

长江口主要阳离子随盐度变化的研究

张恩仁, 高 磊, 张 经

(华东师范大学河口海岸国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: 以追踪混合水团的方式采样, 并测定了长江河口混合区表层和底层中主要阳离子 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 的浓度, 讨论了长江口水体的 pH 分布特征和主要阳离子的混合特征。结果表明, 长江口水体的 pH 状况受人为污染影响较小, 河口混合区主要阳离子的浓度随着水体盐度的增大而增大, Ca/Mg 比值随水体盐度的增大而迅速减小, 且主要阳离子浓度相对于盐度的变化在表层和底层水体间没有显著的差别。在长江河口混合区主要阳离子的浓度及其比值随盐度的变化可用线性混合模型进行较好地预测和模拟。

关键词: 长江口; 阳离子; 盐度; 研究

中图分类号: X 522 文献标识码: A 文章编号: 1001-6791(2003)04-442-05

长江径流携带的大量颗粒态和溶解态物质是东、黄海陆源性物质的重要来源。作为陆海相互作用的重要场所, 20 多年来长江河口的区域水化学特征和生物地球化学过程一直受到研究者的关注, 特别是在其河口水沙运动方面的研究已取得相当大的成果^[1], 但要深入认识化学物质经由长江河口向海洋的物质输送通量, 还需要研究化学元素在河口混合过程中的环境行为。在已报道的关于长江口主要溶解态组分的研究中, 研究区域主要集中在口门以外的海区^[2,3], 本文的研究将从长江河口入口处开始, 并力图反映长江口水体中主要阳离子的实时混合特征。

1 现场调查与测定

1.1 取样站点的选取

为反映长江河口实时的水动力混合特征, 采用追踪水团的方式在长江河口混合区采集水样并进行测定。调查时分别自长江河口的入口处(徐六泾主航道)、吴淞口处和横沙东滩处放置漂流浮标, 调查船跟踪浮标, 间隔一定时间采集水样。图 1 为长江河口, 调查区和采样站点主要集中在长江口南支, 图 1 中的黑圆点为水样采集站点。采样时间为 2001 年 7 月。

1.2 水样的处理和测定

在调查船上使用 Niskin 采水器采集表层和底层水样(底层水样在距离水底沉积物 2 m 水深处采集)后, 立即在船上自制的洁净塑料布帐篷内将水样过滤, 滤膜的孔

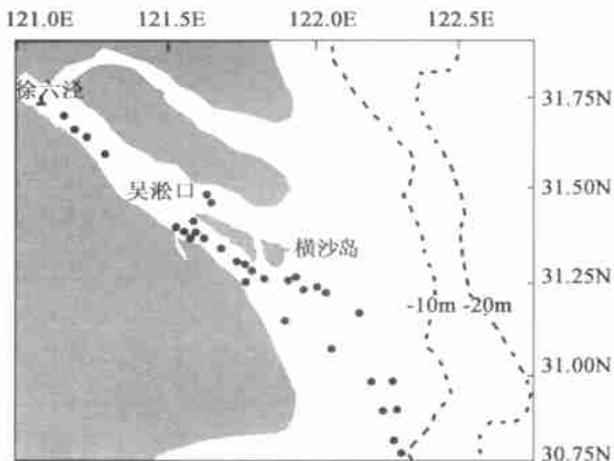


图 1 2001 年 7 月长江河口调查取样站点(黑圆点)分布示意图
Fig. 1 Map of the Yangtze River estuary and sampling sites during the investigation in July, 2001

收稿日期: 2002-06-24; 修订日期: 2002-08-19

基金项目: 国家杰出青年基金资助项目 (49525609)

作者简介: 张恩仁(1969-), 男, 安徽阜南人, 华东师范大学河口海岸国家重点实验室博士研究生, 主要从事生物地球化学过程方面的研究。E-mail: zhangenren@sina.com

径为 0.45 μm 。一部分滤液用于测定水样 pH, 另一部分滤液收集在硬质聚乙烯塑料瓶中, 用优级纯硝酸酸化后密封保存至岸上实验室中测定主要溶解组分。在实验室中将滤膜和悬浮颗粒物干燥后称重确定原水样的颗粒物浓度。水样的 Cl 含量用硝酸银滴定法测定, SO_4^{2-} 用 EDTA 反滴定法测定, 用 HCl 滴定法测定 HCO_3^- 浓度^[4]。Mg、Ca、Na、K 用 Plasma 2000 ICP-AES 原子发射光谱仪测定(美国 P-E 公司生产), 测定时使用的元素标准为国家标准物质。为消除测定时的盐度效应, 高盐度样品用 Milli-Q 水稀释后再进行测定。

2 结果和讨论

2.1 河水端元特征

在众多的世界大河中, 长江至少在以下方面是特殊的: ① 整个长江流域均处于北半球的温带与亚热带气候控制之下, 年降雨量从流域北部的 700~800 mm 向南逐渐增至 1400~1500 mm; ② 长江流域的地质构造复杂, 流域中岩石类型多变, 从古老的变质岩到中生代的火山岩乃至新生代的滨海湖相或内陆盆地中的红色堆积均有出露。这些特殊性将反映在长江河水的离子组成上。表 1 列出了在本航次徐六泾(河口混合区入口处)连续站 24 h 的观测结果。

表 1 长江入河口区水体的主要离子组成

Table 1 Constitutes of major ions in the Yangtze River outlet water

采样时间	采样层	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
13:00	表层	32.67	5.95	5.95	1.07	12.5	122	15.1
	底层	33.40	6.36	6.36	1.05	11.3	123	14.9
19:00	表层	33.37	6.53	6.53	1.05	11.3	120	14.9
	底层	35.50	6.54	6.53	1.05	11.3	123	15.0
01:00	表层	33.21	5.89	5.76	1.03	9.0	124	15.1
	底层	32.98	6.02	6.12	1.20	9.0	122	14.8
07:00	表层	35.12	6.52	6.35	1.11	11.3	125	15.1
	底层	34.89	6.35	5.96	1.04	13.6	123	14.9
13:00	表层	32.32	5.98	6.31	1.02	11.3	124	15.0
	底层	32.85	6.21	6.23	1.15	12.5	123	14.9
	方差	1.13	0.06	0.06	0.03	1.87	2.09	0.01
	平均值	33.63	6.24	6.21	1.08	11.31	123	14.9

根据表 1 中阴、阳离子的测定结果统计得到该水体中正、负电荷总量的平均值分别为 242 C/L 和 256 C/L, 正、负电荷基本平衡。在连续观测的两个潮周期内, 观测数据的方差和平均值表明水体中主要离子组成基本恒定, 在潮流界上游水体离子组成受淡、咸水混合作用影响不大, 因此该连续的观测结果可看作是长江口河水端元的化学特征。表 1 的结果还显示, 长江河水的阴离子组成是 $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$, 阳离子组成是 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$, 反映出长江河水的离子组成为流域中强烈的碳酸盐类型风化作用所提供^[5], 其离子量略高于世界河水的平均值^[6]。

2.2 pH 的变化特征

天然水体的 pH 状况将控制着水体中的多种化学反应^[7]。在淡、咸水交汇的河口区, 水体的 pH 分布状况将受到多种复合因素的影响, 特别是在那些对人为排污的稀释缓冲能力较小的中小河口, 水体 pH 的变化范围较大^[8]。而长江巨大的径流量对河口沿岸的排污具有较大的稀释缓冲能力, 虽然来自黄浦江和周围城市工业和生活废水的排放可能已导致水体中营养元素 N、P 的大幅度增长^[9], 但水体的 pH 状况仍然主要受长江流域特征水体的混合所控制。图 2 为本航次调查的长江河口水体的 pH 值随盐度的变化, 在河口纵向上, pH 变化没有表现出规律性的变化趋势。在整个河口范围内, 水体的 pH 变化范围较小, 基本上在 7.7~8.3 的范围内, 平均值为 8.08。图 3 显示出, 水体的 pH 与 HCO_3^- 含量有一定的正相关性。

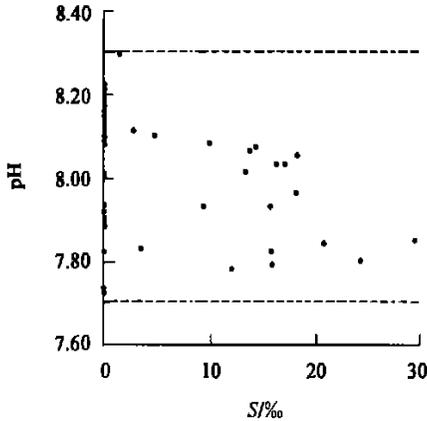


图2 长江口混合区水体 pH 随盐度的变化
Fig. 2 Variation of pH against salinity in mixing zone of the Yangtze River outlet water

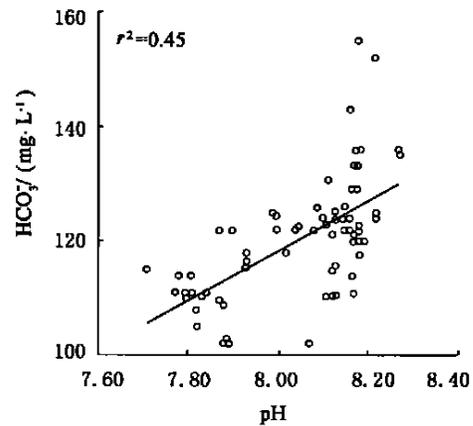


图3 长江口区 pH 与碳酸氢根之间的关系
Fig. 3 Relationship between pH and HCO_3^- in mixing zone of the Yangtze River outlet water

2.3 主要组分的混合特征

在淡-咸水混合过程中,由于水体介质条件的改变,水体中将可能发生溶解液相-颗粒固相之间吸附-解吸和沉淀-溶解等化学物质的迁移过程,导致化学组分在河口混合过程中表现出表观上的非保守性。通常在宏观上可以用溶解态组分对比混合过程中的保守参量来描述该组分的保守或非保守行为,但这种方法需要确切地知道混合的河水和海水端元组成,才能精确地描述混合过程的解析关系。由上述对徐六泾连续站水体组成的讨论可知,该连续站的观测结果可以作为长江河水的端元组成。以长江口外海水作为长江河口混合的海水端元,笔者测定了长江口外

表2 长江口外海水主要离子组成

Table 2 Major ions constitutes of seawaters out the Yangtze River outlet water

盐度/‰	Mg^{2+}	Na^+	Ca^{2+}	K^+
33.8	1307	10114	385	384

道混合的河水和海水端元组成,才能精确地描述混合过程的解析关系。由上述对徐六泾连续站水体组成的讨论可知,该连续站的观测结果可以作为长江河水的端元组成。以长江口外海水作为长江河口混合的海水端元,笔者测定了长江口外(28°28'N, 126°44'E)海水的主要阳离子的组成,结果见表2。

若考虑溶解态组分为线性混合,可对长江口混合区任一盐度面上的溶解态常量组分的浓度作下述表达:

$$C_s = (1 - X)C_{\text{河}} + XC_{\text{海}} \quad (1)$$

式中 C_s 、 $C_{\text{河}}$ 和 $C_{\text{海}}$ 分别为混合区、河流端元和海洋端元溶解态组分的浓度; X 为混合水体中海水分数,取值范围为0~1。忽略河水的盐度(对长江河水而言引起的误差为千分之几,可略去不计), X 与盐度 S 成正比。再取本文测定的长江口外海水的盐度值为34,可将式(1)改写为

$$C_s = \left[1 - \frac{S}{34} \right] C_{\text{河}} + \frac{S}{34} C_{\text{海}} \quad (2)$$

图4(a)~4(d)为长江口水体中 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 K^+ 随盐度的变化,图中的虚线是由式(2)根据表1和表2中的数据进行线性混合模拟得到,可以看出,除 K^+ 外, Mg^{2+} 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 3种离子的观测结果很好地符合线性混合模型的结果,并且这种线性混合规律在表层和底层水体之间没有明显的差别。随着淡-咸水的混合,水体中主要离子间的比例关系也发生相应地变化,图5显示:长江口混合区 Ca/Mg 随着盐度的增加而迅速下降,这种下降趋势可用线性混合模型进行计算得到(图5中的虚线为根据式(2)的计算结果)。

现场观测与线性混合模型较好地吻合表明主要阳离子在长江河口浓度量值的高低主要受河口淡-咸水物理混合的控制,而受河口区颗粒固相和溶解液相之间的固-液界面作用和生物活动的影响较小,常量离子组分的这一混合保守行为和大多数微量组分及营养盐在长江河口混合过程中表现出的非保守行为有着显著的差异^[10]。通常微量组分在河口水体中浓度量值的高低主要是和水中固-液界面作用(如吸附-解吸过程和沉淀-溶解过程等)及生物活动过程密切相关的。但常量组分的这种保守性混合特征可为进一步研究微量金属以及营养盐在

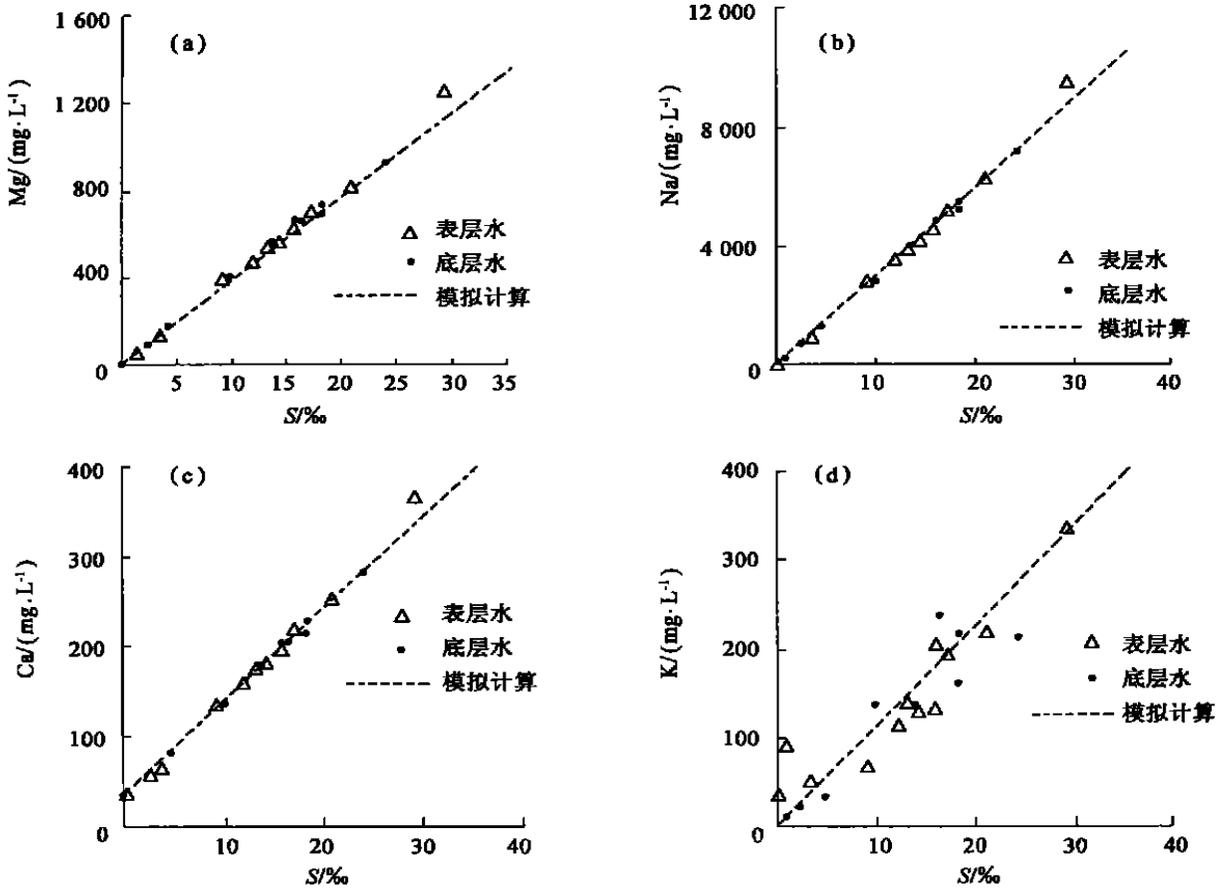


图 4 长江口水体中常量阳离子随盐度的变化

Fig. 4 Variation of major cations against salinity in waters of the Yangtze River outlet water

河口混合过程中的生物地球化学行为预测混合水体的主要离子背景, 从而可研究河口区其它生物地球化学过程的盐度效应。

3 结 语

本文追踪长江口混合水团取样, 调查结果能较准确地反映长江口水化学性质在淡-咸水混合过程中的混合特征。在空间上, 长江口水体的酸碱度较为恒定, 整个河口 pH 值在 8.0 ± 0.50 范围内变动, 并和 HCO_3^- 有一定的正相关性。主要阳离子 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 K^+ 的浓度在淡-咸水混合过程中随盐度的增大而线性增大, 其增加的趋势以及 Ca/Mg 比随盐度的变化可用长江口河水端元和口外海水端元的线性混合模型进行较准确地预测, 表明主要阳离子在长江河口水体中浓度量值的高低基本是由河口淡-咸水的物理混合控制。

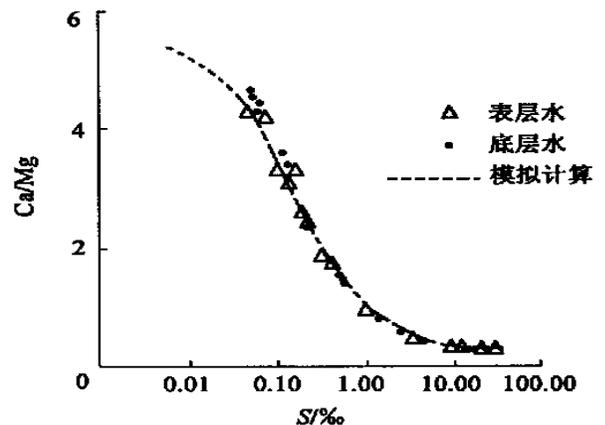
图 5 长江口溶解态 Ca/Mg 随盐度的变化

Fig. 5 Variation of Ca/Mg against salinity in the Yangtze River outlet water

致谢: 长江口混合水团追踪调查得到了上海大华公司沪宝渔 2378 号测绘船上全体员工的帮助, 吴莹老师和康勤书协助完成了水样的采集, 对此表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] 陈吉余, 沈焕庭, 等. 长江河口动力过程和地貌演变[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988. 2- 8
- [2] 王正方, 阮小正, 等. 长江口海域主要溶解物质的运移[J]. 海洋与湖沼, 1985, 16(3): 222- 230.
- [3] 张力军, 陈国华, 谢式南, 等. 杭州湾溶解态的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} [J]. 海洋与湖沼, 1998, 29(3): 306- 312.
- [4] 陈国珍. 海水分析化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1965. 76.
- [5] 张 经. 中国主要河口的生物地球化学研究——化学物质的迁移与环境[M]. 北京: 海洋出版社, 1996. 1- 15.
- [6] Milliman J D, Meade R H. World wide delivery of river sediment to the ocean[J]. Journal of Geology, 1998, 91: 1- 21.
- [7] Stumm W. Chemistry of the solid water interface: Processes at the mineral water and particulate water interface in natural systems[M]. New York: J Wiley & Sons, 1992. 246- 263.
- [8] Nolting R F, Helder W, Hein J W. Contrasting behavior of trace metals in the scheldt estuary in 1978 compared to recent years[J]. Journal of Sea Research, 1999, 42: 275- 290.
- [9] Zhang J, Zhang Z F, Liu S M, *et al.* Human impacts on the large world rivers: would the changjiang (Yangtze River) be an illustration? [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1999, 13(4): 1 099- 1 105.
- [10] Elbaz Poulichet F, Huang W W, Martin J M, *et al.* Biogeochemical behaviour of dissolved trace elements in the Changjiang estuary[A]. In: Yu G H, Martine J M, Zhou J Y. Biogeochemical study of the changjiang estuary[C]. Beijing: China Ocean Press, 1990. 293- 311.

Variation of major cations against salinity in the Yangtze River estuary*

ZHANG Erren, GAO Lei, ZHANG Jing

(State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Surface and bottom water samples in the Yangtze River estuary were collected in the summer of 2001, following estuarine mixing procedure. Major ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ and K^+ are determined. The results show that pollution has little influence on pH situation in the Yangtze River estuary. Concentrations of major ions in mixing zone increase with salinity and the ratio of dissolved Ca/Mg decrease. Change in major ions in the Yangtze River estuary can be simulated by a linear mixing model between riverine and sea waters. There is no obvious difference between surface and bottom waters in major ion compositions.

Key words: Yangtze River estuary; cations; salinity; research

* The project is supported by National Outstanding Young Science Foundation of China(No.49525609).