

综述

中国河口地球化学研究的若干进展*

张 经

(青岛海洋大学海洋化学系, 青岛 266003)

提要 在过去10年的河口地球化学研究的基础上,总结了我国一些大的河口(黄河、长江、大辽河、滦河、珠江、九龙江、闽江等)体系中的化学要素的行为特点。与世界上的大河流相比,中国河流中具有较高的营养元素和较低的痕量元素浓度。流域盆地的风化作用指数由北向南逐渐增加,这与世界上其它地区十分相似。在河口淡-咸水混合过程中,颗粒态的化学要素多呈稳定态分布模式,这与高的泥沙量、较轻的污染程度和水文动力作用相对较弱有关,并且对生态系统有显著的影响。考虑到化学要素在中国河口的行为特点;特别是中国作为一个农业国家,与耕作相关的化肥、农药的使用对河口和近岸的生产力与经济活动(例如养殖与捕捞)将会有愈来愈显著的影响,为此,在今后的工作中应将注意力更多地放到营养要素上。

关键词 中国河口 营养元素 痕量元素 风化作用

在过去的10多年中我们对我国一些大的河口体系进行了研究,这些河口包括:大辽河、滦河、海河、黄河、长江、钱塘江、鸭绿江等,此外尚有一些小的河口-湖泊系统。重新剖析这些研究成果,并且归纳其他学者在这一领域的工作(例如珠江、九龙江、闽江等),使得我们对我国目前河口地球化学研究的现状与问题有一个比较深刻的认识。

1 研究背景

与世界上其它构造单元相比,欧亚板块东南部的河流大都具有多沙的特征(表1),例如我国入海河流的水量仅占全球入海水量的5%,而输沙量却占15—20%;并且处于温带与亚热带的河流的水量、沙量季节性变化显著,通常河流在汛期水/沙量可占全年的70—80%。由于碰撞板块边缘的岛弧链的屏蔽作用使得这一地区的河口潮汐作用大都较那些开阔海洋(扩张板块)边缘地区(例如大西洋沿岸)更弱,加之我国本身人口多、农业强度高特点,使得其河口水文-地球化学过程与西方大相径庭,学术界认为这一地区的研究成果具有特殊的意义。

2 河流的化学成份

2.1 常量组分 与世界上大的河流相比,我国主要河流的溶解态常量离子的浓度是很高的,这主要与流域盆地中剧烈的物理-化学侵蚀有关。传统的耕作方式在很大程度上破

* 国家自然科学基金资助,49376278号;国家教委资助,49000061号。

作者在黄薇文老师指导下开始做河口地球化学研究的。在过去的10年中,黄薇文、刘敏光、崔俊芝、王俊鹤和于庆等老师在工作中给予许多的关心和帮助,谨志衷心谢忱。

收稿日期:1992年11月30日,接受日期:1994年2月28日。

表 1 中国主要入海河流的海域面积、水量、输沙量一览表

(中国科学院«中国自然地理»编辑委员会,1981)

Tab. 1 Drainage areas, water and sediment loads of major Chinese rivers

河 流	流域面积 (km ²)	水 量 (10 ⁹ m ³ /a)	输 沙 量 (10 ⁶ t/a)
大 辽 河	27 334	9.4	110
滦 河	54 412	4.2	20
海 河	264 617	9.6	80.7
黄 河	752 443	41.0	1 100
长 江	1 808 500	928.2	500
钱 塘 江	41 700	35.8	6.7
九 龙 江	14 741	14.7	3.1
闽 江	60 992	58.4	7.5
珠 江	442 585	316.4	110

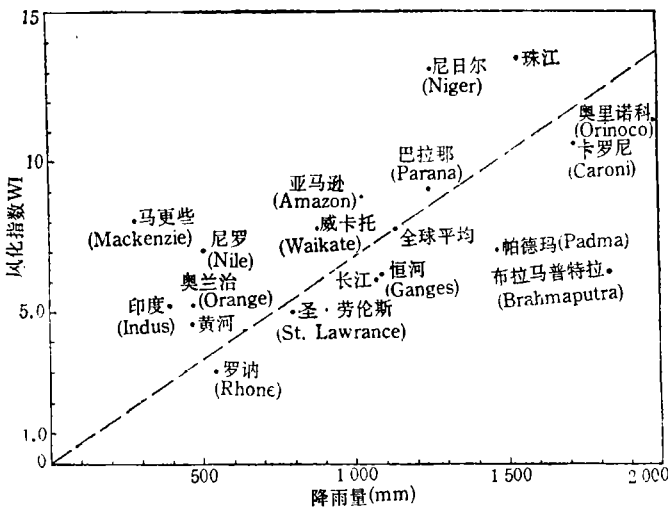


图 1 世界大河流域盆地中的风化作用指数 (WI) 对降雨量 (mm) 的依赖关系

Fig. 1 Plot of weathering indices (WI) against rainfall (mm) over some large drainage basins on the world

坏了天然的植被,并且加速了风化作用向地表深层进行。北温带与亚热带地区,是地球表面人口最集中的地带,这里也是地表物理与化学剥蚀量最高(例如中国的长江与黄河)以及常量离子输送最为丰富的地区(Zhang et al., 1990a)。此外河流中的离子组合明显地受到构造轮廓的影响,在北方古老的地盾区,河流中的离子量取决于地表与地下水的搬运能力,而在南方年轻的造山带河流中的离子量更多地取决于风化作用的强度(林植青等, 1984;张群英等,1985)。

流域盆地的风化作用可能受岩石/土壤成份与气候两者之一或共同制约,这主要取决于其所处的气候带与在大地构造分区中的位置。在风化成熟度较高特别是热带石灰岩地区,河流中悬浮泥沙的成份在很大程度上受控于气候,而在成熟度较低的区域,悬浮物的化学成份更加接近于流域盆地中的岩石与土壤。作为风化作用的一个普遍模式,位于北

表 2 中国大河流中颗粒态

Tab. 2 Particulate trace element concentrations

河流	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn
大辽河		83.8	93.0	50.7	5.17	1470
海河	0.94			89.0		
黄河	0.18	14.0	76.9	26.7	3.72	767
长江	0.32	19.0	122.5	62.3	5.2	1109
钱塘江	0.30		161.8	89.3		
九龙江	0.54	22.7		39.5	5.12	1620
闽江	0.29			37.7		
珠江	0.65	19.0		49.0	5.77	978

表 3 中国若干大河流中溶解

Tab. 3 Trace metals in dissolved phase

河流	Cd	Co	Cu	Fe	Mn
黄河	0.01—0.05	0.10—0.50	15—24	25—450	10—40
长江	0.01—0.05		18—34	27—627	9.1—27.3
闽江	0.044		14.2		
九龙江	0.03	0.14	12.5	16.1	

表 4 中国河流中营养元素的浓度 ($\mu\text{mol}/\text{kg}$)Tab. 4 Nutrient elements ($\mu\text{mol}/\text{kg}$) in Chinese rivers

河流	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	SiO_2	PO_4^{3-}	参考文献
大辽河	7.5	4.4	12.5	29.3	1.71	Zhang 等,1994
滦河	66.8	0.17		78.3	0.39	Zhang 等,1994
黄河	78.9	0.63		159	0.16	Zhang 等,1994
长江	32.9	0.58	14.6	95	0.57	Zhang 等,1994
珠江	62.0	5.8	15.8	150		林植青等,1984;陈绍勇等,1990
钦江	5.8	1.2	81.8			邓超冰,1991

半球的极地区到南半球的中纬地区的数十条大的河流,显示出河流的风化作用指数 WI (Huang et al., 1992) 随降雨量的增加(即从极地到赤道)而逐渐升高(图 1)。

$$WI = \frac{\sum(\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe})}{\sum(\text{Ca} + \text{K} + \text{Mg} + \text{Na})} \quad (\text{摩尔数之比})$$

2.2 痕量组分 尽管随着经济的发展地表水系的污染已愈来愈多地为人们所关注,但中国主要入海河流中的颗粒态痕量元素浓度仍是比较低的(表 2)。通常,这些河流的研究结果与世界一些受人类活动冲击较小的大河系统象亚马逊、扎伊尔、奥里诺科河等比较相近,而较欧美那些受工业化与生活污染的河流象莱茵河、罗纳河等低 5 倍到 1 个数量级,这种现象可能与下列几种因素有关:(1) 中国大河流中工业化程度较低,工业与生活排污较轻;(2) 中国大河流中,泥沙含量高,水量充沛,使得其自净能力较强;(3) 水系环境保护与控制作用。

应该注意到如果不仅考虑单个元素而且注意河流中重金属元素的总体效应(Co, Cr,

痕量元素的浓度(10^{-6})(10^{-6} ; Fe:%) in major Chinese rivers

Ni	Pb	Zn	Hg	As	参 考 文 献
171	144	171			Zhang 等,1994
51.9	77.5				Zhang 等,1994
40.3	16.4	69.8	0.02	13.1	Zhang 等,1994
124.0	50.1	120.2	0.10	13.8	Zhang 等,1994
92.6	76.0				Zhang 等,1994
81.0	60.6	228			李锦霞等,1988
	78.8				林峰等,1989
	60	14.7	0.07		Qu 等,1990

态痕量元素的浓度 (nmol/kg)

(nmol/kg) from some large Chinese rivers

Ni	Pb	Zn	As	参 考 文 献
5—10	0.05—0.20	1—5	26.6—27.3	Zhang 等,1993
	0.24—0.27	0.6—1.2	11—15	Zhang 等,1993
	0.62			林峰等,1989
1.4	0.07	7.7		李锦霞等,1988

Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), 它们(重金属)在沉积物中的富集因子 EF

$$EF = \frac{(E/Al)_{\text{河流}}}{(E/Al)_{\text{土壤}}}$$

之和表现出下面的特征: 黄河 < 长江 < 钱塘江 < 海河 < 大辽河 < 黄浦江, 这种顺序与环保部门公布的河流污染程度序列是颇为一致的 (Zhang et al., 1993)。

目前我们还少有关于水系中溶解态痕量元素浓度的资料, 只有黄河、长江等几条河流的数据 (表 3)。这些样品的数据是在严格的洁净工作条件下采集和分析的, 而且经过国际标准物质互校的检验, 它们通常较环境保护部门报告的结果低一至二个数量级。类似的情况亦发生在美国。例如 Shiller 等(1987)的研究结果指出, 尽管密西西比河流域存在着严重的污染, 但溶解态痕量元素的浓度较以往报告的结果低得多。令人吃惊的是, 世界上那些大的河流之间(亚马逊、扎伊尔、奥里诺科、长江、密西西比河、黄河等)溶解态痕量金属的浓度十分相似, 这使各元素在固-液相的分配系数(K_d)在不同河流间具有可比性 (Zhang et al., 1993)。河流中溶解态元素较低的浓度在很大程度上取决于这些河流中丰富的水量与泥沙, 以及在大部分流域盆地中人文活动的强度较低。此外, 一些河流(象密西西比河、黄河、长江等)的 pH 较高 ($pH > 7.5$) 使得溶解态的离子更容易被吸附。在这样高的 pH 条件下, 控制河水中溶解态痕量元素的微观机制已不再是吸附/解吸-溶解平衡, 而为吸附/解吸-沉淀-溶解体系所取代。

2.3 营养组分 在大多数中国的河流中, 营养要素(N, P, Si)的浓度是较高的, 它们不仅高于那些处于热带与亚热带的大河流(例如亚马逊、扎伊尔及奥里诺科), 而且与欧美那些严重污染或富营养化的河流(比如莱茵河、罗纳河、卢瓦尔河等)相似 (表 4)。通常河流之间简单的对比, 并不能提供许多关于流域中风化作用与人文活动对营养要素在河流中

的水平贡献的信息,但如果将营养要素用 Si 来校正则元素与 Si 的比值在一定程度上反映了人类活动对水中营养元素浓度影响的程度,这样做是因为河流中的溶解态二氧化硅几乎全部由风化作用提供,人类活动的影响甚微(Zhang et al., 1993)。当用硅校正后,中国大河流中营养元素与 Si 的比值与欧美污染河流相似 (P/Si) 或更高 (N/Si)。这种情况表明,对于中国这样一个人口众多的农业国家,河流中高的营养要素浓度在很大程度上受到农业耕作(例如施用肥料)的影响,而且在耕作强度与降雨冲刷较严重的夏季,元素浓度高于冬季,特别是这些营养要素在沉积物表面结合的能力较重金属离子弱得多,它们大量地以溶解态存在而且对近岸地区的生态系统构成很大的威胁。

3 元素在河口地区的行为

这里所提到的河口是指河流入海时氯度从~0%到19.5%的水域,而并不考虑其所占有的地理位置和形态及地质学上的发展历史。

3.1 颗粒态化学要素 通过对悬浮沉积物中近40种元素的分析,表明在中国的两个主要河口系统中(黄河与长江)大多数(>80%)颗粒态的化学元素呈稳定态分布。当元素的绝对浓度用 Al 或 Sc 校正(例如 E/Sc)并且考虑15%的采样、分析误差及浓度的自然波动后尤为明显。为此我们提出一个描述多沙河口颗粒态元素行为的模式 (Zhang et al., 1990b):

$$D = \left[\frac{(E/Sc)_{\text{河流}}}{(E/Sc)_{\text{河口}}} - 1.0 \right] \times 100\%$$

表 5 溶解态痕量元素在中国主要河口中的行为特点

Tab. 5 Summary of dissolved trace metal distributions in major Chinese estuaries

河流	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	As	参 考 文 献
黄 河	溶出		溶出	溶出	溶出		溶出		保守/溶出	Zhang 等,1993
长 江	溶出		保守/不保守	清除	溶出	溶出	准保守		准保守	Edmond 等,1985; Elbaz-Poulicht 等,1990
闽 江	溶出		保守				溶出/保守			林峰等,1989
九龙江	溶出	保守	保守	清除		溶出	保守	保守		李锦霞等,1988

结果指出,大多数元素在河口的波动<15%,例外的只是那些海盐的主要成分(Cl, Br, Na, Ca 等)及对生物学过程十分敏感的元素和难以检测的元素(As, Au, Ag 等)。这种元素分布的稳定态模式与欧美那些强潮汐河口元素浓度随盐度增加递减的模型(例如吉龙特河口)截然不同。这归结于在中国的河口潮汐作用相对较弱,颗粒物的存留时间较短;而且在多沙河口,生物学过程常常受到限制,颗粒态化学要素的行为更多地受沉积学过程控制。中国河口中痕量元素的污染程度大多较欧美工业发达区的河流低,使得元素在中国河口的生物有效性及活性降低¹⁾。

3.2 溶解态痕量元素 关于痕量元素在中国河口行为的研究目前资料掌握较少,困难主要来自于分析设备与条件诸方面与世界上先进水平的差距。据估计,世界上关于溶解态痕量元素在河口-海洋中的分析结果80%是值得怀疑的。表5概括了溶解态痕量元素

1) Zhang J., 1988, Geochemistry of stable elements in the major Chinese estuaries(Yangtze River and Yellow River), Ph. D. dissertation, Universite Pierre et Marie Curie (Paris 6), 350pp (in French).

在中国主要河口中的分布特点,它将元素与保守因素(如氯度)相比较,来描述其在河口的地球化学行为。表 5 指出,溶解态痕量元素在各个河口中的行为具有很大的差别,大多数元素在低盐度地区($<15‰$),呈不保守状态,而且元素在河口中无论是在浓度或分布模式间都显著不同。即使在同一河口的枯、丰水期之间,元素在保守与非保守性方面都显示不同的响应程度。特别是在高泥沙河口中,与颗粒物行为有关的元素迁移就更为重要(Zhang et al., 1990b)。除了通常所指出的生物与物理-化学过程之外(生物吸收与释放、沉淀与溶解/絮凝、吸附与解吸、有机质降解与氧化-还原条件变化伴随的元素在固-液相间的迁移等),元素的行为在很大程度上受水团滞留时间的制约。由于元素在河流端的浓度随流量有显著地变化,当河口中水团的滞留时间较长时(例如莱州湾),“老水团”会影响元素的保守/非保守性行为(Zhang et al., 1990b)。此外在痕量分析中由于采样与分析引入的误差可以使结果的波动达到 10%—20%。

与痕量元素类似,营养元素的行为依河口不同的淡水流量和元素种类呈现保守或非保守性(表 6)。通常 NO_3^- , PO_4^{3-} 在低和中盐度区($<20‰$, 通常在河口的羽状锋内)从颗粒物表面溶出,而在高盐度区,即羽状锋外呈现亏损。这主要是由于在河口羽状锋内,高的泥沙浓度抑制了生物学过程使得元素从颗粒物表面释放成为主要机制,而在羽状锋的外缘与浮游生物有关的高生产力促使营养组分向颗粒态(有机质)迁移(例如长江口)。这些河口中 $\text{N/P} > 16$, 因而生产过程基本上受磷的行为制约。此外,硝化-反硝化和深水域与有机质降解有关的元素从颗粒物向水中的释放使得营养要素在中国河口的行为复杂化。

表 6 营养要素在中国主要河口中的分布特点

Tab. 6 Characteristics of nutrient element distributions in major Chinese estuaries

河 流	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	SiO_2	PO_4^{3-}	参考文献
大辽河	不保守	不保守	不保守	不保守	不保守	本项工作
滦 河	不保守	不保守		不保守	不保守	本项工作
黄 河	保守/准保守	保守/不保守		保守/不保守	保守/不保守	本项工作
长 江	保守/不保守	保守/不保守	不保守	保 守	不保守	本项工作
珠 江	不保守	不保守		保 守		陈绍勇等,1990

4 存在的问题与认识

对中国河口的地球化学研究目前还只限于少数河流,而且就整个系统而言,广泛性与连续性都不足,特别是尚不能建立化学物质成份与通量对流量和输沙量的依赖关系。

缺乏高质量的溶解态痕量元素数据,主要是由于设备条件的欠缺,这将是限制我国河口地球化学研究的关键问题之一。

在采样与分析方法方面缺乏实验室之间的互校,使得不同作者发表的河口地球化学研究数据之间对比困难。

由于大多数中国河口的泥沙量与常量离子浓度都很高,使得元素在河口中固-液间的分配受吸附/解吸-沉淀-水溶液-絮凝体系控制,而目前通常采用的实验模型(吸附/解吸-水溶液-絮凝体系)适用性较差。

鉴于我国主要河流中痕量元素的浓度较低而营养要素的浓度高,在考虑污染对近岸

生态系统的威胁时,应更多地注意与农业活动有关的营养要素和农药的影响,这是中国的特点。

小河口的污染程度通常较大河口严重得多,因此,就整个国家来考虑,小河口对近岸地区的作用不容忽视。

参 考 文 献

- 中国科学院《中国自然地理》编辑委员会,1981,中国自然地理 地表水,科学出版社(北京),185。
- 邓超冰,1991,钦江入海口水质污染数量性状的主分量分析,海洋环境科学,10: 26—31。
- 李锦霞、张功勋、植荣归等,1988,痕量重金属在厦门港和九龙江口表层水中的分布特征,中国环境科学,8: 30—34。
- 陈绍勇、郑泽广、郑建禄等,1990,珠江口悬浮颗粒碳与环境因子的关系,热带海洋,9: 54—57。
- 张群英、林峰、李迅等,1985,中国东南沿海地区河流中的主要化学组分及其入海通量,海洋学报,7: 560—566。
- 林植青、郑建禄、朱建华,1984,珠江中氮的迁移,海洋与湖沼,15: 515—520。
- 林峰、黄江淮等,1989,闽江口水体中镉、铅和铜的行为,海洋学报,11: 450—457。
- Edmond, J. M., Spivack, A., Grant, B. C., et al., 1985, Chemical dynamics of the Changjiang estuary, *Continental shelf Res.*, 4: 17—36。
- Elbaz-Poulichet, F., Huang, W. W., Martin, J. M., et al., 1990, Biogeochemical behaviour of dissolved trace elements in the Changjiang Estuary, *In Biogeochemical Study of the Changjiang Estuary*, ed. by Yu. G. H. et al., China Ocean Press (Beijing), 293—311。
- Huang, W. W., Zhang, J., Zhou, Z. H., 1992, Particulate element inventory of the Huanghe (Yellow River) a large, high-turbidity river, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3 669—3 680。
- Qu, C. H., Yan, R. E., 1990, Chemical composition and factors controlling suspended matter in three major chinese rivers., *Sci. Total Environ.*, 97/98: 335—344。
- Shiller, A. M., Boyle, E., 1987, Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 51: 3 273—3 277。
- Zhang, J., Huang, W. W., Liu, M. G., et al., 1990a, Drainage basin weathering and major element transport of two large Chinese rivers (Huanghe and Changjiang). *J. Geophys. Res.*, 95: 13 277—13 288。
- Zhang, J., Martin, J. M., Thomas, A. J., et al., 1990b, Fate of the particulate elements in the Changjiang estuary and East China Sea, *In Biogeochemical study of the Changjiang Estuary*, ed by Yu, G. H. Martin J. M. and Zhou J. Y., China Ocean Press (Beijing), 220—244。
- Zhang, J., Huang, W. W., 1993, Dissolved trace metals in the Huanghe: the most turbid large river in the world, *Wat. Res.*, 27: 1—8。
- Zhang, J., Huang, W. W., Liu, M. G., et al., 1994, Eco-social impact and chemical regimes of large Chinese rivers—a short discussion, *Wat. Res.*, 28: 609—617。

SOME PROGRESSES IN ESTUARINE GEOCHEMICAL STUDIES OF CHINA

Zhang Jing

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

ABSTRACT

Based on the geochemical studies in last decade, the present work summarizes elemental geochemistry of major Chinese estuaries including the Rivers of Huanghe, Changjiang, Daliaohe, Luanhe, Haihe, Qiantangjiang, Zhujiang, Jiulongjiang and Minjiang etc. Comparison with other world systems reveals that Chinese rivers have low trace metal, but high nutrient elements concentrations. Also, the weathering indices which is a ratio of the stable to active elements, increases from the north to south, indicating the control of weathering on river chemistry. In the estuary, particulate elements may have a stable distribution model upon the mixing of the fresh water with sea waters, corresponding to the high turbidity, insignificant pollution and relatively weak dynamic conditions, in comparison to the European and North American estuaries with macrotidal and heavy pollution effects. Elements in dissolved phase including trace metals and nutrients may have either conservative or active distributions or both depending upon the water stage and element, and have important influences on coastal eco-systems. Considering the pattern of elemental geochemistry in Chinese estuaries, one should pay more attention to nutrient elements. Use of chemical fertilizers and pesticides will have significant impact on the bioproductions and economic activities (e.g. marine culture) along with the advances of nation-wide industrialization in the near future.

Key words Chinese estuaries Nutrient elements Trace metals Weathering processes