

长江入海途程的化学质量转移

I. 主要溶解组分的来源与迁徙*

李 延 王旭晨

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提要 本文阐明了长江下游水体中的主要溶解组分, 主要是由蒸发岩和碳酸盐经化学风化作用所提供的。其中, SO_4 部分由化石燃料燃烧后生成的 SO_2 在大气中氧化成 SO_3 , 并随降雨生成 H_2SO_4 而进入河水, 同时还分析了长江在入海过程中, 各溶解组分的浓度受物理混合的影响以及可能发生的转移和溶出作用。

研究长江流域天然环境的演化过程和长江对东海海洋学特征及大洋海水的影响, 早为国内外许多专家、学者所重视。近年来, 已相继发表了一些有关的研究报道^[1,4,8]。我们

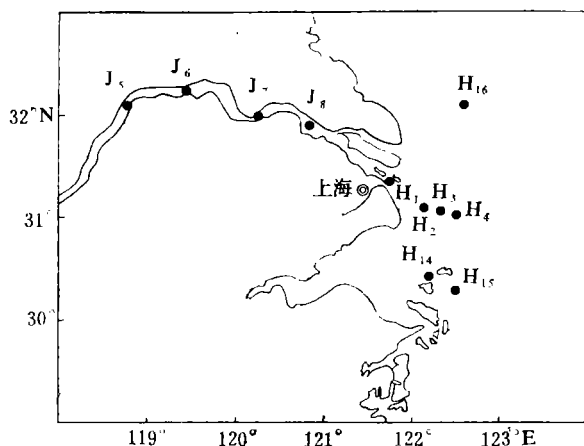


图 1 采样站位

依据 1983 年 10 月中国科学院海洋研究所“金星 2 号”考察船在长江下游及长江口海区所获水化学综合资料, 对南京、镇江、江阴和南通附近长江下游及长江口区水体和底质间隙水中 Na , K , Ca , Mg , Cl , SO_4 和 SiO_2 等溶解组分进行了研究, 讨论了长江水中溶解组分的来源, 提出了长江入海后混合过程的双层流交换模式, 并初步阐明了长江入海途程的化学质量转移过程。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1220 号。

收稿日期: 1985 年 6 月 13 日。

一、调查方法

本航次调查自长江下游南京至长江口区,采集了表层水样和表层底质(站位见图1)。现场收集并测量水样和沉积物的 pH 和 Eh 的方法见文献[2],[3]。底质间隙水用 CP-1 型 Teflon 活塞式压滤器压取。水样及间隙水中溶解组分 Ca, Mg, Cl, SO_4 和 SiO_2 等的分析方法见文献[3],[4],其中 SiO_2 比色分析用 721 型分光光度计; Na, K 分别用乙酸钠铀铟和四苯硼化钾重量法测定;同时用 Mohr 硝酸银法测定 Cl(‰)(河水样品称重后滴定;海水样品测量体积后滴定,再经密度校正)及 Cl 含量。

二、长江水中主要溶解组分的来源

通常河水中主要溶解组分 Na, K, Ca, Mg, Cl, SO_4 , HCO_3 和 SiO_2 等与海水相似,占河水总溶解组分的 99%以上^[10]。其来源主要有两个途径:(1)来自海洋的盐雾经降雨等沉降作用而进入河水,实际是海水化学组分的再循环过程;(2)由大陆岩石化学风化作用所产生的溶解组分而进入河水。

长江入海年径流量为 9240 亿立方米¹⁾,其中夹带泥沙 4.86 亿吨²⁾,含溶解盐约 2 亿吨^[8]。据分析结果,南京(J₅站)至吴淞口(H₁站)长江表层水的 Cl(‰)变化基本在 0.011—0.015,说明长江表层水受海水的影响不大,也说明长江水中主要溶解组分大部来自化学风化作用。同时,由所测结果可知,长江下游至长江口水体呈氧化性(Eh 在 426—476mV 之间),而长江水的 pH 比长江口水体的低(变化范围为 7.87—8.08);长江底质 Eh 和 pH 较高(分别为 395—465mV 和 7.92—8.08,呈氧化性和弱碱性),而长江口区 H₂, H₃, H₄ 各站离岸较远,底质 Eh 和 pH 逐渐下降(分别为 313—94mV 和 7.69—7.15),至 H₄ 站成为弱氧化性和近中性底质。由此可以说明,从吴淞口 H₁ 站向西(江内)为淡水区;H₁ 站向东包括 H₂, H₃ 和 H₄ 站为长江口淡咸水混合区;H₄ 站以东则为海水区³⁾。

自长江至长江口水体及间隙水各溶解组分氯比值(摩尔浓度之比)的变化示于图 2a—f。其中,长江水 SO_4 的氯比值大于 Livingstone 总结的世界河水的平均氯比值^[6,7],这可能是由于长江中、下游的工业生产发展,燃烧大量化石燃料(含硫化物),产生较多 SO_2 所致。 SO_2 在空气中氧化为 SO_3 并随降雨生成 H_2SO_4 ,引起地表岩石和沉积的化学风化和溶解,从而使长江下游水体的一些溶解组分增加。Stallard 和 Edmond^[11]研究亚马孙河系统,在收集的大气降水样品中也发现硫酸盐含量较高的现象,认为这也是由某些硫的氧化物向大气中的释放所致。近年来据南京、上海有关单位对酸雨的收集和分析^{4,5)},发现 SO_4 含量明显增高, pH 降低。由此可见,通过长江水质分析也可了解长江流域工业生产活动对大气和陆地水文状况的影响,有助于对长江流域的环境保护和研究。

由图 2 还可看出, SO_4 , Na, K, Ca, Mg 在河口混合区海水中(H₂, H₃, H₄ 站)的

1),2) 陈吉余、沈焕庭,1983。有关长江河口治理的几个关键性问题。上海市海岸带和海涂资源综合调查论文选编,第一集,1—6 页。

3) 邱佩英等,长江口区水化学基本特征。中国海洋湖沼化学学术讨论会论文摘要汇编(1981)。

4) 莫天麟、谢国梁,1981。南京市酸雨成因初探。南京大学气象系研究报告。

5) 上海环境保护研究所,1981 年上海地区的酸雨。

氯比值大致趋于恒定,说明该区水质受海水组分影响。另外,从长江底质间隙水中这些溶解组分的分布可以看出, K, Ca, Mg 的氯比值较表层水低,说明这些组分在底质中与成岩作用有关。图 2f 所示溶解态 SiO_2 的分布,说明长江水中溶解态 SiO_2 的氯比值低于世界河水的平均氯比值(1963);而底质间隙水中 SiO_2 浓度受硅石和硅酸盐矿物的溶解度影响。

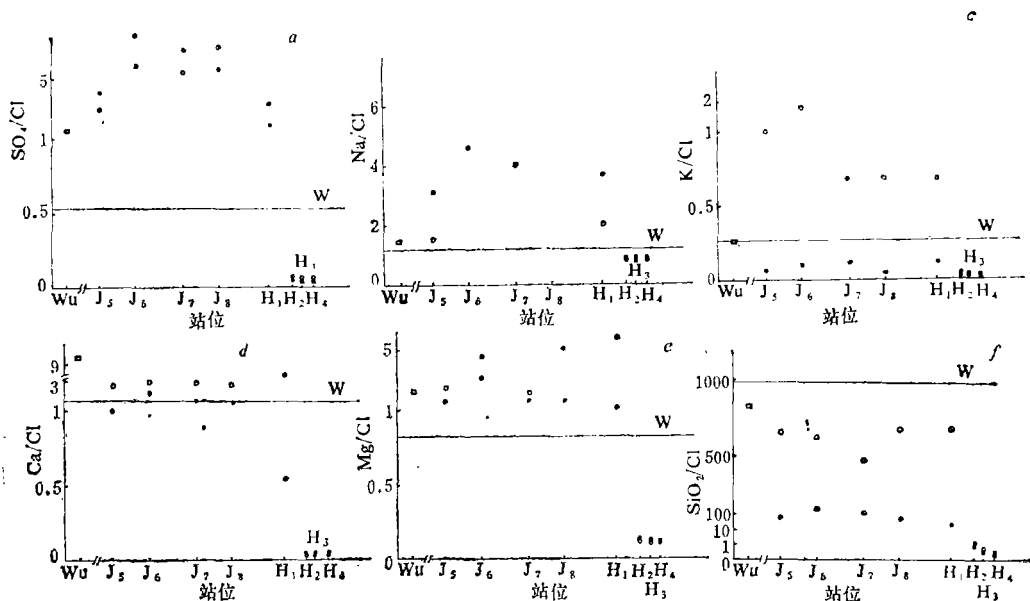


图 2 长江下游至长江口水体及间隙水各溶解组分氯比值(摩尔浓度比)的变化

a. SO_4 ; b. Na; c. K; d. Ca; e. Mg; f. SiO_2

○ 示表层水; ● 示间隙水; — 示 1963 年世界河水(W)平均氯比值;

□ 示 1980 年武汉长江水 (W_u) 氯比值。

根据图 3a,b 分析,也表明长江水中这些溶解组分主要来源于蒸发岩和碳酸盐岩的化

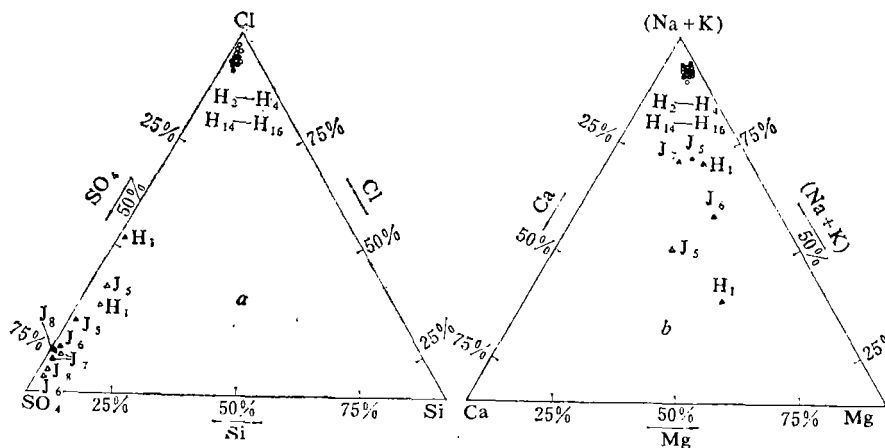


图 3 主要离子溶解组分的分布(以当量/L 计)

a. 阴离子 b. 阳离子。

○ 与 △ 为表层水; ● 与 ▲ 为间隙水。

学风化作用^[8],而长江口混合区水体明显受海水影响。同样,由长江下游至长江口区表层底质间隙水溶解组分的变化,也表明分别受上述风化作用和海水混合所控制。

三、长江入海的混合过程

据长江口区水体盐度剖面结构(图 4^[9]),可视为双层流型河口。该区除长江入海外,尚有钱塘江影响,但因其年径流量较小(320 亿立方米¹⁾),约为长江年径流量的 3%,因此,长江入海过程可以双层流模型表示(图 5)。

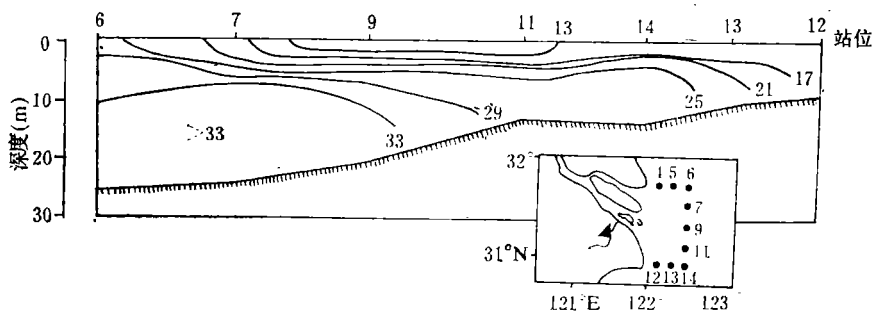


图 4 围绕长江口海水的盐度 $S(\text{‰})$ 断面分布

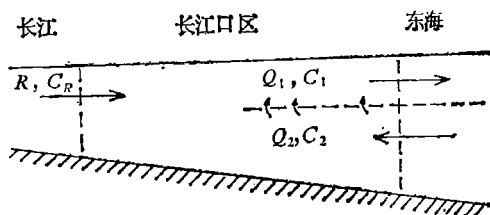


图 5 长江口区水体的双层流交换模型

Q_1 为河口区上层水向外海输出流量; Q_2 为外海水向河口区下层输入流量; R 为河水径流量;
 C_1 为河口区上层水中某溶解组分的浓度; C_2 为河口区下层水(来自外海水)中某溶解组分的
 浓度; C_R 为河水中某溶解组分的浓度。

考虑在大尺度范围内的稳态情况下,如保持河口水量的平衡,依据图 5, 则应:

$$Q_1 = Q_2 + R \quad (1)$$

同时,如某溶解组分在尚未发生转移的情况下,根据质量平衡原则,应有如下关系:

$$Q_1 C_1 = Q_2 C_2 + R C_R \quad (2)$$

对于不为生物作用并在整个河口混合过程中不发生转移或溶出的保守成分(如 Cl^-), 亦应有如下关系:

$$Q_1 C_1^0 = Q_2 C_2^0 + R C_R^0 \quad (3)$$

C^0 表示保守成分的浓度(下同)。一般情况下,如长江口, $C_2^0 \gg C_R^0$, 则由式(1),(2)和(3)可得:

1) 中国大百科全书《海洋科学卷》(待出版)。

$$Q_1 = RC_2^0 / (C_2^0 - C_1^0) \quad (4)$$

$$Q_2 = RC_1^0 / (C_2^0 - C_1^0) \quad (5)$$

和

$$C_1 = [C_1^0(C_2 - C_R) / C_2^0] + C_R \quad (6)$$

按双层流河口情况, C_2^0 , C_2 , C_R 可视为常数, 则式 (6) 所示河口区水中某溶解组分的浓度 C_1 与 C_1^0 (即 Cl 浓度) 呈线性关系。

据长江口海域水文情况^[9], H_{16} 站基本受黄海冷水团影响, 属外海水系, 其 Cl 的浓度, 可作为 C_2^0 , 长江口混合区各站上层水的 Cl 浓度作为 C_1^0 , 长江径流量 R 为 $2.93 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{s}$ 。由此, 按照式 (4), (5) 求得 Q_1 和 Q_2 。并依据本航次调查测得的长江口混合区表层水主要溶解组分的资料, 可计算长江口区各站表层水平流输出各溶解组分的流量, 结果如表 1。

表 1 长江口区域表层水的平流输出量

站 位		H_2		H_3		H_4		H_{14}		H_{15}	
Cl 浓度 (C_1^0 , $\times 10^{-3} \text{ mol/L}$)		151		204		331		203		311	
输出流量 (Q_1 , $\times 10^4 \text{ m}^3/\text{s}$)		4.17		4.90		8.46		4.88		7.56	
输入流量 (Q_2 , $\times 10^4 \text{ m}^3/\text{s}$)		1.24		1.97		5.53		1.95		4.63	
组分浓度 (C_1 , $\times 10^{-3} \text{ mol/L}$)		C_1		C_1		C_1		C_1		C_1	
输出量 ($Q_1 C_1$, $\times 10^4 \text{ mol/L}$)		$Q_1 C_1$		$Q_1 C_1$		$Q_1 C_1$		$Q_1 C_1$		$Q_1 C_1$	
溶 解 组 分	Na	149	621	177	867	274	2318	192	937	278	2102
	K	3.21	13.4	4.44	21.8	6.67	56.4	2.29	11.2	5.58	54.9
	Ca	3.54	14.8	4.34	21.3	6.51	55.1	4.49	21.9	6.04	45.7
	Mg	19.2	80.1	24.9	122	36.6	310	24.9	122	36.5	276
	SO_4	9.8	40.9	12.7	62.2	20.9	177	21.3	104	20.8	157
	SiO_2	0.177	0.739	0.150	0.736	0.100	0.847	0.158	0.771	0.113	0.853

注: H_{16} 站 Cl 浓度 (C_2^0) 为 $508 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 其 Cl(‰) 为 17.7, s(‰) 为 32.0 [按 $s(\text{‰}) = 1.80655 \times \text{Cl}(\text{‰})$, 与图 6a 底层水的相近]。

此外, 再以所测吴淞口 H_1 站淡水溶解组分浓度为 C_R , 所测 H_{16} 站溶解组分浓度为 C_2 , 可由式 (6) 计算出长江口区域各站表层水中各溶解组分的浓度, 与实测值比较可分析出长江口混合过程中各溶解组分的转移或溶出作用。如图 6a—f 所示, 似乎除 SO_4 有溶出作用和 H_{14} 与 H_{15} 两站 K 有转移作用外, 其它溶解组分的浓度主要受物理混合所影响, 并说明长江口区溶解的 SiO_2 为海水混合所稀释, 未发生转移作用。

四、讨 论

河水中的 SO_4 , 主要是由硫化物和硫酸盐矿物在风化作用下, 发生氧化和溶解所提供, 而部分可能是由于化石燃料的燃烧产生的 SO_2 , 在大气中进一步氧化并形成 H_2SO_4 , 随降雨而进入河水。河水中的 Ca 主要来源于风化作用下碳酸盐的溶解, 少部分来自硅酸盐的风化; Mg 则较多地来自硅酸盐的风化, 而来自碳酸盐风化的较少^[7]。本文结果 (如

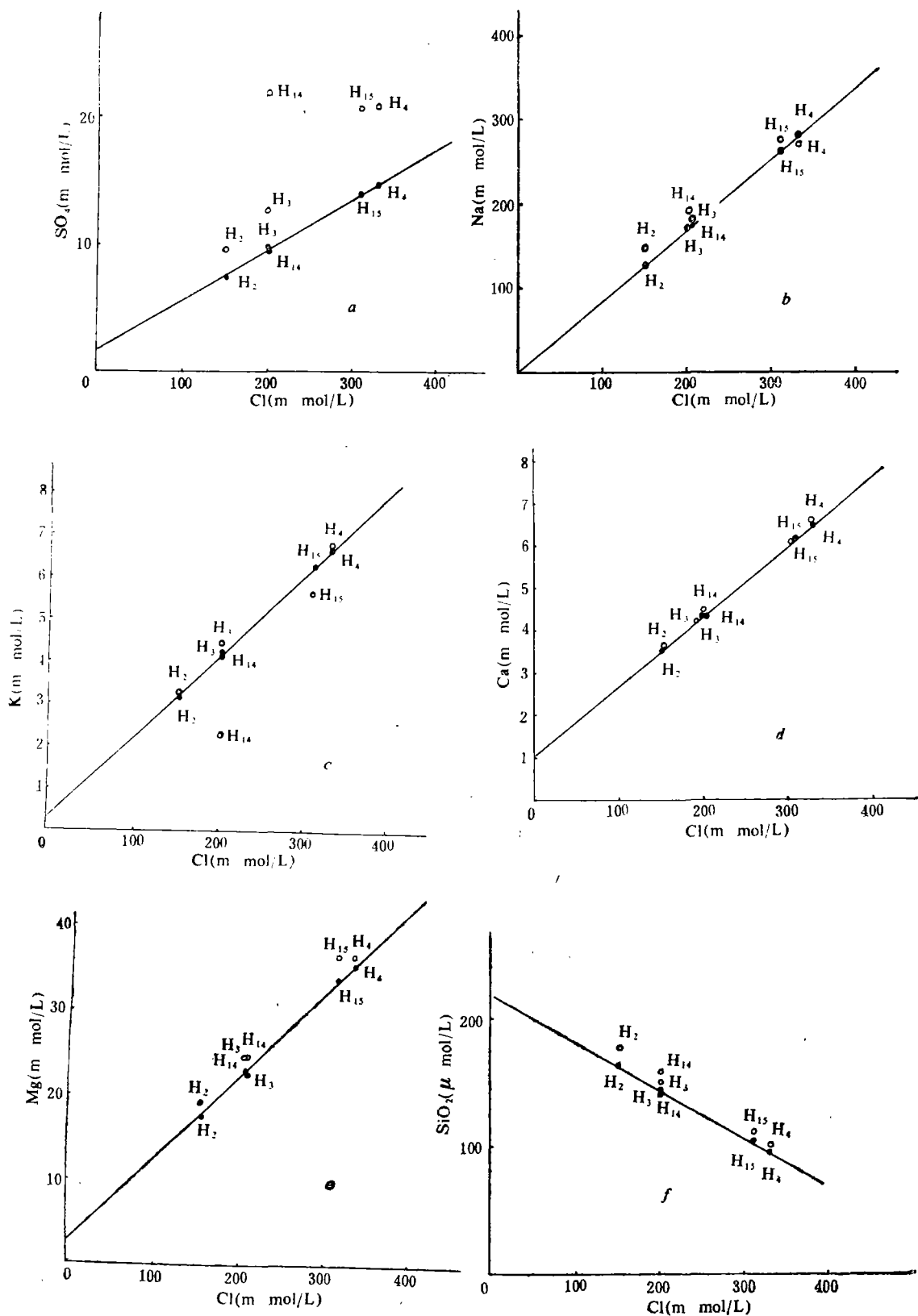


图 6 长江口水域混合过程中主要溶解组分的变化
 a. SO_4 ; b. Na; c. K; d. Ca; e. Mg; f. SiO_2 . ○实测值; ●理论计算值。
 (注: 图中的 mmol/L, $\mu\text{mol/L}$ 均应分别为 mmol/L, $\mu\text{mol/L}$)

图 3b 所示),说明 Ca, Mg 来自硅酸盐风化的可能都较少。

由于本航次调查只采集和测得表层水溶解组分的含量,又因 H₁₆ 站基本属外海水系,故按长江口为双层流型河口考虑(图 4),以 H₁₆ 站溶解组分含量作为 C₂,并由式(6)计算 C₁ 与实测值比较,可用以分析和初步了解长江入海混合过程中各溶解组分在表层水中的转移和溶出作用(其中只有 Na, Cl 的变化基本为匹配关系)。

如在稳态情况下,对于河口过程中水体溶解组分的转移或溶出作用,亦可用式(2)进行简略计算和判断。当 $Q_1 C_1 < Q_2 C_2 + RC_R$ 则可能发生转移作用,反之即可能为溶出作用。其溶出或转移的分数 F,可以下式表示:

$$F = \frac{RC_R + Q_2 C_2 - Q_1 C_1}{RC_R + Q_2 C_2} = 1 - \frac{Q_1 C_1 / RC_R}{1 + Q_2 C_2 / RC_R} \quad (7)$$

F 为正值时,说明溶解组分在该河口区水体中可能发生转移作用;为负值时,可能为溶出作用。

参 考 文 献

- [1] 王正方、阮小正、姚龙奎,1985。长江口海域主要溶解物质的运移。海洋与湖沼 16(3): 222—230。
- [2] 李延、王庆璋,1981。东海沉积物的氧化还原平衡分布。海洋与湖沼论文集。科学出版社,79—91 页。
- [3] 李延、朱校斌、胡兆彬,1982。渤海湾底质间隙水的地球化学特征及其污染状况。海洋与湖沼 13(5): 414—423。
- [4] 李延、胡兆彬、朱校斌,1983。长江口邻近海域沉积物间隙水的地球化学。海洋与湖沼 14(5): 460—472。
- [5] Cannon, G. A., D. J. Poshinski and Dong Ruzhou, 1983. Circulation in the Changjiang River estuary region: estuaryshelf interaction. In: Proceedings of International Symposium on Sedimentation of the Continental Shelf, with Special Reference to the East China Sea. China Ocean Press, Vol. 1, pp. 328—336.
- [6] Holland, H. D., 1978. Physical and chemical transport in river systems. In: The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. John Wiley, New York, pp. 81—152.
- [7] Holland, H. D., 1981. River transport to the oceans. In: The Sea (ed. by C. Emiliani). John Wiley, New York, Vol. 7 pp. 763—800.
- [8] Hu Minghui, R. F. Stallard and J. M. Edmond, 1982. Major ion chemistry of some large chinese rivers. Nature 298(5874): 550—553.
- [9] Limeburner, R., R. C. Beardsley and Zhao Jinsan, 1983. Water masses and circulation in the East China Sea. In: Proceedings of International Symposium on Sedimentation of the Continental Shelf, with Special Reference to the East China Sea. China Ocean Press, Vol. 1, pp. 285—294.
- [10] Mackenzie, F. T. and R. M. Garrels, 1966. Chemical mass balance between rivers and oceans. Am. J. Sci. 264: 507—525.
- [11] Stallard, R. F. and J. M. Edmond, 1981. Geochemistry of the Amazon 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. J. Geophys. Res. 86(c10): 9844—9858.

CHEMICAL MASS TRANSFER IN THE WAY OF THE CHANGJIANG RIVER TO EMPTY INTO THE SEA

I. ORIGIN AND MIGRATION OF MAJOR DISSOLVED CONSTITUENTS*

Li Yan and Wang Xuchen

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

ABSTRACT

The Changjiang River is the largest in China and the third largest in the world in terms of discharge. In recent years, a number of scientists have studied on the transfer and flux of its dissolved matter. These studies are very important in illustrating the oceanographic features of the East China Sea.

Cruise to collect water samples and surface sediments from Nanjing, lower reaches of the Changjiang River, to the estuary as shown in Fig. 1 was conducted by vessel "Venus II" in October 1983. Pore waters of sediments were obtained by using a Model CP-1 contamination-proof hydraulic piston squeezer designed and made by ourselves. Concentrations of major dissolved constituents Na, K, Ca, Mg, Cl, SO_4 and SiO_2 in river, sea and pore waters were analyzed. Eh and pH of the waters and sediments were determined in situ.

The results obtained are summarized as follows:

1. The nonanthropogenic SO_4 in the Changjiang River is attributed to weathering of sulphide and sulphate minerals, and anthropogenic sulfur which is additional source of SO_4 in this river is attributed to acid rain containing H_2SO_4 formed by atmospheric SO_2 derived from the burning of fossil fuels in the region of the lower reaches. Ca and Mg in rivers are derived from weathering of carbonate minerals, Mg mainly from weathering of silicate minerals^[7]. However, Fig. 3b shows that Ca and Mg in the Changjiang River are derived probably less from weathering of silicate minerals.

2. The Changjiang River Estuary is of a characteristic two-layer flow with entrainment of sand in accordance with the salinity section of the estuary as shown in Fig. 4^[5]. Whence, a model of two-layer exchange of water between the Changjiang River Estuary and the sea can be advanced as shown in Fig. 5. In which R , Q_1 and Q_2 represent the discharges of river, outflowing upper layer water and inflowing lower layer water, respectively; C_R , C_1 and C_2 represent the concentrations of a certain constituent in river, upper and lower layer waters, respectively.

Assuming a steady state and no change in water volume of the estuary, the balance between the inflowing and the outflowing as in Fig. 5 should be established:

$$Q_1 = Q_2 + R \quad (1)$$

* Contribution No. 1220 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.

and in case of no addition or removal and on the basis of mass balance there should be the following relation:

$$Q_1 C_1 = Q_2 C_2 + R C_R \quad (2)$$

Similarly, for a conservative constituent:

$$Q_1 C_1^0 = Q_2 C_2^0 + R C_R^0 \quad (3)$$

where C^0 represents the concentration of the conservative constituent Cl, the subscripts are the same as that mentioned above.

In general condition such as the Changjiang River Estuary, viz, $C_2^0 \gg C_R^0$, and from the formula 1, 2 and 3 the following expressions can be derived:

$$Q_1 = R C_2^0 / (C_2^0 - C_1^0) \quad (4)$$

$$Q_2 = R C_1^0 / (C_2^0 - C_1^0) \quad (5)$$

$$C_1 = (C_1^0 (C_2 - C_R) / C_2^0) + C_R \quad (6)$$

3. In the condition of two-layer exchange of water in estuary, C_2^0 , C_2 and C_R can be considered as constants. Thus, the relation of dissolved constituent concentration C_1 to conservative constituent concentration C_1^0 is a straight line in compliance with the formula 6. Nevertheless, by comparison of the results calculated from formula 6 with those of measurement, in addition to SO_4 and K in stations of H_{14} and H_{15} , which were likely to occur in processes of addition and removal, respectively, the other constituents were mainly controlled by physical mixing in the estuary (Fig. 6a—f).

4. The $Q_1 C_1$ values for the dissolved constituents in the upper layer waters of the stations in the area of the estuary are calculated and listed in Tab. 1.