黄河DSi入海通量的月际变化范围为0.01~0.2 Gmol/月,平均值为 $0.083 \pm 0.050 \text{ Gmol/月}$ .与径流量的变化相似,黄河DSi月通量的最大值出现在7月,最小值出现在8月(图2d、e).黄河BSi月通量的变化范围为0.02~0.27 Gmol/月,平均值为 $0.079 \pm 0.070 \text{ Gmol/月}$ .7月BSi通量较大,贡献了黄河BSi年入海通量的近

30%;除7月外,黄河 BSi 月通量均维持在一个较低水平( $<0.1$  Gmol/月)(图 2f). 在调查期间,BSi 年入海通量约占 RSi 年入海通量的 49%,显著高于长江 BSi 所占的比重.

### 2.3 长江与黄河硅浓度和通量的比较

长江与黄河下游 DSi 浓度在一个水文年内变化较大,总体而言,黄河下游水体中 DSi 年平均浓度低于长江,为长江的 74%. 黄河下游 BSi 浓度显著高于长江,其年平均浓度约为长江的 3 倍. 长江的 DSi、BSi 和 RSi 年入海通量分别为黄河的 77、23 和 51 倍(图 3). 长江与黄河 RSi 输出过程中 DSi 与 BSi 所占比重也存在明显的差异,黄河 RSi 组成中 BSi 具有相对较高的比重(图 3). 另外,长江的 RSi 通量在丰水期、平水期与枯水期的比值约为 5.3:3.1:1.6,而黄河的比值约为 3.8:3.4:2.8. 尽管两条河流全年 RSi 入海通量的分布均为丰水期>平水期>枯水期(表 1),但相较于长江而言,黄河 RSi 入海通量在不同水情条件下的分布较为均匀.

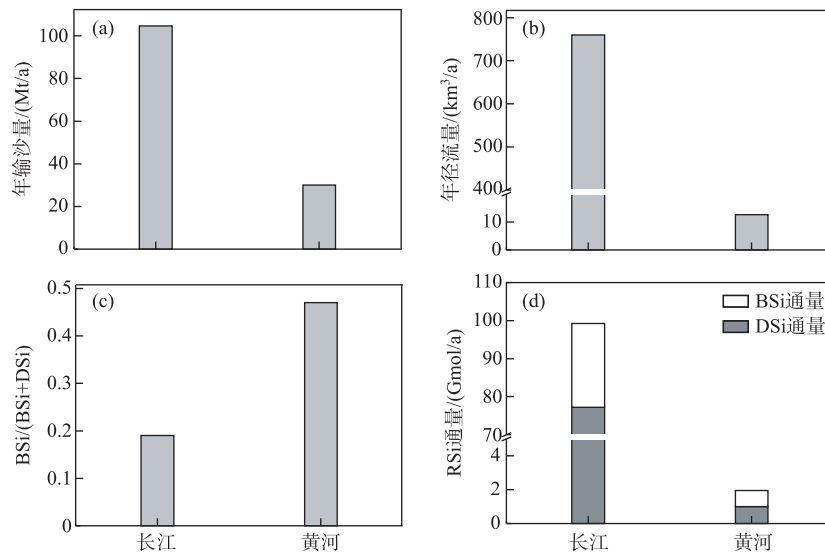


图 3 长江与黄河的年输沙量、年径流量、BSi/(BSi+DSi)与 RSi 通量对比

Fig.3 Comparison of annual sediment flux, annual discharge, BSi/(BSi+DSi) ratios and silicon fluxes between Changjiang River and Yellow River

表 1 长江与黄河硅的浓度与通量

Tab.1 Concentrations and fluxes of silicon in the Changjiang River and Yellow River

| 河流 | 指标                           | 丰水期             | 平水期             | 枯水期             | 平均值             |
|----|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 黄河 | DSi 浓度/( $\mu\text{mol/L}$ ) | $68.6 \pm 26.6$ | $73.9 \pm 6.09$ | $86.2 \pm 6.82$ | $75.2 \pm 22.3$ |
|    | BSi 浓度/( $\mu\text{mol/L}$ ) | $94.9 \pm 58.6$ | $62.2 \pm 29.1$ | $49.2 \pm 13.6$ | $72.7 \pm 37.4$ |
|    | DSi 通量/(Gmol/月)              | $0.87 \pm 0.68$ | $0.95 \pm 0.22$ | $0.88 \pm 0.10$ | $0.83 \pm 0.50$ |
|    | BSi 通量/(Gmol/月)              | $1.02 \pm 0.96$ | $0.70 \pm 0.39$ | $0.49 \pm 0.15$ | $0.79 \pm 0.70$ |
| 长江 | DSi 浓度/( $\mu\text{mol/L}$ ) | $98.1 \pm 9.45$ | $105 \pm 14.3$  | $103 \pm 4.56$  | $102 \pm 20.0$  |
|    | BSi 浓度/( $\mu\text{mol/L}$ ) | $35.9 \pm 9.78$ | $23.7 \pm 1.54$ | $15.5 \pm 3.97$ | $25.0 \pm 9.95$ |
|    | DSi 通量/(Gmol/月)              | $6.46 \pm 1.28$ | $5.14 \pm 1.45$ | $2.61 \pm 0.34$ | $6.47 \pm 2.89$ |
|    | BSi 通量/(Gmol/月)              | $3.74 \pm 1.24$ | $1.43 \pm 0.91$ | $0.61 \pm 0.16$ | $1.84 \pm 1.47$ |

### 2.4 硅产出模数

调查期间,长江和黄河 RSi 的产出模数分别为  $55.1$  和  $2.6$   $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ,其中 DSi 是 RSi 的主要组成部分,分别为  $42.8$  和  $1.3$   $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ,BSi 所贡献的份额分别为  $12.3$  和  $1.3$   $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ . 黄河 DSi 和 BSi 的产出模数明显低于长江,RSi 的产出模数不足长江的 5%,其中,黄河 DSi 和 BSi 的产出模数仅为长江的 3%

与 10%.

### 2.5 不同分析方法对溶解硅浓度的影响

部分采集于环渤海沿岸河流和长江的 21 个样品的分析结果(图 4)显示,不同分析方法对 DSi 浓度的分析无显著性差异( $y=2.61+1.01x$ ;  $P<0.01$ ),其影响在数据对比中可以忽略,这也与  $F$  检验的方法判断两者的差异性程度相一致.

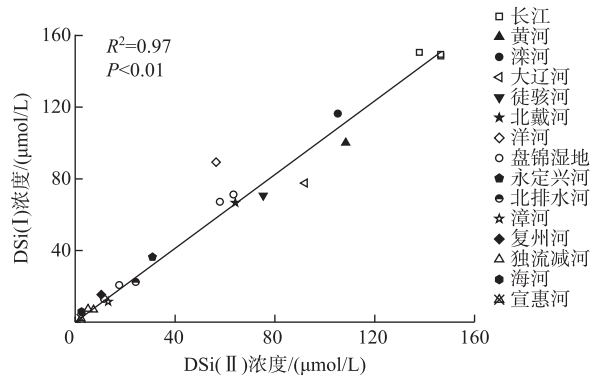


图 4 不同预处理与测定方法下河流 DSi 浓度对比分析

(DSi(I) 为与《中华人民共和国水文年鉴》一致的处理方法, DSi(II) 为与本研究一致的处理方法)

Fig.4 Correlations between DSi concentrations of different pretreatment and analysis methods from rivers

### 2.6 RSi 浓度与通量估算的误差分析

DSi 和 BSi 浓度的误差见图 2,对于 DSi 而言,河流横断面上浓度变化不大,目前的布点可以代表水体的浓度水平;对于 BSi 而言,其浓度变化范围较大,这很大程度上是分析方法<sup>[23]</sup>造成的.由公式(14)可知,长江 DSi 和 BSi 通量估算的误差分别为 -0.62% 和 16.3%;黄河 DSi 和 BSi 通量估算的误差分别为 4.08% 和 5.30%.除长江 BSi 的通量估算的误差外,其他通量估算的误差均未超过 10%.

## 3 讨论

### 3.1 长江与黄河硅的产出

调查期间,两条河流 DSi 与 BSi 的月入海通量均与月径流量存在显著正相关关系( $P<0.01$ ),这说明两条河流 DSi 与 BSi 的月入海通量明显受径流量的控制.与长江 DSi 和 BSi 月入海通量显著的季节性变化规律不同的是,黄河 DSi 与 BSi 月入海通量均在 7 月高,而 8—9 月偏低,引起这种非规律季节性变化的主要原因是黄河径流量的变化.2014 年 7 月,水利部黄河水利委员会对黄河实施调水调沙,导致下游径流量和含沙量迅速增加,DSi 与 BSi 通量随径流量的增加而迅速上升.调水调沙结束后,黄河中下游径流量的降低又相应地导致 DSi 与 BSi 通量的下降.

通过黄河不同年份 DSi 产出模数的对比(表 2)发现,1986 年黄河 DSi 产出模数与近几年相比高出一个数量级,说明近 30 年间黄河 DSi 产出模数存在一个迅速降低的过程.即便相比于 2009—2011 年,黄河 DSi 与 BSi 产出模数在调查期间也明显偏低<sup>[30-31]</sup>,表明黄河流域硅的产出的确存在较大幅度的降低.调查期间,长江 DSi 产出模数与 1962 年数据<sup>[32]</sup>相比存在下降趋势,但与 1997 年数据<sup>[33]</sup>接近.持续增强的筑坝与流域富营养化以及土地利用模式的变化被认为是影响河流硅浓度与入海通量变化的主要因素<sup>[15,18,34]</sup>,特别是长江与黄河的水库化进程可能改变了河流硅的输送规律.

与世界其他河流相比<sup>[35]</sup>,长江与黄河水体中 DSi 浓度处于中等水平;长江 BSi 浓度与莱茵河( $23.4\pm 1.86 \mu\text{mol/L}$ )相近,略低于世界河流的平均值( $28 \mu\text{mol/L}$ )<sup>[4]</sup>;黄河水体中 BSi 浓度与亚马逊河( $73.9\pm 17.6 \mu\text{mol/L}$ )相近<sup>[35]</sup>,显著高于世界河流平均水平.调查期间,长江 DSi 与 BSi 的年入海通量分别占世界河流总输入量<sup>[35]</sup>的 1.2% 与 2.0%,黄河为 0.16% 与 0.86%.黄河 RSi 入海通量对全球海洋硅收支的贡献较低,但对于中



国近海硅循环的影响不容忽视<sup>[36]</sup>.

表 2 长江与黄河硅产出模数  
Tab.2 The areal yields of silicon in the Changjiang River and Yellow River

| 河流 | 时间          | DSi 产出模数/<br>(mmol/(m <sup>2</sup> ·a)) | BSi 产出模数/<br>(mmol/(m <sup>2</sup> ·a)) | 参考文献 |
|----|-------------|---|---|------|
| 黄河 | 1986 年      | 40.8                                    | —                                       | [30] |
|    | 2009 年      | 1.7                                     | 0.8                                     | [31] |
|    | 2010 年      | 3.3                                     | 2.0                                     |      |
|    | 2011 年      | 3.6                                     | 1.9                                     |      |
|    | 2014—2015 年 | 1.3                                     | 1.3                                     | 本研究  |
| 长江 | 1962 年      | 60.2                                    | —                                       | [32] |
|    | 1997 年      | 41.9                                    | —                                       | [33] |
|    | 2013—2014 年 | 42.8                                    | 12.3                                    | 本研究  |

—表示无数据.

### 3.2 长江与黄河长时间序列 DSi 浓度与通量变化

近 20 年中,尽管有关长江与黄河 DSi 的研究较多<sup>[15,18,34]</sup>,但对于两条河流的对比研究还不够系统,通过两条河流长时间序列 DSi 浓度与通量变化的对比发现,两条河流硅的输送规律均发生了显著的变化.长江下游水体中 DSi 浓度自 1960s 达到历史高值后开始下降,至 1980s 下降至最低值,在此之间年平均下降率为 1.88 μmol/(L·a);1980s 后,长江下游水体中 DSi 浓度有所回升,2000 年后其 DSi 浓度平均值达到 96±7.6 μmol/L,相较于 1980s 上升了约 20%,略高于 1950s 的水平,但仍较 1960s 低约 16% (图 5a).

与长江不同的是,黄河下游水体中 DSi 浓度在 1985—2000 年间存在明显降低趋势,2000 年后黄河下游水体 DSi 浓度的下降趋势不再明显,这与黄河 DSi 产出模数的变化趋势一致.2000 年以后,黄河下游水体中 DSi 浓度的平均值为 120±15 μmol/L,较 1985 年下降了 59%,年平均下降率为 13 μmol/(L·a) (图 5b).

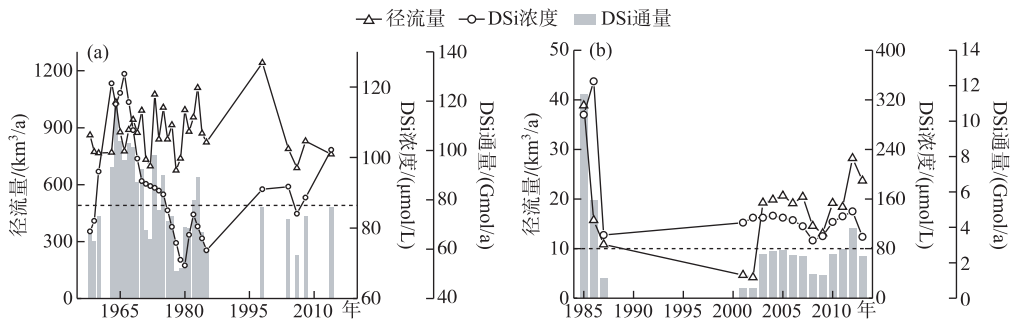


图 5 长江(a)与黄河(b)下游径流量 DSi 浓度及通量变化趋势(虚线为 DSi 通量平均值线).

长江 1963—1985 年数据来自中华人民共和国水利部水文年鉴(1963—1985 年)<sup>[37]</sup>, 1997 年数据来自文献[33],1998—1999 年数据来自文献[38],2003—2007 年数据来自文献[39], 2013 年数据来自本研究. 黄河数据来自文献[18]

Fig.5 Long term variation of DSi concentration and fluxes in the downstream of Changjiang River (a) and Yellow River (b)

与 1962 年的历史高值相比,长江径流量降低对其 DSi 入海通量下降的单独贡献率为 7%,DSi 浓度降低对长江 DSi 入海通量下降的单独贡献率为 92%,DSi 浓度与径流量共同作用对长江 DSi 入海通量下降的贡献率为 1%. 可见,长江 DSi 入海通量的下降主要受到下游水体中 DSi 浓度变化的影响,而径流量下降对长江 DSi 入海通量下降的贡献不大. 对比 1985 年与 2001 年(黄河调水调沙前),后者径流量降低对黄河 DSi



入海通量下降的单独贡献率为 38%, DSi 浓度降低对黄河 DSi 入海通量下降的单独贡献率为 7%, DSi 浓度与径流量共同作用对黄河 DSi 入海通量下降的贡献率为 55%. 同样, 与 1985 年相比, 2002—2014 年间径流量、DSi 浓度和二者的共同作用对黄河 DSi 通量下降的贡献率分别为 16%、51% 和 33%, 这说明尽管调水调沙后径流量变化对黄河 DSi 入海通量下降的影响有所减弱, 但径流量与 DSi 浓度的共同作用仍然是导致黄河 DSi 入海通量的下降的主要原因。

可见, 黄河径流量的变化是影响流域内硅产出的重要因素, 黄河年径流量自 1970s 后持续下降<sup>[26,40-41]</sup>, 径流量的降低导致了河流携沙能力的减弱, 进而降低了 BSi 与 DSi 的入海通量<sup>[18]</sup>, 因泥沙减少对溶解硅通量变化的影响可能达 34%<sup>[18]</sup>. 持续增强的人类活动是黄河流量减少, 甚至是断流的关键因素. 流域内用水量增加、流域外调水频繁、筑坝拦蓄以及过量开采地下水等是导致黄河在 20 世纪末出现断流现象的主要原因<sup>[40]</sup>. 不过, 长江年径流量在长时间尺度上的变化不大, 径流量的变化对长江 DSi 入海通量下降的贡献不大。

根据河流当年径流量的大小, 可将水文条件不同的年份划分为丰水年、偏丰水年、平水年、偏枯水年与枯水年 5 个等级<sup>[42]</sup>; 调查期间长江与黄河分别为偏枯水年与枯水年. 选择长江与黄河历史时期中相同水文年数据分别进行对比(图 6), 发现长江下游水体中的 DSi 浓度与通量均在 1960s 出现高值, 其他年份均处于同等水平, 这显然与流域持续增加的筑坝并不相符<sup>[10,21]</sup>. 黄河 DSi 浓度在 2000 年左右出现高值, 而此时的 DSi 通量却处于较低状态, 这与黄河的水土保持和断流严重的情况吻合<sup>[18]</sup>. 2002 年后黄河 DSi 浓度与 1987 年相比变化不大, 但 DSi 通量相对较高, 这很可能与调水调沙引起的流量增加有关。

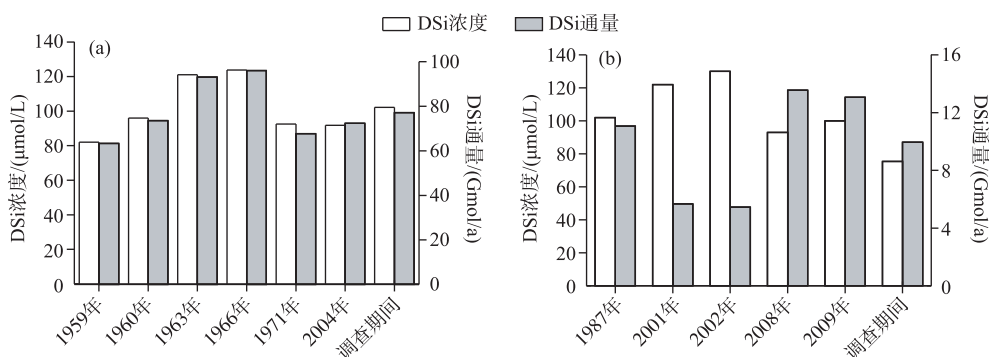


图 6 长江 (a) 与黄河 (b) 相同水文年 DSi 浓度与通量比较

Fig.6 Comparison of DSi concentrations and fluxes between years with the same hydrological condition in the downstream of Changjiang River (a) and Yellow River (b)

### 3.3 影响长江与黄河硅输送的因素

风化作用是河流中 DSi 的基础来源, 并通过流域的汇流过程进入河道. 存在于水体中的 BSi 的溶解过程也是河流 DSi 的补充途径. 河流输送的 BSi 一部分来自于土壤侵蚀过程, 这部分多为陆生高等植物的植硅体, 另一部分则来自于河流水体的硅藻等硅质生物。

**3.3.1 筑坝对河流硅输送的影响** 筑坝等人类活动会在一定程度上改变了河流原有的生物地球化学过程, 使得水体中的 DSi 浓度与通量发生显著的变化; 筑坝改变了河道的水动力条件, 导致水体滞留时间延长, 增加了硅藻类生物量, 从而降低了下游河水中 DSi 的浓度<sup>[3,5,20]</sup>. 同时, 水库导致的清水下泄还会提高水坝下游水体的透明度, 这也有利于提高下游河段浮游植物的光合作用, 并在下游产生“生物过滤器”作用, 这种水库下游潜在的对 DSi 的滞留也可能导致输入到河口区的 DSi 浓度降低. 不过, 值得说明的是, 尽管 1990s 以后长江流域水库总库容量仍在快速地增加<sup>[10,21]</sup>, 长江下游 DSi 浓度与通量却不再下降(图 5a), 并维持在一个相对稳定甚至是略有上升的水平, 这表明长江流域其他因素补偿了水库对 DSi 的滞留. BSi 的浓度也受到筑坝的影响, 流域筑坝很大程度上导致了长江下游水体中 BSi 浓度的显著下降<sup>[43]</sup>.

由于黄河水体的浑浊度较高, 下游河道内叶绿素浓度与硅藻含量较低, 低的硅藻生物量对于黄河下游

水体中 DSi 的消耗作用应该较弱. 不过, 黄河流域水库水体滞留时间普遍高于长江, 上中游水库内的 DSi 滞留作用以及流域水土保持对黄河下游水体中 DSi 浓度与通量变化的作用或许不容忽视, 如黄河流域水土保持对水体中 DSi 浓度降低的贡献约为 33%<sup>[18]</sup>.

3.3.2 化肥使用与流域富营养化的影响 尽管富营养化现象对长江与黄河 DSi 入海通量下降的贡献均不容忽视, 但相比于筑坝效应而言, 富营养化对河流硅滞留的量化研究较少. 长江与黄河流域中普遍存在富营养化现象, 这无疑会提高水体硅藻的初级生产力, 并导致硅在河流和湖泊等的沉积量增加<sup>[44-45]</sup>, 进而减少河流中 DSi 的浓度与输出, 如流域化肥使用量的增加与水体中 DSi 浓度的下降密切相关<sup>[46]</sup>. 长江与黄河流域的化肥使用量显示, 长江流域单位面积氮肥、磷肥与化肥使用量均接近黄河的 2 倍(表 3), 因此长江流域化肥的使用量可能对其水体中溶解无机氮(DIN)与溶解无机磷(DIP)浓度的影响更为明显, 并显著地提高了水体氮硅与磷硅的比值.

表 3 2013 年长江与黄河流域单位面积氮、磷肥使用量

Tab.3 The usage amount of nitrogen and phosphate fertilizers in Changjiang River and Yellow River Basins

| 流域   | 氮肥使用量/(mmol/(m <sup>2</sup> ·a)) | 磷肥使用量/(mmol/(m <sup>2</sup> ·a)) | 化肥使用量/(mmol/(m <sup>2</sup> ·a)) |
|------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 长江流域 | 49                               | 19                               | 118                              |
| 黄河流域 | 26                               | 9                                | 68                               |

自 1960s, 长江流域氮肥与磷肥的使用量不断增加<sup>[47]</sup>, 与之相对应的是长江下游水体中 DSi 浓度与通量具有不同程度的降低<sup>[32,34]</sup>. 同样, 近 30 年来黄河水体中 DIN 浓度不断增加, 导致黄河水体中的氮硅的比值迅速升高<sup>[6,11,16]</sup>. 水体中不断上升的 DIN 浓度使得 DSi 对于浮游植物的生长所产生的潜在限制不断加剧.

3.3.3 流域地表过程变化对河流硅输送的影响 以气候变化为代表的地表环境演化在河流物质输送中也扮演着至关重要的角色<sup>[27,48-51]</sup>. 硅酸盐的化学风化过程主要受到地表径流和温度方面的影响<sup>[46]</sup>. 在同期温度差异不大与流域岩石矿物组成相对稳定的情况下, 地表径流量越大, 河流获得的风化产物越多<sup>[48]</sup>. 本研究调查期间长江的年径流量相当于黄河的 51.7 倍(图 3), 在不考虑纬度效应的前提下, 巨大的径流量差距必然会导致长江的物质输送量较黄河更大, 从而使得长江的 RSi 年入海通量显著高于黄河.

根据公式(12-13), 以玄武岩、花岗岩与方解石的活化能<sup>[26]</sup>进行计算, 发现平均温度升高 1 K, 长江与黄河流域硅酸盐的化学风化速率分别随之升高 3.51%~9.18%与 3.74%~9.78%, 而当温度下降 1 K 时, 长江与黄河流域硅酸盐的化学风化速率分别随之下降 3.42%~8.46%与 3.63%~8.79%. 由此可见, 温度变化对长江与黄河流域硅酸盐化学风化速率的影响均十分显著. 另外, 通过对长时间序列长江水体 DSi 浓度与温度距平值变化之间的比较, 发现长江水体中的 DSi 浓度与长江流域温度偏差的变化趋势相似(图 7), 这说明温度通过影响流域硅酸盐风化速率对河流 DSi 的浓度产生影响, 这与长江大通河段水体中的 Na+K 常量离子变化趋势相一致<sup>[52-53]</sup>, 而这类常量离子很大程度上反映了流域硅酸岩风化水平的变化. 从目前的数据可见, 这种影响可能较流域筑坝效应和富营养化的意义更为重大. 不过, 相对于流域平均温度的变化, 长江 DSi 浓度的变化较为舒缓, 且具有一定的时间滞后性(图 7). 温度变化还可能影响水体中 BSi 的溶解速率<sup>[54]</sup>. 当然, 流域过程的变化(如植被覆盖率等)也会改变陆源生态系统向河流释放的 DSi 通量, 不过目前可兹比较的数据较少, 还无法分析其具体影响. 值得说明的是, 长江流域近几年来地表平均温度的变化与我国大区域的变化相一致<sup>[55-56]</sup>, 长江在 1962 年出现的 DSi 浓度高值以及随浓度的降低与那个时期温度距平值的变化<sup>[56]</sup>高度一致. 因此, 黄河流域的 DSi 产出应与长江流域一样受到气候变化的显著影响. 或许黄河流域 DSi 浓度与地表温度也存在较一致的变化规律, 然而目前黄河可兹比较的 DSi 数据较少, 有待更多数据的揭示.

此外, 黄河水体中高的 BSi 浓度与其流域自然地理条件密切相关, 如水体 BSi 浓度与输沙量的关系密切<sup>[18]</sup>. 黄土高坡颗粒物中含有大量的植硅体<sup>[57]</sup>, 这些颗粒物中的植硅体是黄河 BSi 的主要来源<sup>[18]</sup>. 因此, 受气候变化影响, 黄河流域侵蚀过程的变化还可能会对 BSi 浓度和通量产生较大的影响, 值得进一步关注.

### 3.4 流域硅产出变化与河口生态环境

近几十年来, 长江与黄河 DSi 通量均有明显的变化, 这可能会加剧河口硅限制的程度以及影响河口生态系统的稳定. 长江下游硅输送量与河流营养盐结构的变化对长江口营养盐浓度与组成及生态系统产生了重

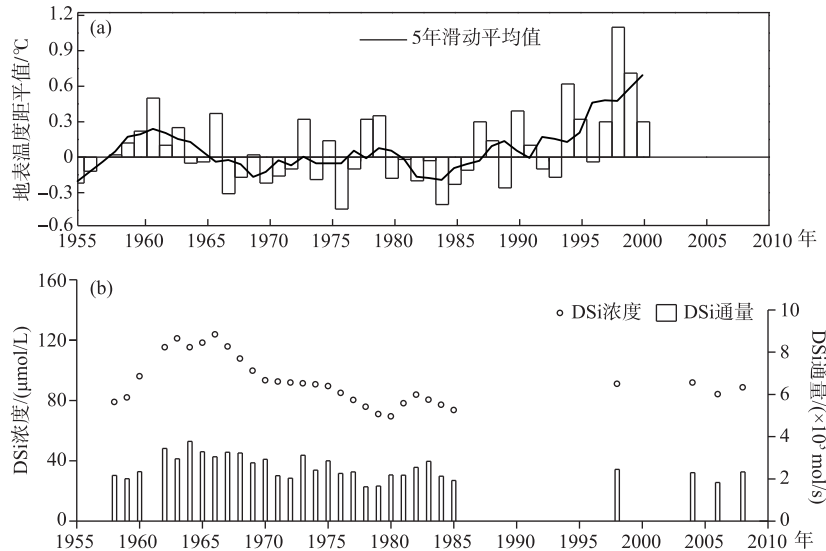


图7 长江流域地表温度(a)<sup>[55]</sup>与DSi浓度(b)<sup>[33,37-39]</sup>长时间变化规律对比

Fig.7 The long-term regulation of temperature (a) and dissolved silicate concentration (b) in the Changjiang River Basin

要的影响;自1980年,长江口海域表层海水中DIN浓度增加了103%,DIP浓度增加了102%,而DSi浓度却降低了33%<sup>[58]</sup>,伴随着营养盐浓度的改变,长江口营养盐结构(N:P:Si)也发生了显著的变化,与此同时,该海域赤潮发生的频率与影响的海域面积不断地上升<sup>[15]</sup>.与长江类似的是,1982—2009的30年里,黄河下游水体中的氮磷比值升高了30倍,而硅氮比却下降了近10倍<sup>[13]</sup>,这些变化也会对黄河口及渤海的生态环境产生影响.

值得注意的是,河流的DSi浓度的变化还很大程度上受到诸如气候等地表过程变化的影响,这些过程可能比水库滞留效应更能显著地影响DSi的输送量与滞留量.目前,我国变暖趋势明显,地表温度变化同样显著;近些年温度升高造成的DSi产量增加与筑坝产生的滞留相互叠加或者相抵消可能是维持当前DSi相对高浓度的主要原因(图7),即筑坝所产生的DSi滞留从一定程度上抑制了流域风化作用的升高对水体DSi浓度的贡献.另外,河流输送的BSi与悬浮颗粒物具有相一致的变化趋势.作为潜在的生物可利用的活性硅,水库所在河段水停留时间延长以及对颗粒物的滞留作用可能增加BSi在水库内的溶解量,这从表观上补偿了因水库对DSi的滞留所减少的DSi输送通量.可见,流域气候变化会深刻的影响河流DSi通量,其可能与其他人类活动一起影响河流水文生物地球化学过程.因此,应综合评估人类活动和气候变化等多重因素影响下河流硅的输送规律与影响因素,并结合河流连续统的理念从大流域角度和多学科交叉,研究与揭示河流过程—硅输送—生态效应的耦合关系.

#### 4 结论

长江与黄河RSi的组成存在显著差异,黄河下游水体中DSi浓度显著低于长江,为长江的74%;而BSi浓度却为长江的3倍;黄河BSi/(DSi+BSi)的比值为0.49,明显高于长江的0.22.黄河下游水体中较高的BSi浓度与黄河水体中较高的悬沙浓度有关.长江RSi入海通量在丰水期、平水期与枯水期的分配比例为5.3:3.1:1.6,而黄河的比值为3.8:3.4:2.8;丰水期是长江物质输送的主要季节,而调水调沙过程是黄河RSi入海通量集中的主要时期.

近几十年来,长江与黄河DSi年入海通量均发生了明显的变化.与1962年历史高值相比,DSi浓度下降对长江DSi入海通量下降的贡献较大,为影响通量的主要因素.流域气候变化河筑坝是导致长江水体中DSi

浓度降低的主要原因. 1985—2001年,径流量与DSi浓度降低的共同作用对黄河下游DSi通量下降的贡献较大.

近些年,温度升高提高了长江流域硅酸盐的风化速率,DSi的产量得以增加,但流域水库效应所产生的DSi的滞留从一定程度上抑制了风化作用对水体DSi通量的贡献.今后,应综合评估人类活动和气候变化等多重因素影响下河流硅的输送规律与影响因素,并结合河流连续统的理念从大流域角度和多学科交叉,研究与揭示河流过程—硅输送—生态效应的耦合关系.

## 5 参考文献

- [ 1 ] Alexandre A, Meunier JD, Colin F *et al.* Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, **61**(3): 677-682.
- [ 2 ] Conley DJ. Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, **16**(4): 68-1-68-8.
- [ 3 ] Beusen AHW, Bouwman AF, Dürr HH *et al.* Global patterns of dissolved silica export to the coastal zone: Results from a spatially explicit global model. *Global Biogeochemical Cycles*, 2009, **23**: GB0A02. DOI: 10.1029/2008GB003281.
- [ 4 ] Conley DJ. Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**: 774-777.
- [ 5 ] Humborg C, Conley DJ, Rahm L *et al.* Silicon retention in river basins: Far-reaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine. *Journal of the Human Environment*, 2000, **29**(1): 45-50.
- [ 6 ] Liu SM, Hong GH, Zhang J *et al.* Nutrient budgets for large Chinese estuaries. *Biogeosciences*, 2009, **6**(10): 2245-2263.
- [ 7 ] Shen HT, Zhu JR. The land and ocean interactions in the coastal zone of China. *Marine Science Bulletin*, 1999, **18**(6): 11-17. [沈焕庭, 朱建荣. 论我国海岸带陆海相互作用研究. 海洋通报, 1999, **18**(6): 11-17.]
- [ 8 ] Milliman JD, Meade RH. World-wide delivery of river sediment to the oceans. *The Journal of Geology*, 1983, **91**: 1-21.
- [ 9 ] Yu ZG, Mi TZ, Xie BD *et al.* Changes of the environmental parameters and their relationship in recent twenty years in the Bohai Sea. *Marine Environmental Science*, 2000, **19**(1): 15-19. [于志刚, 米铁柱, 谢宝东等. 二十年来渤海生态环境参数的演化和相互关系. 海洋环境科学, 2000, **19**(1): 15-19.]
- [ 10 ] Dai Z, Du J, Zhang X *et al.* Variation of riverine material loads and environmental consequences on the Changjiang (Yangtze) Estuary in recent decades (1955-2008). *Environmental Science and Technology*, 2011, **45**: 223-227.
- [ 11 ] Yu T, Meng W, Edwin O *et al.* Long-term variations and causal factors in nitrogen and phosphorus transport in the Yellow River, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2010, **86**: 345-351.
- [ 12 ] Yu ZG, Mi TZ, Yao QZ *et al.* The nutrients concentration and the change in decade-scale in the central Bohai Sea. *Acta Oceanologica Sinica*, 2001, **20**(1): 65-75.
- [ 13 ] Ning XR, Lin C, Su J *et al.* Long-term environmental change and the responses of the ecosystems in the Bohai Sea during 1960-1996. *Deep Sea Research. Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2010, **57**(11/12): 1079-1091.
- [ 14 ] Chen JS ed. Principle of water quality and river water quality in China. Beijing: Science Press, 2006. [陈静生. 河流水质原理及中国河流水质. 北京: 科学出版社, 2006.]
- [ 15 ] Dai ZJ, Du JZ, Zhang XL *et al.* Variation of riverine material loads and environmental consequences on the Changjiang Estuary in recent decades (1955-2008). *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(1): 223-227.
- [ 16 ] Liu SM, Li LW, Zhang GL *et al.* Impacts of human activities on nutrient transports in the Huanghe (Yellow River) estuary. *Journal of Hydrology*, 2012, **430**: 103-110.
- [ 17 ] Wang HJ, Yang ZS, Saito Y *et al.* Stepwise decreases of the Huanghe (Yellow River) sediment load (1950-2005): Impacts of climate change and human activities. *Global Planet Change*, 2007, **57**(3): 331-351.
- [ 18 ] Ran XB, Che H, Zang JY *et al.* Variability in the composition and export of silica in the Huanghe River Basin. *Science China: Earth Science*, 2015, **58**(11): 2078-2089.
- [ 19 ] Humborg C, Ittekkot V, Cociasu A *et al.* Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature*, 1997, **386**(6623): 385-388.
- [ 20 ] Mc Ginnis DF, Bocaniov S, Teodoru C *et al.* Silica retention in the iron gate I reservoir on the Danube River: The role of side bays as nutrient sinks. *River Research and Applications*, 2006, **22**(4): 441-456.

- [21] Ran XB, Yu ZG, Zang JY *et al.* Advances in the influence of earth surface process and human activity on silicon output. *Advances in Earth Science*, 2013, **28**(5): 577-587. [冉祥滨, 于志刚, 臧家业等. 地表过程与人类活动对硅产出影响的研究进展. 地球科学进展, 2013, **28**(5): 577-587.]
- [22] The Ministry of Water Resource of the People's Republic of China ed. River sediment bulletin of China 2013-2015. Beijing: China Water & Power Press, 2013-2015. [中华人民共和国水利部. 中国河流泥沙公报 2013—2015. 北京: 中国水利水电出版社, 2013-2015.]
- [23] DeMaster DJ. The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, **45**: 1715-1732.
- [24] Sheng Z ed. Probability theory and mathematical statistics. Beijing: Higher Education Press, 2008. [盛骤. 概率论与数理统计. 北京: 高等教育出版社, 2008.]
- [25] Gao K, Zhou ZX, Yang YP. Land use structure and its spatial autocorrelation analysis in the Yangtze River Basin. *Resources and Environment in the Yangtze River*, 2010, **2**(A1): 13-20. [高凯, 周志翔, 杨玉萍. 长江流域土地利用结构及其空间自相关分析. 长江流域资源与环境, 2010, **2**(A1): 13-20.]
- [26] Hartmann J, Moosdorf N, Lauerwald R *et al.* Global chemical weathering and associated P-release—The role of lithology, temperature and soil properties. *Chemical Geology*, 2014, **363**: 145-163.
- [27] Pan P, Zhu YL, Wang JJ. Spatial-temporal variations of temperature and cause analyses in the Yellow River Valley during recent 50 years. *Climatic and Environmental Research*, 2014, **19**(4): 477-485. [潘攀, 祝亚丽, 王纪军. 近 50 年黄河流域气温变化特征及背景分析. 气候与环境研究, 2014, **19**(4): 477-485.]
- [28] Zhong CC, Cui NB, Tan C *et al.* Spatiotemporal of Yangtze River in 53 Years. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2016, **35**(12): 88-96. [钟晨晨, 崔宁博, 谭畅等. 近 53 a 长江流域气温的时空变化特征分析. 灌溉排水学报, 2016, **35**(12): 88-96.]
- [29] Fu G, Le K. Analysis of the estimation methods for river pollutant fluxes(II): Error judgment of time-averaged or section-averaged dispersion fluxes. *Research of Environmental Sciences*, 2003, **16**(1): 5-9. [富国, 雷坤. 河流污染物通量估算方法分析(II)——时空平均离散通量误差判断. 环境科学研究, 2003, **16**(1): 5-9.]
- [30] Zhang J, Huang WW, Letolle R *et al.* Major element chemistry of Huanghe (Yellow River) China-weathering processes and chemical fluxes. *Journal of Hydrology*, 1995, **168**(1/2/3/4): 173-203.
- [31] Liu SM. Response of nutrient transports to water-sediment regulation events in the Huanghe basin and its impact on the biogeochemistry of the Bohai. *Journal of Marine Systems*, 2014, **141**(2015): 59-70.
- [32] Duan SW, Xu F, Wang LJ. Long-term changes in nutrient concentrations of the Changjiang River and principal tributaries. *Biogeochemistry*, 2007, **85**(2): 215-234.
- [33] Liu SM, Zhang J, Chen HT *et al.* Nutrients in the Changjiang and its tributaries. *Biogeochemistry*, 2003, **62**(1): 1-18.
- [34] Li MT, Xu KX, Watanabe M *et al.* 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 and Shelf Science*, 2007, **71**(1): 3-12.
- [35] Tréguer PJ, De La Rocha CL. The world ocean silica cycle. *Annual Review of Marine Science*, 2013, **5**: 477-501.
- [36] Liu J, Zang JY, Bouwman L *et al.* Distribution and budget of dissolved and biogenic silica in the Bohai Sea and Yellow Sea. *Biogeochemistry*, 2016, **130**: 85-101.
- [37] Changjiang Water Resources Commission ed. Hydrology yearbook of the People's Republic of China. Beijing: China Water & Power Press, 1955-1999. [长江水利委员会. 中华人民共和国水文年鉴. 北京: 中国水利水电出版社, 1955-1999.]
- [38] Xu KQ, Lin CE, Mu XM *et al.* Characteristics of water quality in the Changjiang River: Observations conducted in 1998 and 1999. *Acta Geographica Sinica*, 2004, **59**(1): 118-124. [徐开钦, 林诚二, 牧秀明等. 长江干流主要营养盐含量的变化特征——1998—1999 年日中合作调查结果分析. 地理学报, 2004, **59**(1): 118-124.]
- [39] Shi J, Liu PX. Concentration characteristics of nutrients and influx calculation in Changjiang Estuary before and after water storage of Three Gorges Project. *Marine Environmental Science*, 2009, **28**(A01): 16-20. [时俊, 刘鹏霞. 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, 2009, **28**(A01): 16-20.]
- [40] Zhang CC ed. Modern Yellow River civilization and ecological compensation. Beijing: People's Publishing House, 2014. [张纯成. 现代黄河文明及其生态补偿. 北京: 人民出版社, 2014.]

- [41] Ding TP, Gao JF, Tian SH *et al.* Silicon isotopic composition of dissolved silicon and suspended particulate matter in the Yellow River, China, with implications for the global silicon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, **75**(21): 6672-6689.
- [42] Zhao JK. Analysis of water exchange between river and lakes in the middle and lower Yangtze River in low flow years. *Journal of Natural Resources*, 2011, **26**(9): 1613-1627. [赵军凯. 枯水年长江中下游江湖水交换作用分析. 自然资源学报, 2011, **26**(9): 1613-1627.]
- [43] Ran X, Liu S, Liu J *et al.* Composition and variability in the export of biogenic silica in the Changjiang River and the effect of Three Gorges Reservoir. *Science of the Total Environment*, 2016, **571**: 1191-1199.
- [44] Billen G, Lancelot C, Meybeck M eds. N, P and Si retention along the aquatic continuum from land to ocean. New York: Wiley & Sons, 1991: 19-44.
- [45] Schelske CL, Stoermer EF. Eutrophication, silica depletion and predicted changes in algal quality in Lake Michigan. *Science*, 1971, **173**(3995): 423-424.
- [46] Turner RE, Rabalais NN. Changes in the Mississippi River water quality this century implications for coastal food webs. *BioScience*, 1991, **41**(3): 140-147.
- [47] Li MT, Cheng HQ. Changes of dissolved silicate flux from the Changjiang River into sea and its influence since late 50 years. *China Environmental Science*, 2001, **21**(3): 193-197. [李茂田, 程和琴. 近 50 年来长江入海 DSi 通量变化及其影响. 中国环境科学, 2001, **21**(3): 193-197.]
- [48] Gaillardet J, Dupre B, Louvat P *et al.* Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 1999, **159**(1): 1-4.
- [49] Bluth GJS, Kump LR. Lithological and climatological controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, **58**(10): 2341-2359.
- [50] White AF, Blum AE. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**(9): 1729-1747.
- [51] White AF, Blum AE, Bullen TD *et al.* The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of Granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63**(19/20): 3277-3291.
- [52] Chen J, Wang F, Xia X *et al.* Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River). *Chemical Geology*, 2002, **187**(3): 231-255.
- [53] Chetelat B, Liu CQ, Zhao ZQ *et al.* Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers; anthropogenic impacts and chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(17): 4254-4277.
- [54] Van Cappellen P, Qiu L. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1997, **44**(5): 1129-1149.
- [55] Jang T, Su BD, Wang YJ *et al.* Trends of temperature, precipitation and runoff in the Yangtze River Basin from 1961 to 2000. *Advances in Climate Change Research*, 2005, (2): 1673-1719. [姜彤, 苏布达, 王艳军等. 四十年来长江流域气温、降水与径流变化趋势. 气候变化研究进展, 2005, (2): 1673-1719.]
- [56] Ding YH, Wang HJ. Newly acquired knowledge on the scientific issues related to climate change over the recent 100 years in China. *Chinese Science Bulletin*, 2016, **61**(10): 1029-1041. [丁一汇, 王会军. 近百年中国气候变化科学问题的新认识. 科学通报, 2016, **61**(10): 1029-1041.]
- [57] Lu HY, Wu NQ, Liu K *et al.* Phytoliths as quantitative indicator for the reconstruction of past environmental conditions in China II: palaeoenvironmental reconstruction in the Loess Plateau. *Quaternary Science Reviews*, 2007, **26**(5/6): 759-772.
- [58] Xin M. Long-term variation of key environmental factors and their ecological effects in the Changjiang Estuary [Dissertation]. Qingdao: Ocean University of China, 2014. [辛明. 长江口海域关键环境因子的长期变化及其生态效应 [学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.]