

黄河及其河口区铬的形态*

黄华瑞 庞学忠

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提要 对黄河下游及河口区铬的测定结果表明, 丰水期不同形态铬的含量均比枯水期高, 铬含量的分布与河流径流量、排污量有关。形态研究表明, 河水中以颗粒铬 [Cr(P)] 为主, 三价铬 [Cr(III)] 次之, 六价铬 [Cr(VI)] 最次。近河口区域与河水相似, 但在远离河口区域, 丰水期 Cr(III) 成为主要形态, Cr(VI) 仍为最次要形态。Cr(III) 与 COD, Cr(P) 与 COD, 及 Cr(P) 与悬浮体 (TSM) 均有较好的相关性。Cr(VI) 在河口条件下, 可被有机物还原, 并被悬浮物吸附而转入沉积物。

河口是许多海洋化学家感兴趣的研究区域^[4,5,12,13], 痕量元素在河口变化强度大, 地球化学过程复杂, 故尤引人关注^[1-3,6-11]。近年来, 作者曾在长江口进行了铬的形态研究^[3]。为了探讨铬在黄河口的行为, 1984年在枯水期和丰水期进行了二次调查, 取得铬在黄河口的分布与形态的资料。

一、取样及分析方法

1984年5月和8月在黄河下游及河口19个站位(图1)取样。用洗净的塑料桶取

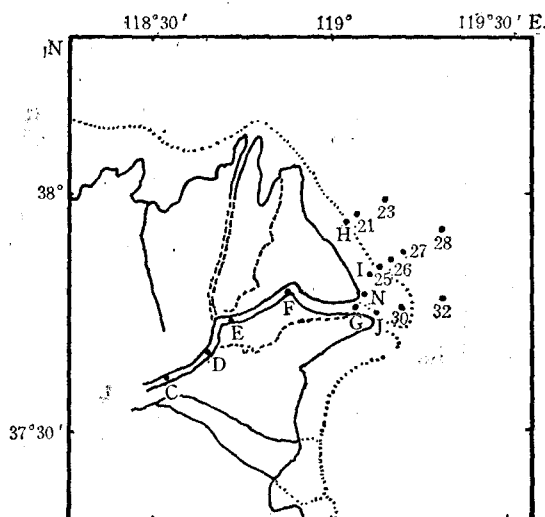


图1 黄河及河口区铬的站位

Fig. 1 Sampling stations in the Huanghe River and its estuarine region

[A (济南桥), B (清河镇)二站因在图外, 未能标出]

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1274号。

收稿日期: 1985年11月9日。

表层水样, 在现场立即用孔径为 $0.4\ \mu\text{m}$ Uni-Pore 聚碳酸酯滤膜过滤, 滤膜上悬浮物作 Cr(P) 和 TSM 的测定; 滤液作总溶解铬 [Cr(S)], Cr(VI) 和 Cr(III) 的测定。悬浮体用重量法测定, COD 用 KMnO_4 法测定¹⁾。不同形态的铬均采用无火焰原子吸收分光光度法测定^[2]。

二、结果与讨论

测定结果见表 1 和表 2。

表 1 不同形态铬的含量及有关参数¹⁾ (1984 年观测)

Tab. 1 Contents of various speciation chromium and its correlation parameter

站 号	观测日期 (月)	S(‰)	COD (mg/L)	TSM (mg/L)	Cr(T) ($\mu\text{g/L}$)	Cr(S) ($\mu\text{g/L}$)	Cr(VI) ($\mu\text{g/L}$)	Cr(III) ($\mu\text{g/L}$)	Cr(P) ($\mu\text{g/L}$)
C	5	0.095	2.98	1710.8	28.06	1.16	0.20	0.96	26.90
	8	—	13.12	5571.6	414.00	1.98	0.33	1.65	412.00
E	5	0.090	3.39	2088.8	26.72	1.12	0.16	0.96	25.60
	8	—	11.03	5647.0	450.90	0.91	0.26	0.65	450.00
G	5	0.100	3.12	1016.0	23.45	1.13	0.14	0.99	22.32
	8	0.110	8.69	6209.0	380.70	0.67	0.25	0.42	380.00
N	5	27.911	1.22	126.6	3.45	0.55	N.D.	0.55	2.90
	8	0.426	14.84	11173.5	691.40	1.37	0.23	1.14	690.00
I	5	23.820	1.16	24.1	2.99	0.42	N.D.	0.42	2.57
	8	8.292	2.93	646.8	47.16	1.16	0.18	0.98	46.00
25	5	29.603	1.16	17.6	2.37	0.57	N.D.	0.57	1.80
	8	9.739	3.30	6.3	1.51	1.06	0.05	1.04	0.42
27	5	29.423	1.16	9.2	1.67	0.47	N.D.	0.47	1.20
	8	18.317	2.44	0.7	1.42	0.79	0.05	0.74	0.63
28	5	28.347	0.916	4.2	1.28	0.48	N.D.	0.48	0.80
	8	27.783	0.92	0.8	0.72	0.59	0.08	0.51	0.13
21	5	30.004	1.03	13.8	1.73	0.35	N.D.	0.35	1.38
	8	27.832	1.71	2.0	0.68	0.35	0.13	0.22	0.33
J	5	26.118	1.06	110.4	6.40	0.52	0.01	0.51	5.88
	8	11.886	2.49	188.8	13.07	1.07	0.08	0.99	12.00
30	5	27.384	0.760	15.8	1.96	0.40	0.02	0.38	1.56
	8	24.828	1.26	3.9	0.86	0.43	0.05	0.38	0.43

1) 盐度数据由马锡年、李全生等测定。N. D. 表示未检出。

1) 国家海洋局, 1979. 海洋污染调查暂行规范。

表 2 不同形态铬的比率(%) (1984 年观测)

Tab. 2 The ratio of various speciation chromium(%)

站 号	观测日期 (月)	$\frac{\text{Cr(III)}}{\text{Cr(T)}}$	$\frac{\text{Cr(III)}}{\text{Cr(S)}}$	$\frac{\text{Cr(VI)}}{\text{Cr(T)}}$	$\frac{\text{Cr(VI)}}{\text{Cr(S)}}$	$\frac{\text{Cr(P)}}{\text{Cr(T)}}$	$\frac{\text{Cr(S)}}{\text{Cr(T)}}$
C	5	3.42	75.61	0.71	17.24	95.87	4.13
	8	0.40	83.33	0.08	16.67	99.52	0.48
E	5	3.59	85.71	0.60	14.29	95.81	4.19
	8	0.14	71.43	0.06	28.57	99.80	0.20
G	5	4.22	87.61	0.60	12.39	95.18	4.82
	8	0.11	62.69	0.07	37.31	99.82	0.18
N	5	15.94	100.0	0	0	84.06	15.94
	8	0.16	83.21	0.03	16.79	99.80	0.20
I	5	14.05	100.0	0	0	85.95	14.05
	8	2.08	84.48	0.38	15.52	97.54	2.46
25	5	24.05	100.0	0	0	75.95	24.05
	8	68.87	95.41	3.31	4.59	27.81	72.19
27	5	28.14	100.0	0	0	71.86	28.14
	8	52.11	93.67	3.52	6.33	44.37	55.63
28	5	37.50	100.0	0	0	62.50	37.50
	8	70.83	86.44	11.11	13.55	18.06	81.94
21	5	20.23	100.0	0	0	79.77	20.23
	8	32.35	62.86	19.11	37.14	48.53	51.47
J	5	7.96	98.08	0.16	1.92	91.88	8.13
	8	7.57	92.52	0.61	7.48	91.81	8.19
30	5	19.39	95.00	1.02	5.00	79.59	20.41
	8	44.19	88.37	5.81	11.63	50.00	50.00

1. 不同形态铬的分布

总铬 [Cr(T)] 的分布: 枯水期, 黄河下游河水和河口区 Cr(T) 含量的均值分别为 $25.55 \mu\text{g/L}$ 和 $2.39 \mu\text{g/L}$; 丰水期的均值则分别为 $484 \mu\text{g/L}$ 和 $6.26 \mu\text{g/L}$ 。因此, Cr(T) 含量在不同季节有较大的变化, 丰水期铬含量明显提高, 可能是由于雨季把大量铬搬运到河口的结果。

黄河及河口区 Cr(T) 含量均较渤海湾及长江含量高^[2,3]。这可能与黄河含有很高的悬浮物吸附铬有关, 如 N 站 Cr(T) 含量达最高, 而悬浮体含量也最高, 达 11.2g/L 。

在河口区由于盐度的急剧变化, Cr(T) 含量显著降低, 说明铬有明显的转移。在枯水期从 G 站到 N 站, Cr(T) 含量降低了近 7 倍(图 2a)。在丰水期河水延伸到河口外的 N 站, 从 G 站到 N 站 Cr(T) 浓度升高。从 N 站到 25 站, 随盐度增加 Cr(T) 浓度剧降了 460

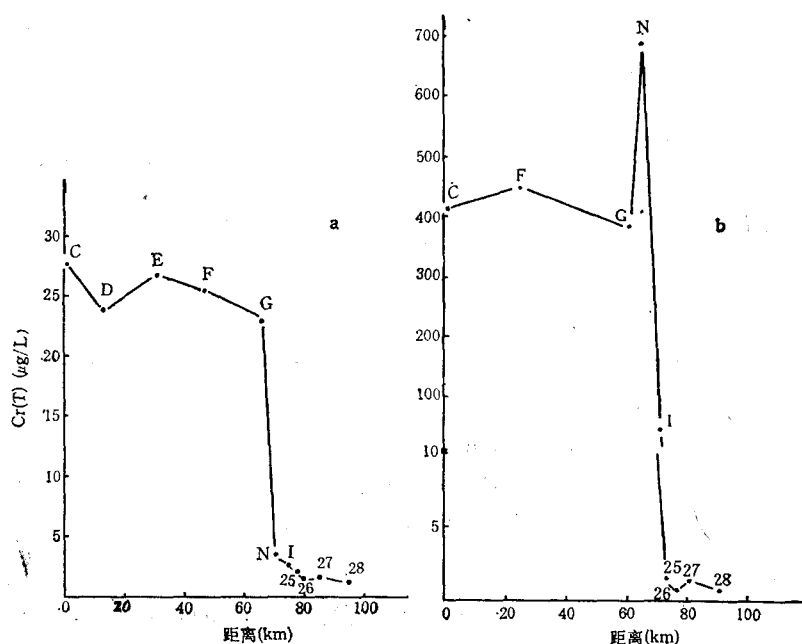


图2 总铬含量与河水运移距离的关系

Fig. 2 Correlation of total chromium to transport distances in river water

a. 枯水期(1984.5); b. 丰水期(1984.8)。

倍(图 2b), 大量铬被转移到沉积物中。

Cr(III) 的分布: 黄河河水和河口水 Cr(III) 浓度比较高。分布趋势与长江相反^[3]。

枯水期, 下游河水及河口区 Cr(III) 的均值分别为 $0.781 \mu\text{g/L}$ 和 $0.438 \mu\text{g/L}$; 丰水期, 均值分别为 $0.965 \mu\text{g/L}$ 和 $0.621 \mu\text{g/L}$ 。形成了河水中含量比河口区高, 丰水期比枯水期含量高的分布趋势。

枯水期在河口的 G 站至 N 站含量降低, 在 N 站、I 站和 25 站出现折点(图 3a)。

丰水期, G 站至 N 站含量明显增加, 随后呈直线下降, 在 N 站出现折点, 说明出现铬的转移(图 3b)。此折点在理论稀释线以上, 说明存在铬的解吸作用。

黄河及河口区 Cr(III) 含量较高, 而 Cr(III)/Cr(S) 也较高。枯水期, 下游河水及河口区 Cr(III)/Cr(S) 的均值分别为 85.0% 和 98.8%; 而 Cr(III)/Cr(T) 的均值则分别为 3.80% 和 22.0%; 丰水期, 河水及河口区的 Cr(III)/Cr(S) 的均值分别为 77.0% 和 86.9%, 而 Cr(III)/Cr(T) 的均值则分别为 0.20% 和 45.9%。

在河口区, Cr(III)/Cr(T) 的比率均随离河口距离的增加而增加, 与渤海湾的规律相似^[2]。

河水与河口海水中 Cr(III)/Cr(S) 的比率平均在 70% 以上, 因此, 它是溶解铬的主要形态。然而, 河口区 Cr(III)/Cr(S) 和 Cr(III)/Cr(T) 的比率均较河水中的比率高。

Cr(VI) 的分布: 黄河及河口区 Cr(VI) 的含量均比长江及河口区低, 而且与长江口的分布趋势相反^[3]。枯水期 Cr(VI) 的含量比丰水期含量更低, 河口区含量最低, 甚至接

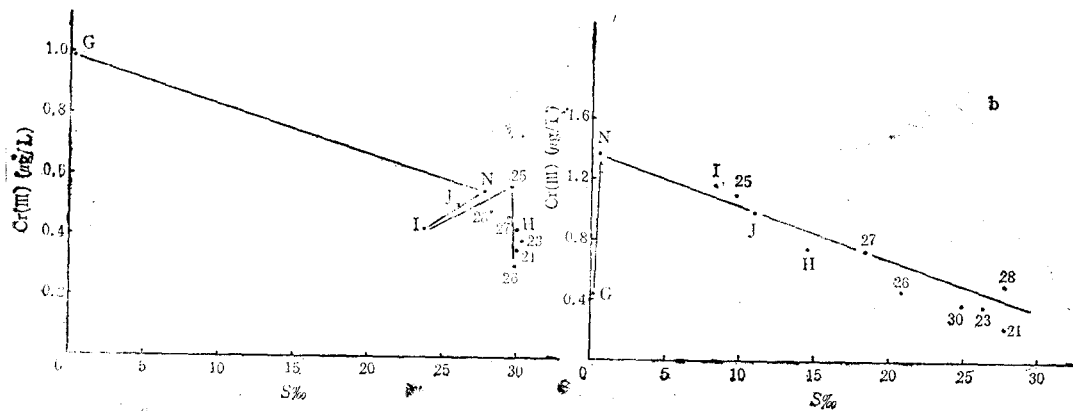


图3 Cr(III) 与 S(%) 的关系

Fig. 3 Correlation of Cr(III) to S(%)

a. 枯水期(1984.5, 左图); b. 丰水期(1984.8)。

近检测限。

枯水期,河水及河口区中 Cr(VI) 含量的均值分别为 $0.169 \mu\text{g/L}$ 和 $0.005 \mu\text{g/L}$; 丰水期,均值则为 $0.268 \mu\text{g/L}$ 和 $0.082 \mu\text{g/L}$ 。

枯水期,河水和河口区 Cr(VI)/Cr(T) 的平均比率分别为 0.59% 和 0.28%; 而 Cr(VI)/Cr(S) 的平均比率分别为 13.6% 和 1.2%。丰水期,河水和河口区 Cr(VI)/Cr(T) 的平均比率分别为 0.06% 和 7.0%; Cr(VI)/Cr(S) 的平均比率分别为 23.0% 和 13.1%。

从上述 Cr(VI) 分别对 Cr(T) 及 Cr(S) 的比率得出, Cr(VI) 含量很低,其比率也低,所以,它是各种形态铬中最次要的成分。Cr(VI) 的分布与其在渤海湾的分布有相似的规律^[2]。

Cr(S) 的分布: Cr(S) 含量的分布趋势是,河水比河口区高,丰水期比枯水期高。

枯水期,河水和河口区 Cr(S) 的均值分别为 $1.04 \mu\text{g/L}$ 和 $0.443 \mu\text{g/L}$; 丰水期,河水和河口区 Cr(S) 均值分别为 $1.23 \mu\text{g/L}$ 和 $0.703 \mu\text{g/L}$ 。

从图 4 可看出,在河口咸淡水混合带的 N 站,不论枯水期或丰水期均出现明显的转折点,说明有 Cr(S) 向 Cr(P) 转移。但丰水期在 N 站 Cr(S) 含量增高,随后出现明显下降。这可能与在 N 站出现沉积物中铬的解吸过程有关。

Cr(P) 的分布: 黄河及河口区 Cr(P) 的含量均较高,尤其在丰水期,黄河河水中 Cr(P) 含量最高,且比枯水期有显著的增加。

枯水期,河水和河口区 Cr(P) 的均值分别为 $24.43 \mu\text{g/L}$ 和 $1.95 \mu\text{g/L}$ 。从 G 站到 N 站 Cr(P) 降低了近 8 倍,河口呈现浓度梯度。丰水期,河水和河口区 Cr(P) 的均值分别为 $483 \mu\text{g/L}$ 和 $5.56 \mu\text{g/L}$ 。从 N 站至 25 站 Cr(P) 含量急降了 1643 倍,形成明显的浓度梯度。

枯水期,河水和河口区 Cr(P)/Cr(T) 的均值分别为 95.6% 和 77.8%; 丰水期,河水和河口区的 Cr(P)/Cr(T) 的均值分别为 99.7% 和 47.1%。由于 Cr(P)/Cr(T) 的比率很高,所以 Cr(P) 在河水中是最主要形态。在丰水期河水流至近河口时,由于河口物理、化学条件的变化,引起大量悬浮物聚沉,使大量 Cr(P) 转入沉积物中,所以使 Cr(P)/Cr(T)

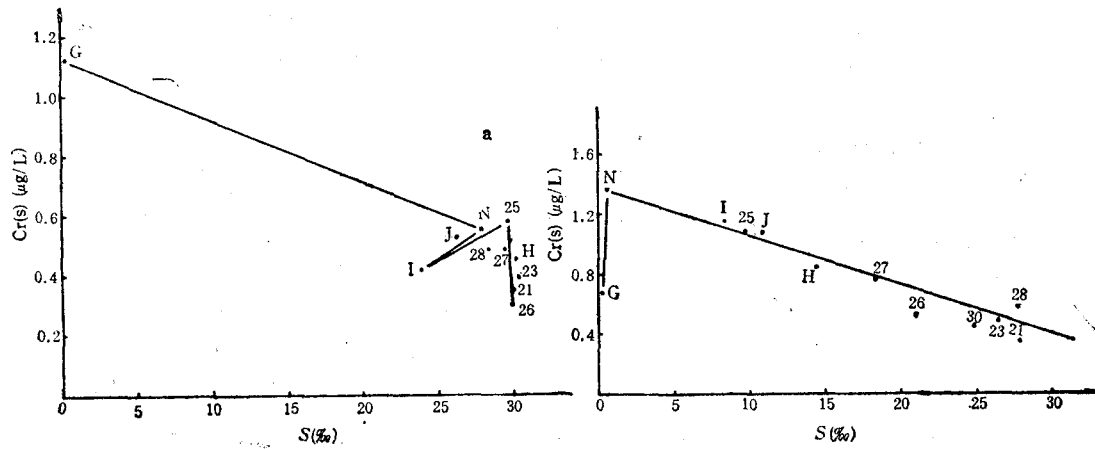


图 4 Cr(S) 与 S(‰) 相关

Fig. 4 Correlation of Cr(S) to S(‰)

a. 枯水期(1984.5); b. 丰水期(1984.8, 右图)。

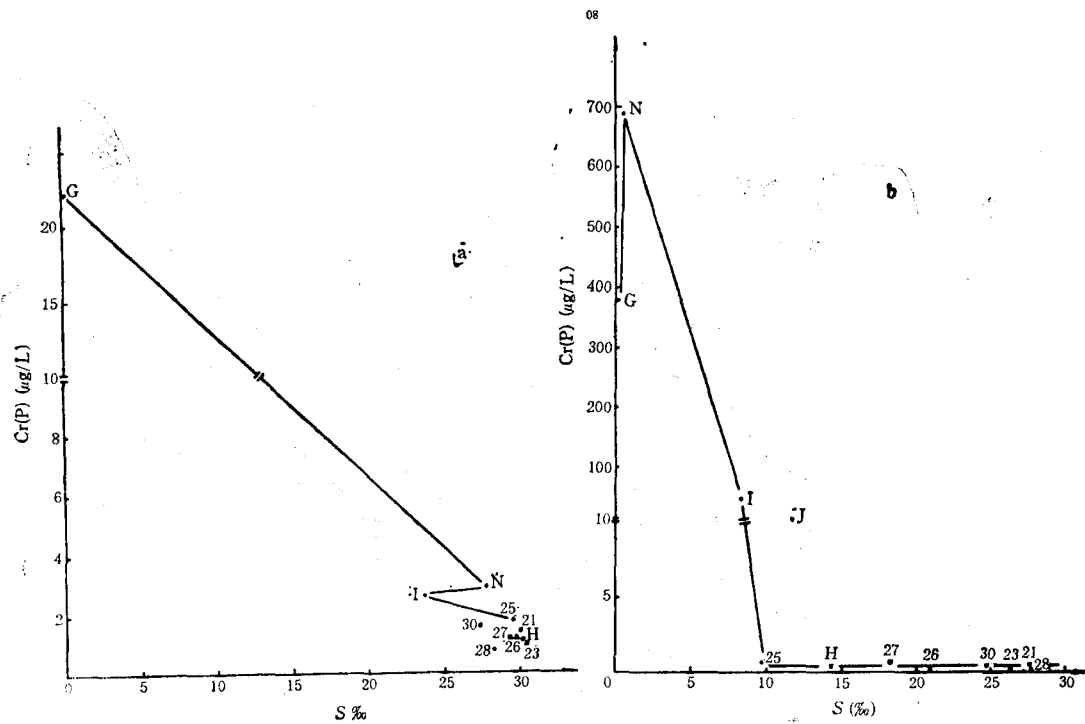


图 5 Cr(P) 与 S(‰) 相关图

Fig. 5 Correlation of Cr(P) to S(‰)

a. 枯水期(1984.5); b. 丰水期(1984.8)。

的比率低于 50% 以下。如 N 站至 25 站悬浮物含量从 11.2 g/L 降低到 6.3 μg/L, Cr(P) 含量也从 690 μg/L 急降至 0.42 μg/L, 而 Cr(P)/Cr(T) 也从 99.8% 降至 27.8%。从图 5 看出, 枯水期, G 站至 N 站 Cr(P) 有显著下降, 在 N 站至 I 站出现折点。

从图 5 看出,丰水期,在 N 站 $S(\text{‰})$ 为 0.4‰ 和 25 站 $S(\text{‰})$ 为 9.7‰ 时,均呈现明显的转折,表明是典型的河口转移过程。在河口条件剧变时, Cr(P) 发生絮凝作用,并向沉积物迁移。

2. 不同形态铬的迁移

根据河水中不同形态铬对 Cr(T) 的平均比率可得出, Cr(P) 是河水中铬存在的最主要形态, Cr(III) 次之,而 Cr(VI) 则为最次要形态。这种特征在丰水期比枯水期更为明显。

从河口区不同形态铬对总铬的平均比率得出,近河口区 Cr(P) 仍是水中铬存在的主要形态, Cr(III) 次之, Cr(VI) 则为次要形态。但在丰水期远离河口区, Cr(III)/Cr(T) 则超过 Cr(P)/Cr(T), 形成 Cr(III) 为主要形态。丰水期的 Cr(P)/Cr(T) 比枯水期明显降低;但 Cr(III)/Cr(T) 和 Cr(VI)/Cr(T) 则提高,尤以 Cr(VI)/Cr(T) 提高更为显著,而 Cr(III)/Cr(T) 则接近于或超过 Cr(P)/Cr(T)。这种现象与河水相反,说明在河口区不同形态铬发生了迁移,而且丰水期迁移现象更为明显。

从图 3—5 均可看出,铬被搬运到河口后,受河口物理、化学条件的影响(如 pH, pE, $S(\text{‰})$ 的变化),出现不同形态铬的转移,使铬从液相转为固相,再转入沉积相。从表 1 可见,枯水期在河口从 G 站到 N 站, Cr(VI) 从 0.14 $\mu\text{g/L}$ 降至检测限以下,而 Cr(P) 从 G 站的 22.3 $\mu\text{g/L}$ 降到 25 站的 1.80 $\mu\text{g/L}$,降低近 12 倍。从表 2 也可看出类似现象。这是 Cr(VI) 被富含有机物的海水(此站 COD 也很高,达 3.12 ppm)还原到 Cr(III),而后被悬浮物吸附形成 Cr(P),并快速沉降到底质的结果。

从 Cr(III) 和 COD 的回归分析得出:

$$\text{枯水期时: } \text{Cr(III)} = 0.246\text{COD} + 0.194 \quad (1)$$

$$n = 17, r = 0.964 \text{ (在 99\% 可信度时,临界值 } r = 0.606\text{)}。$$

$$\text{丰水期时: } \text{Cr(III)} = 0.0479\text{COD} + 0.494 \quad (2)$$

$$n = 15, r = 0.597 \text{ (在 95\% 可信度时,临界值 } r = 0.514\text{)}。$$

由方程式(1),(2)可知,枯水期和丰水期 Cr(III) 与 COD 均有较好的正相关关系。即 COD 高时, Cr(III) 也高,说明 Cr(VI) 被有机物还原为 Cr(III)。

从 Cr(III)/Cr(T) 与 COD 的回归分析得出:

$$\text{枯水期时: } \text{Cr(III)/Cr(T)} = 30.66 - 8.61\text{COD} \quad (3)$$

$$n = 16, r = -0.808。$$

$$\text{丰水期时: } \text{Cr(III)/Cr(T)} = 53.68 - 4.38\text{COD} \quad (4)$$

$$n = 15, r = -0.732。$$

方程式(3),(4)说明, Cr(III)/Cr(T) 与 COD 有较好地负相关关系。

Cr(P) 和 COD 的回归方程为:

$$\text{枯水期时: } \text{Cr(P)} = 10.42\text{COD} - 8.43 \quad (5)$$

$$n = 16, r = 0.978 \text{ (在 99\% 可信度时, } r = 0.623\text{)}。$$

$$\text{丰水期时: } \text{Cr(P)} = 46.41\text{COD} - 78.7 \quad (6)$$

$$n = 15, r = 0.976 \text{ (在 99\% 可信度时, } r = 0.641\text{)}。$$

从方程式(5),(6)可得出,在枯水期和丰水期, COD 和 Cr(P) 都有很好的正相关关

系。这就说明水中 COD 高时,大量有机物还原 Cr(VI) 为 Cr(III), 并被悬浮物吸附而形成 Cr(P), 从而使 Cr(P) 含量也相应增高。

从 Cr(P) 与 TSM 的回归分析也可进一步得到证实。

Cr(P) 与 TSM 的回归方程为:

$$\text{枯水期时:} \quad \text{Cr(P)} = 0.0148\text{TSM} + 2.15 \quad (7)$$

$$n = 16, r = 0.956。$$

$$\text{丰水期时:} \quad \text{Cr(P)} = 0.0653\text{TSM} + 4.8 \quad (8)$$

$$n = 15, r = 0.993。$$

从方程式(7),(8)得出, Cr(P) 与 TSM 有着极好的线性正相关关系。如丰水期 28 站 TSM 含量最低,仅为 0.8mg/L, Cr(P) 含量也最低,也仅为 0.13 $\mu\text{g/L}$; 而 N 站 TSM 含量达最高,为 11.2g/L, Cr(P) 则高达 690 $\mu\text{g/L}$ 。当 N 站至 25 站盐度增加时,在强电解质的作用和 pH 的影响下,引起 TSM 快速絮凝和沉降,所以 TSM 含量从 11.2 g/L 剧降到 6.3mg/L, 而 Cr(P) 含量也从 690 $\mu\text{g/L}$ 剧降至 0.42 $\mu\text{g/L}$ 。

Cr(III)/Cr(T) 与 Cr(P)/Cr(T) 的回归方程为:

$$\text{枯水期时:} \quad \text{Cr(III)/Cr(T)} = 99.49 - 0.992\text{Cr(P)/Cr(T)} \quad (9)$$

$$n = 16, r = -0.999。$$

$$\text{丰水期时:} \quad \text{Cr(III)/Cr(T)} = 81.11 - 0.800\text{Cr(P)/Cr(T)} \quad (10)$$

$$n = 15, r = -0.976。$$

(9), (10) 式表明, Cr(III)/Cr(T) 与 Cr(P)/Cr(T) 呈极好的负相关关系(图 6), 此规律与渤海湾是一致的^[2]。

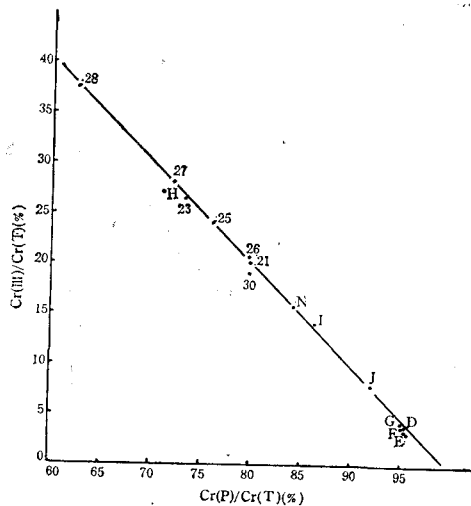


图 6 枯水期 Cr(III)/Cr(T) 与 Cr(P)/Cr(T) 的相关

Fig. 6 Correlation of Cr(III)/Cr(T) to Cr(P)/Cr(T) in the dry season

这种相关性进一步说明黄河排出大量的悬浮物对 Cr(III) 的吸附、络合作用,使黄河口的铬从液相转入固相,并以 Cr(P) 的形式再转入底质。

综上所述,黄河下游水以 Cr(P) 为最主要形态, Cr(VI) 为最次要形态。河口区除丰水期远离河口处形成以 Cr(III) 为主要形态外,均与河水中不同形态铬的分布特征相似。在近河口区存在着不同形态铬的转移。在河口理化条件发生剧变时, Cr(VI) 可被水中富含的有机物还原为 Cr(III), 且迅速被水中高浓度悬浮物所吸附、络合, 形成 Cr(P), 并絮凝沉降到底物中。

参 考 文 献

- [1] 黄华瑞、庞学忠, 1983. 渤海湾表层海水中铬的分布与迁移。海洋学报 5(2): 187—193.
- [2] 黄华瑞、庞学忠, 1985. 渤海湾海水中铬的形态。海洋学报 7(4): 442—452.
- [3] 黄华瑞、庞学忠, 1986. 长江及河口区海水中铬的形态。海洋科学集刊 27: 115—123.
- [4] Bruland, K. W., 1983. Trace element in sea water. In: Chem. Oceanogr. 2nd Ed. Vol. 8, Academic Press, pp. 157—215.
- [5] Burton, L. D. and P. S. Jiss, 1976. Estuarine Chemistry. Academic Press Inc. (London) Ltd. 229 pp.
- [6] Campbell, J. A. and P. A. Yeats, 1981. Dissolved chromium in the Northwest Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 53(3): 427—433.
- [7] Campbell, J. A. and P. A. Yeats, 1984. Dissolved chromium in the St. Lawrence Estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 19(5): 513—522.
- [8] Cranston, R. E., 1978. Dissolved chromium species in coastal water. Current Research, Part A. Geol. Surv. Can. Paper. 78-1A, 337—339.
- [9] Fukai, R., 1967. Valency state of chromium in sea water. *Nature* 213(5079): 901.
- [10] Grimand, D. and G. Michard, 1974. Concentration of chromium in two Pacific Ocean Profiles. *Mar. Chem.* 2(3): 229.
- [11] Nakayama, E., H. Tokoro, T. Kuwamoto and T. Eujinaga, 1981. Dissolved state of chromium in sea water. *Nature* 290(5809): 768.
- [12] Troup, B. N. and O. P. Bricker, 1975. Processes affecting the transport of materials from continents to oceans. In: Marine Chemistry in the Coastal Environment, American Chem. Soc., p. 133.
- [13] Wang, C. S., 1983. Trace metals in sea water. NATO Conference Series, Series IV: Marine Science Vol. 9, Plenum Press, N. Y. 920. pp.

CHROMIUM SPECIATION IN HUANGHE RIVER AND ITS ESTUARINE REGION*

Huang Huarui and Pang Xuezhong

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

ABSTRACT

At the start of the dry season, the average contents of total chromium, total dissolved chromium, trivalent chromium, hexavalent chromium, and particulate chromium in the lower reaches of the Huanghe River are 25.55, 1.04, 0.781, 0.169 and 24.43 $\mu\text{g/L}$, respectively, while those in its estuarine region are 2.39, 0.443, 0.438, 0.005 and 1.95 $\mu\text{g/L}$, respectively.

At the start of the wet season, the average contents of total chromium, total dissolved chromium, trivalent chromium, hexavalent chromium and particulate chromium in the former are 484, 1.23, 0.965, 0.268 and 483 $\mu\text{g/L}$, respectively, while those in the latter are 6.26, 0.703, 0.621, 0.082 and 5.56 $\mu\text{g/L}$, respectively.

Contents of different speciation chromium in the wet season are higher than in the dry season.

At the start of the dry season, the average ratio of particulate chromium, trivalent chromium, and hexavalent chromium to total chromium in river water of the Huanghe River are 95.61%, 3.80% and 0.59%, while those in sea water of estuarine area are 77.76%, 21.96% and 0.28%, respectively.

At the start of the wet season, the average ratio in river water are 99.74%, 0.20% and 0.06%, respectively, while those in sea water are 47.09%, 45.89% and 7.02%, respectively.

Particulate chromium is the principal speciation in the river water, trivalent chromium comes next, the last is hexavalent chromium. The speciation is similar in the adjacent estuary and river water, but trivalent chromium in far off estuarine area is the predominant species in wet season, and hexavalent chromium is of secondary speciation.

When violent physical and chemical changes occur in the Huanghe estuary, large amount of organic matter in water may reduce hexavalent chromium to trivalent chromium, which is then readily adsorbed or complexed by suspended matter, and forms particulate chromium, which coagulates and settles in the sediments, completing the transference processes of particulate chromium to the estuarine sediment.

* Contribution No. 1274 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.