

长江口海域主要溶解物质的运移*

王正方 阮小正 姚龙奎
(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州)

提 要

长江主要溶解物质平均浓度 (ppm) 为: SiO_2 6.2; Ca 35.0; Mg 5.5; Na 9.0; K 2.2; Cl 20; SO_4 13.5; HCO_3 127。在本研究区, 主要溶解元素受物理混合控制, 与盐度呈线性相关, 说明是保守行为。文中还估算了长江主要溶解物质的通量。

河口不停地向海洋输送溶解和固体物质, 研究河流物质的通量, 对了解海洋中元素的平衡及地球化学过程有重要作用。Garrels 等^[3] 估算由陆地进入海洋的总物质近 $250 \times 10^{14} \text{g/a}$, 其中由河流经过河口迁移的达 $210 \times 10^{14} \text{g/a}$ 。由此可见, 溶解态和固态风蚀产物的 85% 在进入沿岸水之前经过河口区, 而河流迁移物 $170 \times 10^{14} \text{g/a}$ 以固态到达河口, $40 \times 10^{14} \text{g/a}$ 为溶解物质。

河口因复杂的流系改变了天然风蚀产物的分布与向海洋的迁移。但是, 河水中主要元素含量要比大洋水小许多倍(表 2)。而 SiO_2 在海水中的浓度低于河水。海水和河水中 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- 和 SiO_2 含量的总和约占总溶解物质的 99%^[6] 以上。

本文系根据 1980 年 6 月和 1981 年 8 月长江口调查所获得的水样(水样在现场立即经 $0.45 \mu\text{m}$ Millipore 膜过滤), 进行化学分析, 整理而成。其中, 用 EDTA 容量法分别测定 Ca^{2+} , Mg^{2+} ; 用标准盐酸滴定 HCO_3^- , 用铬酸钾指示剂银盐容量法测 Cl^- ; 用容量法测 SO_4^{2-} , 用火焰光度法测 Na^+ , K^+ 。

一、主要溶解元素的含量、分布

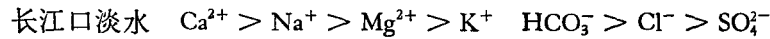
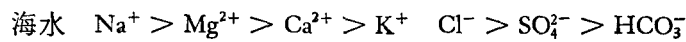
长江口海域 ($121^\circ 51' - 123^\circ 00' \text{E}$, $30^\circ 55' - 31^\circ 45' \text{N}$) 由西向东、从低氯度淡水逐渐变成高氯度的咸水(见图 1)。图 1 描绘了长江口海域表层水体氯度的分布, 北面的氯度值高于南面, 成舌状。在 $122^\circ 30' \text{E}$ 附近, 等值线密集, 混合激烈。

表 1 列出了长江口海域主要元素的含量分布, 由西向东, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- 和 Cl^- 明显增加。这是由于低盐淡水同高盐海水混合的结果, 而可溶 SiO_2 恰相反, 浓度由高到低。从表中数据也能看到, 长江口海域北侧主要元素的含量比南侧高。而位于中间的一些测站, 如 E8101, E8102, E8103 和 E8109 主要元素浓度较低 (SiO_2 含量高), E8105 和 E8113 测站的主要元素浓度低于同纬度相邻站位的值 (SiO_2

* 浙江省地质中心实验室协助分析了部分常量元素样品, 谨此致谢。
收稿日期: 1983 年 2 月 18 日。

相反),这是由于低溶度的长江淡水入海后向两侧扩展之故。

根据表 2 显示的长江口淡水 ($Cl\% = 0.02$)、世界河水和海水主要元素平均浓度,河水溶解成分仅为海水溶解成分浓度的 0.3%,长江入海口处水溶解成分是水海的 0.6%。而海水与长江水主要成分的数量关系如下:



由此可以看出海水中主要成分与长江水的区别。

表 3 列出了世界主要几条大河的主要元素的含量,从中清楚地看到,亚马逊河与刚果河,相应的 SiO_2 含量比较高,而其它成分都较低。亚马逊河和刚果河的总矿化量 ($\Sigma_m = Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+ + Cl^- + SO_4^{2-} + HCO_3^- + SiO_2$) 分别为 52.2 和 33.3,与长江

表 1 长江口海域主要溶解物质的分布 (1981)

方 向		西 → 东				
项目	测 站	E8101	E8102	E8103	E8109	E8110
	浓度 (ppm)					
Ca^{2+}		34.8	40.3	51.3	91.6	231.7
Mg^{2+}		5.0	18.9	61.7	193.4	705.2
K^+		2.2	7.2	22.0	63.2	262.0
Na^+		6.9	128.0	416.0	1244.0	5480.0
SO_4^{2-}		13.0	31.0	129.0	406.0	1445.0
HCO_3^-		125.9	128.9	125.9	119.2	1353.0
Cl^-		20.0	240.0	850.0	2,810	10,260
SiO_2		6.2	6.2	6.1	5.8	4.5

项目	测 站	E8104	E8105	E8106	E8112	E8113	E8114
	浓度 (ppm)						
Ca^{2+}		277.5	285.7	305.9	187.7	172.2	214.3
Mg^{2+}		851.4	840.8	959.2	555.7	497.4	616.8
K^+		322.0	322.0	360.0	202.0	182.0	202.0
Na^+		6660.0	6620.0	7600.0	4000.0	3780.0	4680.0
SO_4^{2-}		1743.0	1730.0	1963.0	1134.0	1017.0	1273.0
HCO_3^-		141.8	135.3	141.8	115.9	128.9	138.5
Cl^-		12,370	12,310	13,890	806.0	7,220	9030
SiO_2		4.1	4.1	3.9	4.9	5.0	4.7

相差较大。密西西比河与长江的矿化量(不包括有机物质、微量元素及放射性元素)比较接近,分别是 216.05ppm 和 216.6ppm。这可能由于密西西比河发源于落基山脉,水源主要靠雨水,而长江水的来源除个别地区外(如金沙江上游,因高原积雪和河水在冬季冰冻,每年三月春暖,有不大的桃汛发生),基本上也是受降雨的影响。一年中径流的变化完全与

表 2 长江口淡水、世界河水和海水主要溶解物质 (1981)

组 分	长江口淡水		世界河水平均值 ¹⁾		海水 ²⁾ (27‰)	
	ppm	mM/l	ppm	mM/l	ppm	mM/l
Cl ⁻	20.0	0.563	7.8	0.220	19,000	535.2
Na ⁺	9.1	0.396	6.8	0.274	10,500	456.5
Mg ²⁺	5.6	0.223	4.1	0.171	1,300	54.2
SO ₄ ²⁻	13.3	0.138	11.2	0.117	2,650	27.6
K ⁺	2.2	0.056	2.3	0.059	380	10.0
Ca ²⁺	34.5	0.860	15.0	0.375	400	9.7
HCO ₃ ⁻	125.7	2.060	58.4	0.958	140	2.3
SiO ₂	6.2	0.103	13.1	0.218	3.49	0.058

1) Livingstone^[9] (1963)2) Goldberg^[4] (1957)

表 3 长江与世界几条大河的主要溶解物质比较 (1981)

项 目 浓度 (ppm)	SiO ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Σ _m
亚马逊河*	11.2	6.5	1.0	3.1	1.0	3.9	3.0	22.5	52.2
刚果河*	9.8	2.4	1.3	1.7	1.1	2.85	2.95	11.2	33.3
长 江	6.2	34.5	5.6	9.1	2.2	20	13.3	125.7	216.6
密西西比河*	7.6	34	8.9	11.0	2.8	10.3	25.5	116	216.1

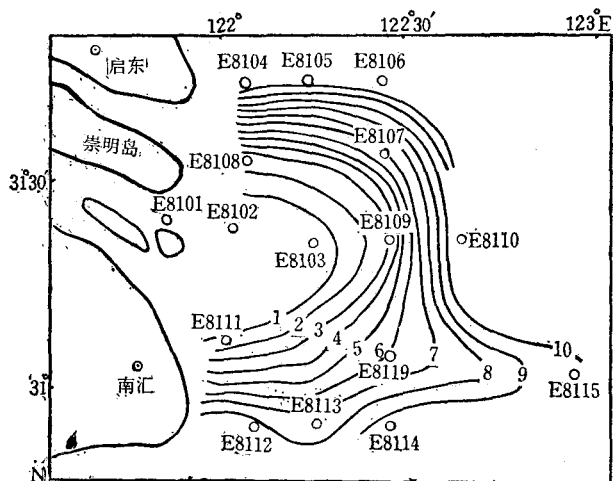
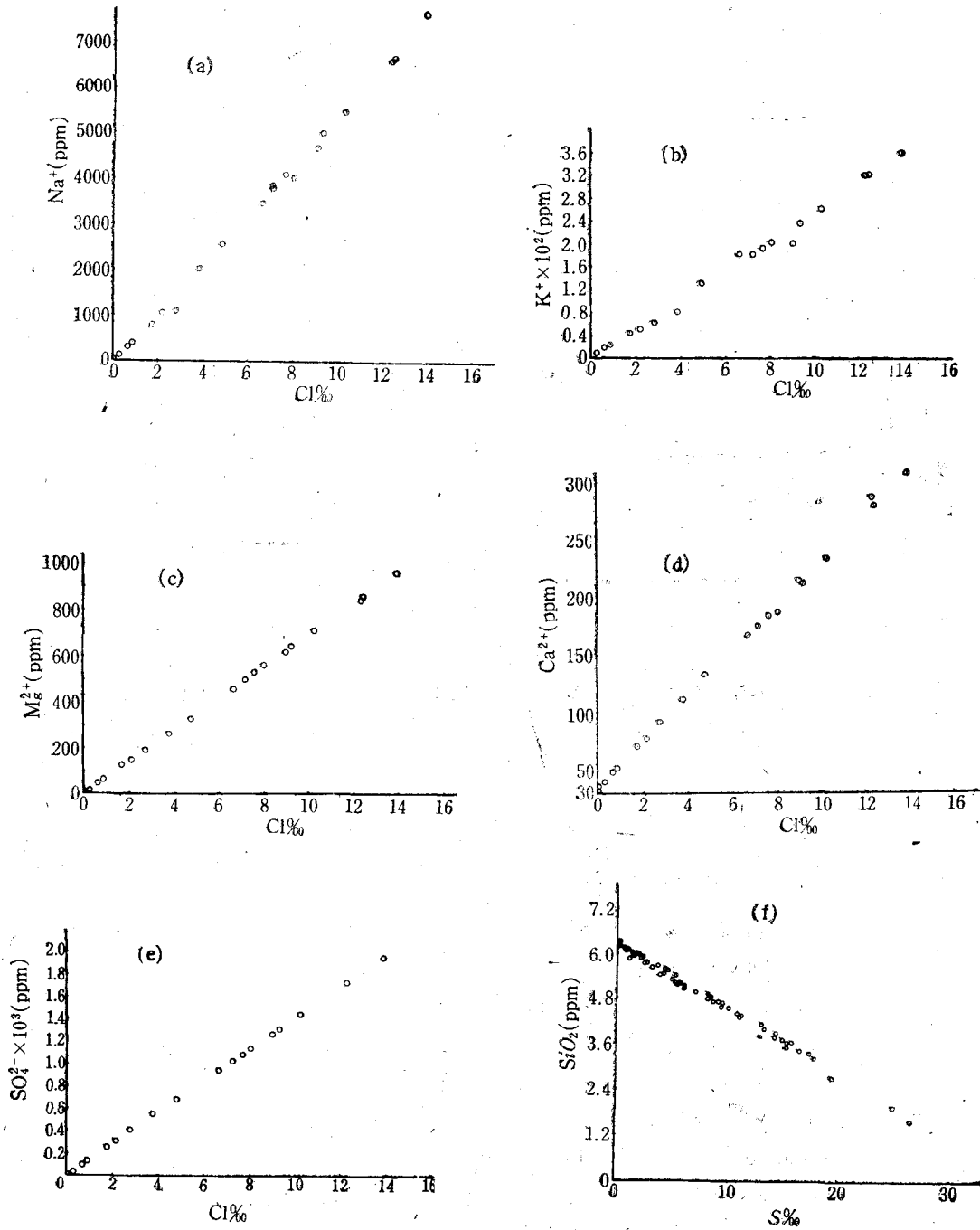
* 取自 Parmichel meyebeck (1979)^[10]

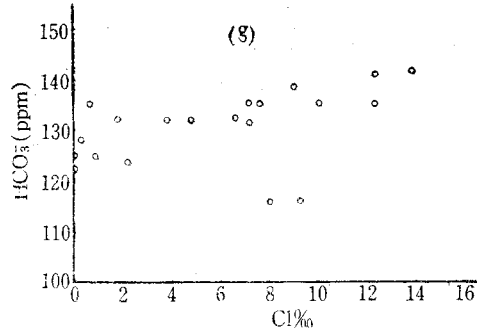
图 1 长江口海域表层 Cl% 分布 (1981)

降雨的情况相一致。本文测得的总矿化量数值同 1958 年的结果^[1] 相吻合,说明长江主要溶解物质含量比较稳定。

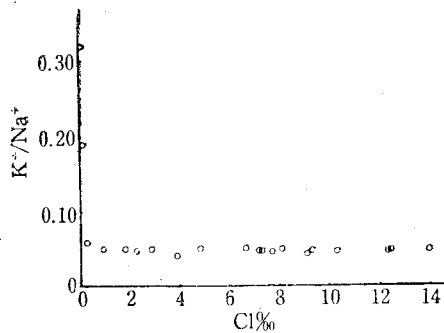
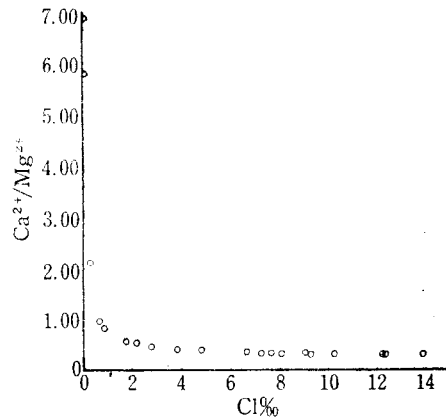
长江水体中含有较高的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 这是由于长江流经的区域, 雨水先进入土壤, 而后又重新汇集于河水中。当其尚处于地下时, 发生了一系列复杂的反应。由细菌破坏有机物质而来的 CO_2 进入水中, 生成 H_2CO_3 , 将一部分 CaCO_3 溶解, 从而使水体中含



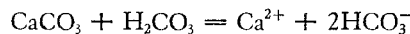
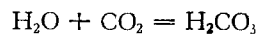
a. Na^+ - $\text{Cl}\%$ b. K^+ - $\text{Cl}\%$ c. Mg^{2+} - $\text{Cl}\%$ d. Ca^{2+} - $\text{Cl}\%$ e. SO_4^{2-} - $\text{Cl}\%$ f. SiO_2 - $\text{S}\%$



续图 2 长江口海域主要溶解物质同 Cl% 的关系 (1981)

g. HCO_3^- -Cl%图 3 长江口海域 K^+/Na^+ 比值同 Cl% 关系 (1981)图 4 长江口海域 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比值同 Cl% 关系 (1981)

有较多的 HCO_3^- , 反应式如下:



岩石中常见的硅酸盐矿物,几乎都因水中含有碳酸而进行水解,部分被溶解。如正长石受碳酸作用,按下列反应进行:

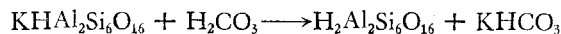
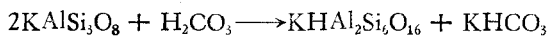


图 3, 4 分别为 K^+/Na^+ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 浓度比值同 Cl% 之关系。图中所示, 长江口海域, 氯度在 0.02‰ 时, K^+/Na^+ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 之比值分别为 0.32 和 6.16, 而世界河水平均组分的比值分别为 0.36 和 3.6; 在氯度 0.02‰—1.0‰ 之间时, K^+/Na^+ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比值从 0.32 和 6.16 迅速下降到 0.05 和 0.75。氯度在 1.0—2.0‰ 之间时, $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 之比值下降到 0.33, 在 Cl% > 2 时 K^+/Na^+ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 分别为 0.05 和 0.33。而世界河

水平均组分的比值分别是 0.36 和 3.6, 海水分别是 0.036 和 0.30。本海区水体 K^+/Na^+ 和 Ca^{2+}/Mg^{2+} 之比值分别高于世界河水与海水平均值。在氯度 0.02‰—2‰ 范围里, K^+/Na^+ 和 Ca^{2+}/Mg^{2+} 之比值的显著变化, 说明在河口的河、海水混合初期, 海水成分就占优势。

二、主要元素的行为

河口区元素保守与非保守行为的研究, 广泛采用理论稀释线法, 此法原理已由 Liss^[8] 论述。保守指数可选用盐度。Hosokawa^[9] 已经研究海水主要离子的保守行为, 发现 SO_4^{2-} , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 在 Chikagogawa 河口是保守的。Warner^[11] 发现在 Potomac 河口, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 也是保守的。Burton^[2] 指出, 河水与海水混合开始时海盐就占优势, 使用盐度作保守因子不如氯度。本文取氯度作为保守因子, 对长江口海域 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , SiO_2 和 HCO_3^- 等物质进行讨论。

图 2a—e 显示了 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 同 $Cl‰$ 的相互关系, 为正相关, 即随长江水体的输出同海水的混合, 河口水的主要离子随着氯度的增加而相应的浓度上升。 SiO_2 同 $S‰$ 的关系却相反 (图 2f), 是负相关。这表明这些物质在河口区主要是物理混合过程, 而同生物、化学以及解吸等迁移皆不明显。图 2g 显示了 HCO_3^- 同 $Cl‰$ 的关系, 也有一定的关系。从图中可见, $Cl‰$ 最低处, HCO_3^- 浓度在 120—130ppm 之间, $Cl‰$ 值在 14 附近, HCO_3^- 浓度在 140ppm。 HCO_3^- 在本测区呈现不规则的跳动上升。这是由于一方面长江水 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 含量高。一般来说, 河水中 HCO_3^- 含量 50—70 ppm^[7] 时最稳定, 当它的含量增加时, 可能由于有机物的分解产生 CO_2 不断被水体吸收, 但是建立吸收-水化平衡相当缓慢。另一方面, HCO_3^- 与 CO_2 之间存在着一定的数量关系, 它随碳酸的含量而改变。 HCO_3^- 同碳酸的平衡中, 有如下两个关系式: $K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3]$, $K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$ 。它们随温度、盐度、压力改变而变化。

从图 2a—g, 氯度接近零的端点, 可以看出 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 比其他成分高。在河水中, 钙离子在 30ppm 以上, 其他离子皆较低。氯度在 14‰ 处, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度分别在 300ppm 和 140ppm 左右, 而 Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} 和 K^+ 分别从 9, 13.3, 5.6, 2.2 ppm 上升到 10000, 2650, 1300 和 380ppm。对这些数据进行分析, 可以看出, 长江水是重碳酸钙型而海水是 NaCl 型, 在本海区进行混合, 从重碳酸钙型的体系过渡到 NaCl 型的体系。在过渡期间, 除 HCO_3^- 外, 皆为保守行为。

根据所获得的资料, 经简单的数学处理, 分别得到如下关系式:

$$\begin{array}{ll}
 Na^+ = -1.6 + 540Cl & Cl‰ \leq 1 \quad r_{Na^+-Cl} = 0.998 \quad (n = 6) \\
 Na^+ = -64.8 + 539.5Cl & Cl‰ > 1 \quad r_{Na^+-Cl} = 0.999 \quad (n = 16) \\
 K^+ = 1.53 + 25.7Cl & r_{K^+-Cl} = 0.997 \quad (n = 22) \\
 Ca^{2+} = 34.8 + 19.6Cl & r_{Ca^{2+}-Cl} = 0.999 \quad (n = 22) \\
 Mg^{2+} = 2.75 + 68.5Cl & r_{Mg^{2+}-Cl} = 0.999 \quad (n = 204) \\
 SiO_2 = 6.24 - 0.19S & r_{SiO_2-S} = 0.99 \quad (n = 204) \\
 HCO_3^- = 126.5 + 0.69Cl & r_{HCO_3^--Cl} = 0.44 \quad (n = 22) \\
 SO_4^{2-} = 9.43 + 140.1Cl & r_{SO_4^{2-}-Cl} = 0.999 \quad (n = 22)
 \end{array}$$

从相关系数看,除 $r_{\text{HCO}_3^- - \text{Cl}} = 0.44$ 外,都在 0.99 以上,说明长江口海域主要溶解成分分别同 $\text{Cl}\%$ 和 $\text{S}\%$ 的关系,证实了它们的保守行为。

表 4 长江与世界几条大河主要溶解物质输出通量 (1981)

项 目 通量 t/a	径流量 Q (m^3/s)	SiO_2 ($\times 10^6$)	Ca^{2+} ($\times 10^6$)	Mg^{2+} ($\times 10^6$)	Na^+ ($\times 10^6$)	K^+ ($\times 10^6$)	Cl^- ($\times 10^6$)	SO_4^{2-} ($\times 10^6$)	HCO_3^- ($\times 10^6$)
刚果河*	18,391	12	2.95	1.6	2.1	1.4	3.5	3.6	13.8
密西西比河*	39,000	4.4	19.7	5.2	6.4	1.6	6.0	14.7	67.3
亚马逊河*	175,000	61.9	35.9	5.5	17.1	5.5	21.6	16.6	124.4
长 江	30,200	5.7	31.9	5.2	8.4	2.0	18.5	12.3	116.4

* 取自 Permichef meybeck (1979)^[10]

三、主要溶解物质的输出通量

通常人们比较注意径流颗粒物质向海洋输送的问题,但目前越来越重视对溶解态化学成分的研究。长江径流溶解了岩石风化衍生物及其它的可溶物质(如土壤等),有陆源物体机械风蚀的悬浮物质和生物起源的颗粒有机质。有些溶解元素能在河口沉积或吸附在沉积物上,从而降低入海物质的输送量。

根据径流量和溶解物质的平均浓度可以对溶解物质的入海通量进行推算,结果见表 4。

四、结 语

1. 在 E8101 站的西侧,长江水主要溶解物质含量是: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+, \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。这种类型属重碳酸钙型。在 E8101 和 E8103 之间 $\text{Cl}\%$ 小于 1 的区域,主要溶解物质含量是过渡型。

在河海水混合初期,由于海盐的含量增高,使河水组分激烈变化,到 $\text{Cl}\% \geq 0.85$ 处为 NaCl 型。即: $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+, \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ 。在海水中,作为金属阳离子存在的主要是 Na^+ 和 Mg^{2+} 离子,其次是 Ca^{2+} 和 K^+ 离子。这些离子和 $\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ 等阴离子合起来约占海水中溶解盐类的 99.3%。

2. 在本测区, $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ 主要受物理混合控制,随 $\text{Cl}\%$ 值增加而线型增加,存在着正相关。 SiO_2 为负相关。 HCO_3^- 随 $\text{Cl}\%$ 呈不规则跳动上升。

3. 长江径流主要溶解物质的输出通量为:

$$\begin{aligned} \text{Na}^+ &: 8.4 \times 10^6 \text{t/a} & \text{K}^+ &: 2.0 \times 10^6 \text{t/a} \\ \text{Ca}^{2+} &: 31.9 \times 10^6 \text{t/a} & \text{Mg}^{2+} &: 5.2 \times 10^6 \text{t/a} \\ \text{SO}_4^{2-} &: 12.3 \times 10^6 \text{t/a} & \text{SO}_4^{2-} &: 12.3 \times 10^6 \text{t/a} \\ \text{HCO}_3^- &: 116.4 \times 10^6 \text{t/a} & \text{Cl}^- &: 18.5 \times 10^6 \text{t/a} \\ \text{SiO}_2 &: 5.7 \times 10^6 \text{t/a}. \end{aligned}$$

总溶解物质: $200.4 \times 10^6 \text{t/a}$ 。

参 考 文 献

- [1] 乐嘉祥、王德春, 1963. 中国河流水化学特征. 地理学报 29(1): 1—13.
- [2] Burton, J. D., 1976. Conservative and nonconservative behavior of dissolved constituents during estuarine mixing. *In* Estuarine Chemistry (J. D. Burton and P. S. Liss, eds) Academic Press, New York, PP. 93—130.
- [3] Garrels, R. M. and F. T. Mackenzie, 1971. Evolution of Sedimentary Rocks. W. W. Norton New York, P. 397.
- [4] Goldberg, E. D., 1957. Biogeochemistry of trace metals, *Geol. Soc. America Mem.* 67: 345—358.
- [5] Hosokawa, I., F. Ohshima and N. Kondo, 1970. On the concentration of the dissolved chemical elements in the Estuary water of the Chikuyogawa River, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 26(1): 1—5.
- [6] James, I. D., 1977. Sea Water Cycles of the Major Elements. Dowden, Hutchinsonson and Ross, Inc. Stroudsburg Pennsylvania, PP. 97—113.
- [7] Kobayashi, J., 1960. A chemical study of the average quality and characteristics of river waters of Japan Ber. *Ohara Inst. Landwirt. Biol.* 11(3): 313—357.
- [8] Liss, P. S., 1976. Conservative and non-conservative behavior of dissolved constituents during estuarine mixing. *In* Estuarine Chemistry, J. D. Burton, P. S. Liss ed., Academic Press, London, P. 229.
- [9] Livingstone, D. A., 1963. Chemical composition of rivers and lakes, *In* Eleischer Michael, ed. Data of Geochemistry. U. S. Geol. Survey Prof. Paper 440. Chap. G. P. GL*G64.
- [10] Parmichel Meybeck, 1979. Concentrations des eaux fluviales en elements majeurs et apports en slution aux oceans. *Revue de Geologie Dynamique et de Geographic. Physique.* 21(3): 215—246.
- [11] Warner, T. B., 1972. Mixing model prediction of fluoride distribution in Chesapeake Bay *J. Geophys. Res.* 77: 2728.

THE TRANSPORT OF MAJOR DISSOLVED MATTER IN CHANGJIANG ESTUARY

Wang Zhengfang Yuan Xiaozheng and Yao Longkui

(The Second Institute of Oceanography, the National Bureau of Oceanography, Hangzhou)

ABSTRACT

The average concentrations (ppm) of major dissolved matter in Changjiang River are: SiO₂ 6.2, Ca 35.0, Mg 5.5, Na 9.0, K 2.2, Cl 20, SO₄ 13.5, HCO₃ 127, among them the most concentrated species are Ca and HCO₃.

In the area studied, major dissolved elements are controlled by the physical mixing because they are linearly related with Cl‰, which also indicates a behavior of conservation. The correlations are:

$$\text{Na} = -1.6 + 540\text{Cl} \quad \text{Cl}\text{‰} \leq 1$$

$$\text{Na} = -64.8 + 539.5\text{Cl} \quad \text{Cl}\text{‰} > 1$$

$$\text{K} = 1.53 + 23.7\text{Cl}$$

$$\text{Ca} = 34.8 + 19.6\text{Cl}$$

$$\text{Mg} = 2.75 + 68.5\text{Cl}$$

$$\text{SO}_4 = 9.43 + 140.1\text{Cl}$$

$$\text{HCO}_3 = 126.5 + 0.69\text{Cl}$$

$$\text{SiO}_2 = 6.24 - 0.17\text{S}$$

The fluxes of the major dissolved matter in the Changjiang Estuary was also estimated as follow:

Na $8.4 \times 10^6 \text{ t/a}$, K $2.0 \times 10^6 \text{ t/a}$, Ca $31.9 \times 10^6 \text{ t/a}$, SO_4 $12.3 \times 10^6 \text{ t/a}$, Mg $5.2 \times 10^6 \text{ t/a}$, HCO_3 $116.4 \times 10^6 \text{ t/a}$, SiO_2 $5.7 \times 10^6 \text{ t/a}$, Cl $18.5 \times 10^6 \text{ t/a}$.