

## 河口区元素的平衡 (III) ——黄河口镉的行为研究\*

王永辰 孙秉一

(青岛海洋大学化学系, 266003)

**提要** 利用一维简单模式讨论了黄河口水体中 Cd 的含量与氯度间的关系。结果表明, 选用已有的某些常数, 计算值与实测值<sup>[1]</sup>间比较吻合, 说明本模式是可用的; 在利用 Cd 与 Cl (或 S) 关系确定河流有效通量<sup>[2]</sup>, 不仅要考虑某些物理化学参数, 还应注意水文参数的影响。

**关键词** 镉 黄河口 河口元素平衡

河口区 Cd 在水体和悬浮物中的形式和行为, 不仅与生物的可利用性和环境质量有关, 而且与研究海洋中元素的平衡等重大理论问题有直接关系, 但至今尚难以得出较准确的结论。

关于 Cd 在水体中的形式以及在水体与间隙水中的运移等有关问题曾有过较详细的评述<sup>[7]</sup>。而在河口区水体的调查和模拟研究中, 所得结论则相互矛盾。例如, Ven der Weijden 等<sup>[5,6,9,15]</sup>发现河口的混合水中, Cd 有从颗粒物上解吸的现象。在河口混合水中, Cd 从悬浮物解吸现象多数与 Cd 和 Cl 形成络合物有关, 但也还有其它影响因素。与此相反, Sholkovitz 等<sup>[4,8,12,13]</sup>的实验则认为 Cd 在河口混合水中有移出的现象。这种相反的结论, 可能是实验方法的不同和误差的原因, 也可能是水体本身的成分差异 (如 Fe, 有机质等) 造成的。

上述调查和模拟实验均是从化学角度进行讨论的, 河流的有效通量也多由 Cd 与 Cl (或 S) 的关系来确定, 而往往忽略了水动力学的影响。例如黄河口丰、枯水期氯度在 3—17 范围内, 悬浮物含量差别不大, 两端 Cd 的浓度也相近, 但两个水期 Cd 与 Cl 关系线却相差很大<sup>[6]</sup>, 其原因可能是与混合区的水动力因素有关。为此, 本文运用一个简单数学模式<sup>[14]</sup>, 讨论黄河口混合水中动力因素对 Cd 与 Cl 关系线的影响, 以说明其重要性。

### 一、模 式

作者曾使用简单的一维模式讨论了元素在河口区的通量和行为<sup>[14]</sup>。在原有的假设条件下, 对非保守元素在河口区水体中浓度 (C) 的分布, 可近似用下式表示:

$$K_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x} + R = 0 \quad (1)$$

\* 自选课题。

接受日期: 1991年10月15日。

式中,  $K_x$  为  $x$  方向涡动扩散系数;  $V_x$  表示在  $x$  方向上的流速;  $R$  为非保守元素在混合过程中的变化项, 对于保守元素,  $R = 0$ 。

假如在河水与海水混合过程中, 镉在悬浮物与水体中的吸附和解吸未达到平衡, 则(1)式中  $R$  值可近似表示为:

$$R = -K_i(C - \theta P/K_d) \quad (2)$$

式中,  $K_i$  为速率常数 ( $S^{-1}$ );  $\theta$  为每 kg 海水中含悬浮物的克数;  $P$  为悬浮物中 Cd 的含量 (mol/kg);  $K_d$  为 Cd 在悬浮物和水体间的分配系数 ( $dm^3/kg$ )。

设  $F = \theta P/K_d$ , 并假定  $F$  为常数。将(2)式代入(1)式, 可得其解为:

$$C = F + C_1 e^{(A+B)x} + C_2 e^{(A-B)x} \quad (3)$$

式中,  $A = \frac{1}{2} V_x/K_x$ ;  $B = \sqrt{A^2 + K_i/K_x}$ ;  $C_1, C_2$  为积分常数。

设边界条件:  $x = 0, C = C_0$ ;  $x = x_m, C = C_m$ 。求得积分常数  $C_1$  和  $C_2$  分别为:

$$C_1 = \frac{F(e^{(A-B)x_m} - 1) - C_0 e^{(A-B)x_m} + C_m}{e^{(A+B)x_m} - e^{(A-B)x_m}} \quad (4)$$

$$C_2 = \frac{F(1 - e^{(A+B)x_m}) + C_0 e^{(A+B)x_m} - C_m}{e^{(A+B)x_m} - e^{(A-B)x_m}} \quad (5)$$

对于保守参数氯度值, 在河口区的分布亦可用(1)式近似表示, 而  $R = 0$ 。采用边界条件  $x = 0$  时  $Cl = 0$ ;  $x = x_m$  时  $Cl = Cl_m$ ; 则可得<sup>[4]</sup>:

$$Cl = \frac{Cl_m}{e^{2Ax_m} - 1} (e^{2Ax} - 1) \quad (6)$$

合并(3), (6)式, 可得到河口水体中 Cd 的浓度与氯度间的关系式为:

$$C = F + C_1 e^{\frac{1}{2}(1+\frac{B}{A}) \ln(\frac{e^{2Ax_m}-1}{Cl_m} \cdot Cl+1)} + C_2 e^{\frac{1}{2}(1-\frac{B}{A}) \ln(\frac{e^{2Ax_m}-1}{Cl_m} \cdot Cl+1)} \quad (7)$$

根据(7)式, 可用于讨论河口区 Cd 与氯度间的关系。以黄河口为例, 按枯水期和丰水期, 对(7)式中某些项取值如下。

### 1. $\theta$ 值

为河口区水体中悬浮物的含量, 通常与  $Cl$  间具有指数关系。根据 Elbaz-Poulichet 等<sup>[6]</sup>的观测, 可近似表示为:

$$\text{枯水期 } \theta = 0.19709 \cdot Cl^{-0.60353}$$

$$\text{丰水期 } \theta = 0.43067 \cdot Cl^{-0.40291}$$

### 2. $P$ 值

为悬浮物中 Cd 的含量。Martin 等<sup>[11]</sup>曾估计世界河流悬浮物中 Cd 的平均含量以重量计为  $1 \times 10^{-6}$ 。Li, Y. H. 等<sup>[10]</sup>曾测定了黄河悬浮物和黄土中元素的含量 (但没有 Cd 的数据), 并与 Bowen<sup>[3]</sup> 所给出的土壤平均值进行了比较, 发现黄土与土壤值比较接近。因黄河中悬浮物主要是黄土, 可采用 Bowen<sup>[3]</sup> 的土壤中 Cd 的平均值  $0.35 \times 10^{-6}$  代表黄河悬浮物中 Cd 的含量。由于其中部分 Cd 是存在于晶格中的, 可与海水交换的 Cd 含量仅占约 1/3, 所以在此取  $1 \mu\text{mol/kg}$ 。

### 3. $K_d$ 值

Li, Y. H. 等<sup>[9]</sup>曾测定了河口悬浮物与水体中 Cd 的  $K_d$  值, 结果为  $1.7 \pm 0.1 \times 10^4$  ( $S = 0.1$ )和  $3.7 \pm 0.2 \times 10^3$  ( $S = 29, \text{cm}^3/\text{g}$ )。假定  $K_d$  与氯度间存在对数关系, 则  $K_d$  为:

$$K_d = 17083/1.1^{\text{Cl}}$$

### 4. $C_0, C_m$ 及 $\text{Cl}_m$ 值

根据 Elbaz-Poulichet 等<sup>[6]</sup>的观测, 枯、丰水期的  $C_0$  值均取  $0.03 \text{nmol/kg}$ ; 枯水期  $C_m$  值为  $0.45 \text{nmol/kg}$ , 丰水期为  $0.50 \text{nmol/kg}$ ,  $\text{Cl}_m = 17$ 。

### 5. $x_m$ 值

根据吕小乔等<sup>[1]</sup>和作者在黄河口调查结果<sup>[2]</sup>, 当  $\text{Cl} = 17$  时, 丰水期  $x_m$  约为  $3 \times 10^4 \text{m}$ , 枯水期约为  $1 \times 10^4 \text{m}$ 。

虽然上述取值似较粗糙, 但对于河口区重金属观测, 由于采样时间、样品处理和沾污问题, 以及样品分析等都存在一定误差, 相同氯度水样的观测值, 有时变动较大<sup>[5,6]</sup>, 因此上述取值可以近似用于讨论黄河口 Cd 的分布和变动情况。

## 二、结果与讨论

根据公式(7), 代入上述各项取值, 取不同  $K_s, K_x$  和  $V_x$ , 计算的一些结果绘制于图 1—图 3 中。从图中可以看出, 不同的  $K_s, K_x$  或  $V_x$  值, 所得 Cd 的分布情况不同。当存在解吸时, 主要发生在近河口的低氯度区, 因为此处悬浮物含量高, 解吸作用较明显。在中、高氯度区, 由于悬浮物含量较低, 对水体中 Cd 的影响减弱, 在此范围内, Cd 通常是移出, 但  $K_s, K_x$  和  $V_x$  取值不同, Cd 的移出量不同, 主要转移区位置亦不相同。在一定条件下, Cd 的行为又表现为接近保守 (如图 1a 中  $K_s = 10^{-5}/\text{s}$ , 图 3 中  $K_s = 10^{-6}/\text{s}$ )。对于高氯度区, Cd 与 Cl 之间近似为线性关系, 其线性关系范围随着  $K_s, K_x$  和  $V_x$  的改变而有所不同。

1. 公式 (7) 表明, 当  $(V_x/K_x)^2 \gg 4K_s/K_x$  时,  $V_x^2 \gg 4K_s K_x$ , 则 A 与 B 近似相等,

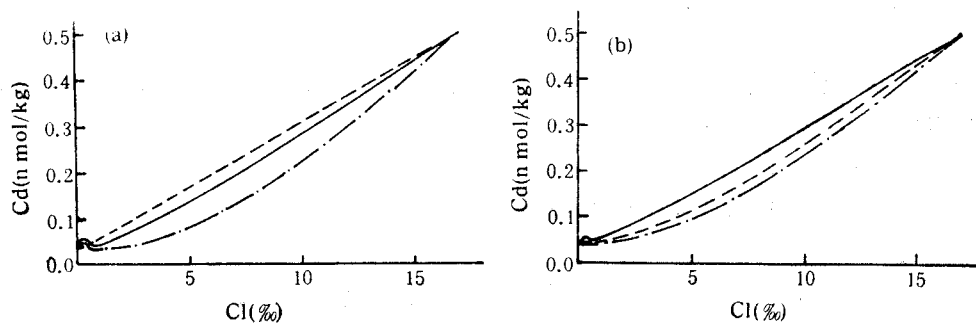


图 1 丰水期不同  $K_s$  和  $K_x$  对 Cd 分布的影响

Fig. 1 Influence of different  $K_s$  and  $K_x$  on Cd distribution (High water stage)

(a) 实线  $K_s = 1 \times 10^{-4}/\text{s}$ , 虚线  $K_s = 1 \times 10^{-5}/\text{s}$ , 点线  $K_s = 1 \times 10^{-3}/\text{s}$ ;  $K_x = 1 \times 10^3 \text{m}^2/\text{s}$ ,  $V_x = 1 \text{m}/\text{s}$ 。(b) 实线  $K_x = 5 \times 10^2 \text{m}^2/\text{s}$ , 虚线  $K_x = 5 \times 10^3 \text{m}^2/\text{s}$ , 点线  $K_x = 1 \times 10^4 \text{m}^2/\text{s}$ ;  $K_s = 1 \times 10^{-4}/\text{s}$ ,  $V_x = 1 \text{m}/\text{s}$ 。

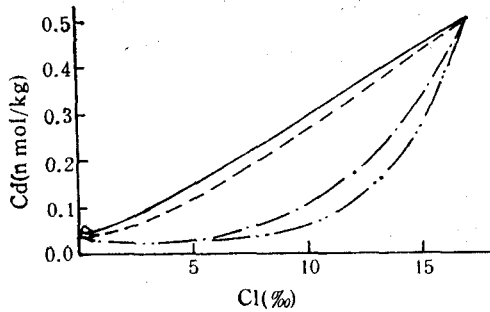
图 2 丰水期不同  $V_x$  对 Cd 分布的影响

Fig. 2 Influence of different  $V_x$  on Cd distribution (High water stage)

实线  $V_x = 1\text{m/s}$ , 虚线  $V_x = 0.5\text{m/s}$ , 单点线  $V_x = 0.1\text{m/s}$ , 双点线  $V_x = 0.05\text{m/s}$ ;  
 $K_s = 1 \times 10^{-4}/\text{s}$ ,  $K_x = 1 \times 10^3\text{m}^2/\text{s}$ .

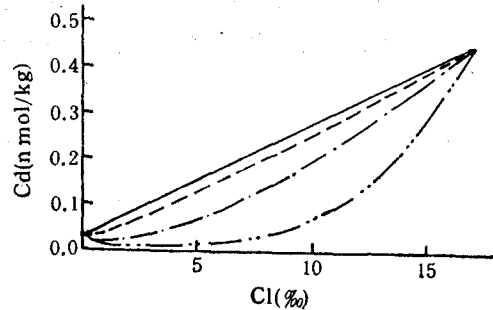
图 3 枯水期不同  $K_s$  对 Cd 分布的影响

Fig. 3 Influence of different  $K_s$  on Cd distribution (Low water stage)

实线  $K_s = 1 \times 10^{-6}/\text{s}$ , 虚线  $K_s = 1 \times 10^{-4}/\text{s}$ , 单点线  $K_s = 1 \times 10^{-3}/\text{s}$ , 双点线  $K_s = 1 \times 10^{-2}/\text{s}$ ;  
 $K_x = 1 \times 10^3\text{m}^2/\text{s}$ ,  $V_x = 1\text{m/s}$ .

$A - B \approx 0$ , 则(7)式变为:

$$C = C_0 + \frac{(C_m - C_0)}{Cl_m} \cdot Cl \quad (8)$$

即 Cd 在混合水体中的浓度与 Cl 间具有线性关系, 符合理论稀释线 (TDL), Cd 表现为具有保守特性。

图 1a 中  $K_s = 1 \times 10^{-5}/\text{s}$  时, 即为此种情况。图 3 中  $K_s = 1 \times 10^{-6}/\text{s}$  时, 亦是如此。当  $V_x$  增大时, 相对于  $K_s, K_x$  有较高值, 则 Cd-Cl 曲线也有相近于 TDL 的趋势, 如图 2 中  $V_x = 1\text{m/s}$  时的情形。

2.  $K_s$  值增大, 有利于 Cd 在悬浮物与水相间的平衡。本文所采用的悬浮物含量, 在低氯度时较高。从图 1a 中可以看出, 当  $K_s$  较大时, 在  $Cl < 1$  区域内有解吸现象, 随着  $K_s$  值变小, 解吸作用趋于不明显。

当  $K_x$  变小时, 相对  $V_x$  值增大, 在低氯度区域亦有明显的解吸现象 (图 1b), 其变化趋势与图 1a 有相近之处。

3. Elbaz-Poulichet 等<sup>[6]</sup>在 1985 年 5 月 (枯水期) 和 8 月 (丰水期) 调查了黄河口区水体中的 Cd, 给出 Cd 与氯度关系图 (图 4)。根据 (7) 式, 代入所有各参数, 计算不同氯度时 Cd 的含量, 所用参数为:

	$K_s$	$K_x$	$V_x$
枯水期	$1 \times 10^{-4}/\text{s}$	$2 \times 10^2\text{m}^2/\text{s}$	$0.1\text{m/s}$
丰水期	$5 \times 10^{-5}/\text{s}$	$1 \times 10^3\text{m}^2/\text{s}$	$0.5\text{m/s}$

计算结果亦绘入图 4。从图 4 中可以看出, 丰水期计算值与观测值基本吻合, 枯水期仅在  $Cl = 7$  时差别较大。值得一提的是, 在氯度从 4 到 12 范围内仅有一个测定值, 有可能存在观测误差, 导致测点偏离。从  $Cl = 9$  起, 观测值与计算值吻合较好。由此表明, 公式

(7)是可以用于描述黄河口区 Cd 与氯度之间关系的,在计算 Cd 与 Cl 关系过程,并不取决于  $K_s$ ,  $K_x$ ,  $V_x$  等的具体值,而主要是与它们之间的比值——A, B 值有关。

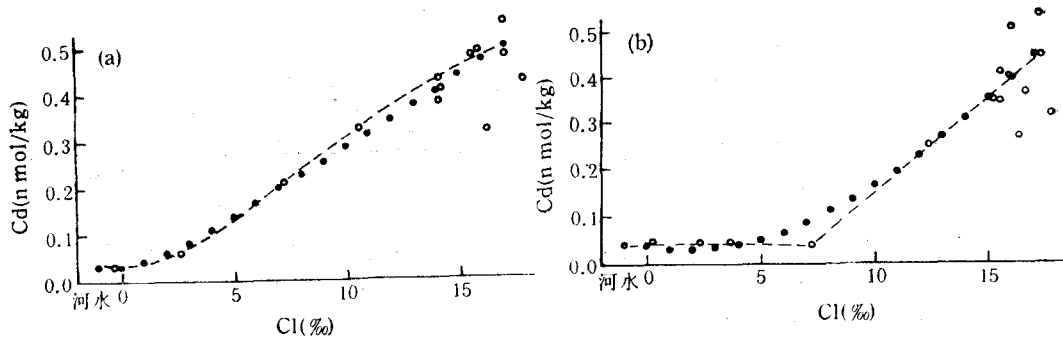


图4 黄河口海区 Cd 含量与 Cl 间的关系

Fig. 4 Relationship between Cd content and chlorinity in the Huanghe River Estuary

a 为丰水期; b 为枯水期。○为实测值<sup>[6]</sup>; ●为计算值。

Elbaz-Poulichet 等<sup>[6]</sup>在文中以东海沿岸水 Cd 含量 0.14nmol/kg 讨论黄河口区 Cd 的行为,认为黄河水与海水混合后, Cd 是释放的。我们认为,东海沿岸与黄河口间距离过远,中间以黄海相隔,且东海水受长江水影响,似难以代表与黄河水混合之海水。对黄河口高氯度海区 Cd 的高含量,因未做进一步的研究,无法确定其起因,也许另有来源,因此本文仅对黄河口河水与氯度为 17 的海水混合范围内, Cd 与 Cl 之间的关系进行模拟计算。

从图 4 可以看出,枯、丰水期 Cd-Cl 关系线在低氯度区域均有下凹现象,表明 Cd 是存在转移的,但由于枯、丰水期的水文等条件不同,导致 Cd 的主要转移区位置不同: 丰水期在 Cl 约 2—3 范围内、枯水期 Cl 约为 7 左右,为 Cd 的主要转移区。计算结果与测定结果是相符的。

根据以上所述,表明公式(7)可用于讨论河口区元素在悬浮物与水体间的平衡问题。此公式的有效性在文献<sup>[4]</sup>中已有论述。本文目的不是只想找出黄河口 Cd 与 Cl 间的定量关系,而更重要的是想要说明,在研究河口区元素的平衡时,不应仅从化学的角度去讨论颗粒物的解吸和吸附问题,而忽略了水动力学的影响。因为  $K_x$ ,  $V_x$ ,  $K_d$ ,  $K_s$  等在不同河口可能相差很大,即使在同一河口,由于时间不同,上述参数也有可能发生较大变化,这些变化必定影响到 Cd 与 Cl 之间的关系。因此,仅从某一时间的元素——氯度图,求得河水中有效浓度,用于计算元素通量,会带来一定误差。为确切解决河流中 Cd 的通量问题,不仅要了解水体和悬浮物中 Cd 的含量,还要研究 Cd 在河口区悬浮物与水体间的交换和分配系数等问题,而且同时也应观测其它一些参数,才有可能得出正确的结论。对于已受 Cd 污染的河口,沉积物中 Cd 的释放通量也是一个值得考虑的因素。

## 参 考 文 献

- [1] 吕小乔等, 1985, 夏季渤海西南部及黄河口海域营养盐分布特征, *山东海洋学院学报*, **15**: 146—158。
- [2] 孙秉一等, 1988, 黄河口及邻近海域水体中总碱度的研究, *海洋学报*, **10**: 294—301。
- [3] Bowen, H. J. M., 1979, *Environmental chemistry of the elements*, Academic Press, p. 333.
- [4] Church, T. M., 1986, Biogeochemical factors influencing the residence time of microconstituents in a large tidal estuary, Delaware Bay, *Mar. Chem.*, **18**: 393—406.
- [5] Edmond, J. M. et al., 1985, Chemical dynamics of the Changjiang Estuary, *Cont. Shelf Res.*, **4**: 17—36.
- [6] Elbaz-Poulichet, F. et al., 1987, Dissolved Cd behaviour in some selected French and Chinese estuaries, Consequences on Cd supply to the ocean, *Mar. Chem.*, **22**: 125—136.
- [7] Khalid, R. A., 1980, Chemical mobility of cadmium in sediment-water systems, in *Cadmium in the Environment*, John Wiley & Sons Inc., pp. 257—304.
- [8] Kuwabara, J. S. et al., 1989, Trace metal associations in the water column of South San Francisco Bay, California, *Estuar. Coas. Shelf Sci.*, **28**: 307—325.
- [9] Li, Y. H. et al., 1984, Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 1879—1884.
- [10] Li, Y. H. et al., 1984, The element composition of suspended particals from the Yellow and Yangtze River, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 1561—1564.
- [11] Martin, J. M. and Meybeck, N., 1979, Element mass-balance of material carried by major world rivers, *Mar. Chem.*, **7**: 173—206.
- [12] Sholkovitz, E. R., 1978, The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing, *Earth Planet Sci. Lett.*, **41**: 77—86.
- [13] Sholkovitz, E. R. and Copland, D., 1981, The coagulation solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in river water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**: 181—187.
- [14] Sun Bingyi and Yu Shengrui, 1986, A simple model of element balance in estuary, *Acta Oceanologica Sinica*, **5**: 385—392.
- [15] Van der Weijden, C. H. et al., 1977, Desorption of metal from suspended material in the Rhine Estuary, *Neth. J. Res.*, **11**: 130—145.

## ELEMENT BALANCE IN ESTUARY (III) —CADMIUM BEHAVIOUR IN THE HUANGHE RIVER ESTUARY

Wang Yongchen and Sun Bingyi

(Department of Chemistry, Ocean University of Qingdao, 266003)

### ABSTRACT

The distribution of non-conservative element content in estuarine water can be expressed approximately with a simple one-dimensional model<sup>[14]</sup>:

$$K_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x} + R = 0 \quad (1)$$

Where  $R$  is the term of variation for non-conservative element in mixing process, which can be written as:

$$R = -K_s(C - \theta P/K_d) \quad (2)$$

in estuary for the adsorption and desorption of Cd from suspended matter. Here,  $K_s$  is a rate constant,  $\theta$  means the amount of the suspended matter in sea water,  $P$  means the content of Cd in the suspended matter, and  $K_d$ , the distribution coefficient of Cd between suspended matter and water. Substituting  $R$  to eq. (1), with some assumption and boundary conditions of  $C = C_0$  at  $X = 0$  and  $C = C_m$  at  $X = X_m$ , associated with a conservative element Cl, we get the following solution:

$$C = F + C_1 e^{\frac{1}{2}(1+\frac{B}{A}) \ln(\frac{e^{2Axm}-1}{Cl_m} Cl+1)} + C_2 e^{\frac{1}{2}(1-\frac{B}{A}) \ln(\frac{e^{2Axm}-1}{Cl_m} Cl+1)} \quad (3)$$

Based on the suspended matter content in the Huanghe River Estuary observed by Elbaz-Poulichet et al.<sup>[6]</sup>, combined with some other values, the calculated results show that the desorption process of Cd happens mainly in the area of low chlorinity surrounding the river mouth, while in the area of higher chlorinity relatively low suspended matter content affects only slightly the desorption of Cd so the concentrations of Cd and Cl show almost a linear relation. The linear range changes with different  $K_s, K_x$  and  $V_x$  (Fig. 1— Fig. 4).

With  $K_s = 1 \times 10^{-4}/s$ ,  $K_x = 2 \times 10^2 m^2/s$  and  $V_x = 0.1 m/s$  for low water stage and  $K_s = 5 \times 10^{-5}/s$ ,  $K_x = 1 \times 10^3 m^2/s$  and  $V_x = 0.5 m/s$  for high water stage, the calculated values are in very good agreement with the measured values<sup>[6]</sup> (Fig. 5), which shows that the model is reliable. Meantime, it should be seen that when the effective flux of element in an estuary is estimated with the Cd-Cl (or S) relation, not only physico-chemical parameters, but also hydrologic parameters, should be considered.

**Key words** Cadmium, Huanghe River Estuary, Element balance in estuary.