

46.64
01
23

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

张 经 主编

前 言

从海洋生物地球化学的角度来讲,河口是指一个位于海-陆交互地带的水体,其中来自于陆地的径流(河水)与海水相互混合。相应地,水的盐度从河水接近于零连续增加到正常海水的数值,水体中的生态群落处于陆地与海洋生态系统之间的过渡状态。需指出,当河流注入湖泊时在河-湖交界处形成的特殊的生态系也通常被称作河口,但它不属于本书所涉及的范畴。

与正常的海洋生态系统相比,本书所讨论的位于陆-海交互地带的河口至少在下述几点是特殊的:

1. 由于流入河口的淡、咸水的性质均发生了变化,所以河口中固体与溶液之间的交换在很大程度上影响着由陆地输入海洋的化学组分的特性;

2. 河口地区的初级生产力(C)可达 $500 \sim 1\,000\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$,与陆架区的平均值 $100\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 形成对照。在许多地区,现场的生物生产过程对有机碳与其他生源化学要素的迁移具有重要的影响;

3. 相对于开阔海洋,河口地区水的存留时间很短,通常在几天到数月之间变动,相应地溶解态物质的周转速率也是很快的;

4. 河口中的颗粒态物质的组成和来源是复杂的,除了来自陆地与海洋的碎屑物质以外,现场颗粒有机质与生物或非生物成因的自生矿物对沉积作用有显著的贡献;

5. 河口中水的物理循环较之开阔海洋甚至陆架区剧烈得多,主要受到潮汐状况和径流的变化而引起日、月和年变化。径流与潮汐的相互作用不仅改变了河口中水交换在三维空间中的构象,而且使悬浮物质的净停留时间可以超过水的冲洗时间;

6. 河口也许是海-陆交互作用中最为活跃的地带,在一些河口由于地表径流携带大量的固体物质,使得陆地在这里快速增生,而在另外一些场合,构造格局与水文条件使得河口在地貌学上相对稳定,甚至海岸带因侵蚀或沉降而后退,但无论如何在地质历史上河口都是一个短寿命的事件或地质体;

7. 工业化革命以来,世界上的河口均在不同程度上受到人文活动的影响,它可能来自于污染物质的排放引起水的物理或化学性质的改变,或者由于工程建设引起的河口在形态学或物理循环的变化,在极端条件下人文活动对河口生态系统具有不可逆转的效应;

8. 河口生态-地球化学系统是一个特殊的包括生物个体与群落、环境参数相互制约的物质循环体系,它在浮游与底栖生物种群的成分与数量及其他特征(生产力、食物链、能流与物流)均与典型的淡水和海洋生态系统有显著差别。

鉴于河口中进行的物理、化学、生物与地质学的过程具有特殊性,使得该地区的生物地球化学研究与开阔海洋相比存在着一些差异。海水的物理-化学模式是根据离子与水以及离子间相互作用的热动力学建立的,并涉及到海洋中几乎所有存在的阳离子与阴离子,但当将模型推广到河口时便遇到严重的挑战,尚未有足够的证据来说明河口中的痕量元素和一些生源要素处于平衡状态。生物地球化学循环使得我们感兴趣的大多数元素处于不稳定的氧化-还原状态,并且不同程度地与有机质结合。微观上河口中水的物理和化学性质的改变往往比达到热力学平衡的时间尺度短得多。来自于海洋与陆地的各种化学物质,其化学形式在许多情况

下是未知或不确切的,而且河口的生物学过程使之复杂化,特别是河口中水的 pH 值与 pE 值可能在相当大的范围内产生变化,这对元素存在形式的计算带来严重的误差。河口水体的化学组成与离子强度在很大的范围内(盐度:0~35.000)改变,由理想稀溶液外推到河口与海水所得到的化学元素模式化的知识可能只是数量级的估计。此外,河口水中化学元素的浓度与存在形式因径流与潮汐而不断改变,使得根据热力学模式计算出的模型由于现场观测的浓度及其他参数(温度、pH、pE 值等)的改变而失去意义。基于这些,河口生物地球化学的研究受到限制,在过去的数十年一直将重点放在对河口的化学元素的测量、分析和不同河口之间的对比上,并由此积累了丰富数据,提出一些描述河口生态-地球化学系统的理论。然而,关于河口生物地球化学的模式化研究至今仍相当薄弱。

据统计,中国大约有数百条河流注入西北太平洋的边缘海,但占其中 10% 的大河流(流量: $\geq 10^9 \text{ m}^3/\text{a}$,输沙量: $\geq 10^6 \text{ t/a}$)却占入海径流与输沙量的 90%~95%,甚至更多。

就全球而言,中国入海河流占世界河流流量的 5%,但输沙量却占 15%~20%,中国河口大都具有水浅和多沙的特征。特别是受位于欧亚与太平洋板块碰撞带的岛弧链的阻挡与弧后盆地的缓冲作用,使得中国河流向西北太平洋的物质输送大都在陆架区或边缘海完成,对近岸地区的生态环境、非生命与生命资源(如石油开采与渔业)等影响显著。河口地区的富营养化和与其相关的赤潮曾经给中国近岸捕捞与养殖业带来巨额损失。中国是一个人口众多的农业国家,以农业耕作为主的人文活动(例如施用化肥与农药)和城乡居民生活废料均对地表径流构成污染,而且随着国家工业化程度的提高对河口生态-地球化学系统的潜在威胁日益增加。尽管目前在中国许多大的河口体系中污染物质仍然维持在相对较低的水平,一些河流中的营养元素显示出逐年增加的趋势。从这些来讲,中国河口中进行的生物地球化学过程在世界上具有鲜明的特色,为人们提供了天然的实验场所,因而研究成果也将是端员性的代表。

与西方不同的是,中国过去的河口生物地球化学的研究工作大都是围绕着那些较大规模的体系进行的。现在也许很难从纷乱的文献中检索究竟是谁率先在中国系统地进行河口生物地球化学研究的。然而,已故的李法西教授及其同事于 60~70 年代在九龙江口对营养元素的研究无疑属于早期的工作之列。九龙江口营养元素在淡-咸水的混合过程中产生亏损,这与北方的河口之间具有显著的差别,后者营养要素通常表现为接近保守或溶出的。应该指出的是 60~70 年代九龙江口的研究成果曾在许多关于海洋化学的教科书或文献中被引用。

80 年代,国家各部门先后组织并实施了一些大规模的针对河口的研究项目和国际政府间的合作计划,其中是许多与生态-地球化学系统有关或者本身就是针对生物地球化学问题的,有代表性的包括:(1)中-美长江口及东海陆架沉积作用联合研究(1979~1983);(2)中-法黄河口生物地球化学合作计划(1983~1986);(3)中-法长江口生物地球化学研究(1984~1988);(4)中-美黄河口及渤海南部沉积动力学过程研究(1984~1988);(5)中-法-荷长江口动力沉积与生物地球化学合作计划(1987~1990)。还有其他一些出色的研究计划,可惜在此不能一一枚举。1980~1990 期间,可以说是中国河口生物地球化学研究辉煌的 10 年,硕果累累,并且极大地丰富了整个西北太平洋边缘海的地球化学数据库,使得人们重新认识了这一地区的河口生态-地球化学系统在全球海-陆交互作用中的贡献,成果本身对今后的工作具有重要的影响;在此期间培养了一代年轻人,他们对河口中进行的各种过程产生兴趣,并逐渐转到自觉地从事这方面的研究之中。我本人也是从那时开始学习从事河口生物地球化学研究的,至今已经 11 年。

有必要不断地对过去的工作进行总结,发现其中的问题,并对以后的探索方向进行预测,

调整研究的侧重点,本书也正是为此而组织和编排的。本书的作者们长期以来一直从事河口生物地球化学及相关领域的教学与研究,积累了丰富的经验,并在理论上有所建树。书中从不同的角度总结和概括了中国主要河口的生物地球化学过程的一些特点,尽管还不够全面,但它代表了我国河口生物地球化学研究在80年代中后期至90年代初的水平。细心的读者会发现,书中所讨论的体系在河流的水量、泥沙浓度和河口的潮汐状况等方面均存在着很大差别,而且各位作者对不同河口进行研究的出发点相异。应该承认,对一个河口的生物地球化学过程进行系统的概括,在任何时候均不是一件轻松的事。机制与模式化的研究仍显得十分欠缺,很大程度上是由于技术上的困难造成的,但这是今后10年的工作重点之一。要说服我们自己摒弃一些过时的理论和方法有时比接受新的概念更为困难,但必须这样做。希望在下一个10年中我们的工作更加出色一些。

在此,我应该再次对本书的各位作者表示感谢,如果不是大家在繁忙之中抽空撰写各个章节,中国河口生物地球化学研究的许多成果将不会出现在书店的书架或读者的办公桌上。同时,我也要感谢我周围的同事们给予的支持与鼓励,否则我不会有信心和勇气做这件事。这本专集的出版亦得益于霍英东教育基金会、国家教委和国家自然科学基金委员会的资助,在过去的10年中他们一直对河口生物地球化学的研究给予极大的关注和支持,尽管有人曾对这一多学科交叉领域的工作持否定的态度。海洋出版社的同志们为本书的编排、审阅、图件的清绘以及印刷付出了许多的心血,大大缩短了本书从组稿到出版所经历的时间,我非常感激。

张 经

1994年9月于青岛八观山

目 次

盆地的风化作用对河流化学成分的控制	张 经(1)
珠江口水域的营养元素	王肇鼎 彭云辉(16)
珠江口沉积物的地球化学研究	蓝先洪(37)
九龙江口的地球化学研究	杨逸萍 胡明辉(54)
闽江口的地球化学	胡明辉 杨逸萍 许清辉(68)
杭州湾锋面颗粒态化学物质的输移:潮周期响应和过滤作用	李 炎(78)
杭州湾悬浮颗粒和沉积物中重金属的来源及变化特征	应时理 熊健(92)
长江口有机物质的生物地球化学特征	唐运千 卢 冰(107)
长江口区 C、N、P 的生物地球化学变化对悬浮体凝聚沉降的影响	林以安 唐仁友 李 炎(133)
长江口中的颗粒态重金属	张 经 应时理(146)
黄河与长江河口区有机碳的同位素地球化学	蔡德陵(160)
痕量化学元素在黄河及其河口中的迁移	张 经(187)
若干北方河口中的营养要素——黄河、滦河、大辽河、鸭绿江	张 经(205)
大辽河口重金属的地球化学	刘素美 于 庆(218)

盆地的风化作用对河流化学成分的控制

张 经

(青岛海洋大学海洋化学系, 青岛 266003)

1 问题的复杂性

在考虑流域盆地的风化作用对地表水的化学成分的控制时通常采用两种途径, 一是研究风化壳及其上部的土壤中化学元素在外动力(太阳辐射、温度、降水、生物等)作用下的迁移与积累, 以及与其有关的矿物组合形式的改变对地表与地下水中离子组成的影响; 二是通过对流域盆地中地表水化学成分的观测来反演盆地中各个不同的构造岩石区对河流离子输出的控制。早期的研究曾指出, 在大地构造的稳定单元(例如古老的地盾/地台、扩张板块), 长期的风化作用使得常量离子在风化壳^①中得到积累, 这时地表水(如河流)中的离子组合与离子量主要取决于地质营力(如地表与地下水)的搬运能力, 因而在构造稳定区, 河流的化学成分是搬运控制类型^[1]。相反, 在大地构造的活动区(如造山带与碰撞板块), 快速的构造回返与隆起使风化壳遭受强烈的剥蚀, 此时盆地中地表水的离子组合和离子量主要取决于地表风化过程中岩石破碎的形式与程度, 物理与化学/生物作用的相对强度和化学元素在风化壳中的积累, 属于风化作用控制类型^[1]。从气候带划分的角度, 搬运作用控制类型主要集中在温带与亚热带, 风化作用控制类型侧重于分布在亚热带与近赤道地区。

然而, 在很多情况下岩石的矿物学组成与结构构造对于流经岩石覆盖区的水的离子组合有着至关重要的影响, 大地构造的区域位置和气候则可使岩石的风化加速或延缓, 后者(气候)更多地是通过温度/日辐射、植被、相对高差 H/L (其中 H 为流域盆地的高差, L 为河流的长度)及降水得到体现, 这些将使盆地中岩石风化与地表水离子组合之间的关系复杂化。

2 控制风化作用的因素

2.1 气候与植被

显然, 流域盆地的气候决定着温度的日、月和年度变化, 日辐射的时间和降水, 这些在很大程度上影响着土壤的类型与植被的发育, 通常采用河流悬浮物中稳定组分(Al 、 Fe 、 Si)与活泼性组分(Ca 、 K 、 Mg 、 Na)的比值:

$$WI = \frac{Al + Fe + Si}{Ca + K + Mg + Na} \text{ (摩尔数之比)} \quad (1)$$

来描述流域盆地中岩石/土壤的成熟度。当把世界一些大河流域的成熟度与平均降水量做图时, 发现风化作用指数(WI)随着平均降水量的增加而提高(图1)。图1中的河流基本上包

① 这里的风化壳是指从地表向下一直到新鲜(尚未或轻微风化)的基岩, 土壤是风化壳的上部区圈。

括了世界上的各个不同的大陆地区,从极地到赤道,而且包括了南北半球的主要河流,应该是代表了气候与风化产物类型的基本关系。在中国,风化作用指数由黄河经长江向珠江逐渐增加,对应于气候由温带向亚热带的更迭。同样,降水量从黄河流域的 500~600mm,至珠江增到 2 500~1 500mm,长江居于中间(图1)。

气候的更迭改变了盆地上空的降水,它是矿物风化和物质传输的重要介质,许多化学变化离开了水的存在则不能进行或不能反应到底。降水量的增加加快了淋滤的速率,风化的产物很快地被从生成地搬运走,后者反过来又促进了风化作用的持续性发展和向深部进行。气候变化的另一个作用是改变了地表物质接受的辐射能量(温度与日照时间/强度)以及促进了植被的发育,温度升高能够促进很多化学反应的进行,特别是硅酸盐(如长石)的溶解。热带河流对溶解态 SiO_2 的输出占全球河流向海洋可溶性硅酸盐输送的 70%~80% [2]。此外,温度与降雨量的增加有利于植物覆盖率和光合作用的提高,特别是从极地/高纬地区向赤道伴随着植被类型从冻土/苔原—草原—森林—热带雨林的转化。植被的增加固然减小了水土流失,因而在许多地区(如黄土高原)增加植被成为减少河流输沙的重要步骤,但植被却使化学/生物风化的强度提高,伴随着风化类型以岩石破碎为主变为溶解和再生(次生矿物)的类型。特别是在降雨充沛与植被发育的地区,地下水位提高,淋溶作用加剧,促使风化反应向地表的深部进行。通常,高的降雨量有助于植被的发育,低的温度可以延缓细菌对有机质的降解破坏,两者均有利于有机质在风化壳中的积累。这种积累对风化作用是重要的,因为有机质提供了风化过程中需要的无机与有机酸及与硅酸盐反应的络合物。从气候的角度来讲,青藏高原与东北地区的土壤中有机质的含量应该较高,事实亦如此(图 2)。相反,在热带红土中有机质的含量低,因为有机质在土壤中为微生物完全分解并淋失。同样,在干旱地区(如西北),由于植被不能良好地发育,所以土壤中的有机质含量较低(图 2)。

从总体来讲,风化壳发育的程度和元素在风化过程中的迁移或积累受构造、岩石与气候三者相互作用的制约。中国大陆受干旱内陆气候与湿润海洋性气候的叠加,因而风化壳的发育具有明显的分带性。以土壤为例,在东部是由南至北分布的红壤、黄壤、黄棕壤、棕壤、暗棕壤与漂灰土构成,而内陆地带则由东而西的栗钙土、棕钙土、灰钙土与漠土构成(图 2) [3]。不同土壤之间即使成土母质相同,但其矿物组成与元素成分却存在显著差别。例如发育在闽南云母花岗岩母质的土壤系列,从水稻土到红壤 pH 值由 4.9~5.0 减至 3.9~4.0,相应的 Fe_2O_3 的含量从 1.5% 增至 8.5% [4]。在温带与亚热带过渡地区的湘西碳酸盐岩母质上的土壤,其风化淋溶系数(ba):

$$ba = \frac{\text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (2)$$

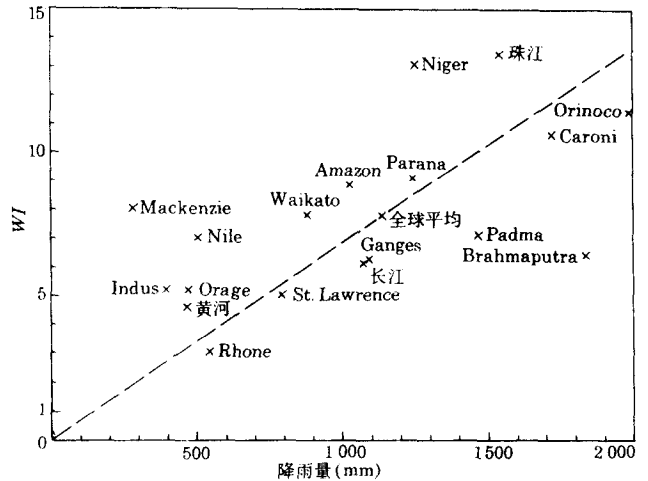


图1 世界主要河流的风化作用指数(WI)与流域盆地中降雨量(mm)的相关性

可较母岩低 2~3 个数量级, 而 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值仅为母岩的 $1/4 \sim 1/3$ ^[5]。在中国的土壤分带序列中(图 2), 由北向南随着温度与降水的增加, 土壤中的 pH 值下降(pH: $8 \sim 9 \rightarrow 3 \sim 4$), 不稳定组分(如 CaCO_3) 含量减小($10\% \sim 20\% \rightarrow 1\% \sim 2\%$), Fe_2O_3 ($1\% \sim 5\% \rightarrow 10\% \sim 20\%$) 和 Al_2O_3 ($10\% \sim 20\% \rightarrow 30\% \sim 40\%$) 增加。在西北与东南沿海土壤中的有机质通常为 $1\% \sim 5\%$, 而东北地区可达 $10\% \sim 20\%$, 在青藏高原土壤中的有机质含量甚至达到 $40\% \sim 50\%$ ^[6]。在北方的土壤中粘土矿物主要是伊利石(水云母)与蛭石/绿泥石, 向南逐渐出现在风化序列中位置较高的高岭石。在热带与亚热带地区, 由玄武岩发育的红壤中, 伊利石与蛭石等完全为高岭石、赤铁矿/针铁矿和三水铝石所取代(图 3)^[7]。然而正如下述的那样气候与其他动力因素往往是相互叠加的, 在许多情况下硬性划分是教条的。

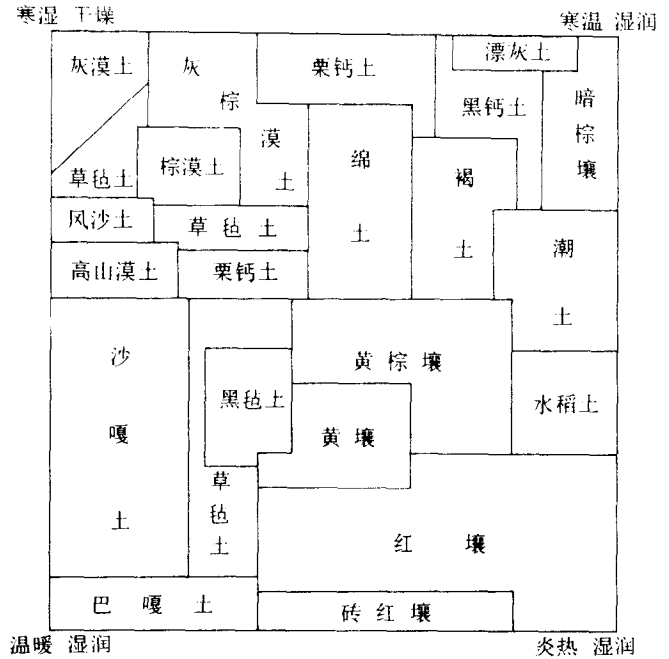


图 2 中国主要土壤类型的区域性划分
 图中的土壤分布区域是据文献[3]及[6]绘出的

2.2 岩石与构造分区

当一定的大地构造格局形成之后, 特定的岩石组合则为风化作用提供了物质基础。从终极的角度而言, 气候的作用仅是促使风化过程的产物趋于形成外动力条件下的稳定矿物组合。然而, 风化作用往往不能进行到底, 即便是岩石风化后形成同样的土壤, 原始母质的特点仍然或多或少地得到保留。例如在闽南地区发育于玄武岩母质系列的红壤中 Fe 的含量为 30% , 是发育于云母花岗岩母质系列的红壤中 Fe 含量($5\% \sim 8.5\%$)的若干倍, 而发育于石英闪长岩母质系列的红壤中 Fe 的含量居中($8.5\% \sim 9.0\%$)^[4]。同样发育于海南热带花岗岩母质的黄壤与红壤, 前者可风化的矿物(角闪石、黑云母、萤石与蛭石等)达 12.5% 以上, 而后者中则小于 10% , 高岭石和赤针铁矿的含量在红壤中高于黄壤, 且矿物的结晶度在红壤中更佳^[8]。

构造运动使得地球表面出现隆起与凹陷, 相应地风化作用进行的程度与产物均不相同, 因为构造运动形成的地貌结构单元改变了区域性的气候和风化作用的环境(如相对高差、河流的发育与走向、植被的类型等)。通常, 在海拔高度较低处风化壳的成熟度较高, 相应地土壤中的稳定组分含量多, 随着海拔高度的增加风化作用的强度减小, 风化壳的成分更接近于母质, 形成的土壤中不稳定组分的量较多。例如在南方的热带与亚热带地区, 海拔由低至高依次分布的土壤类型为红壤、黄壤、棕壤和草甸土; 而在温带则出现栗钙土、褐土和寒漠土等, 这种风化壳类型的差异也影响着植被的发育类型^[8]。

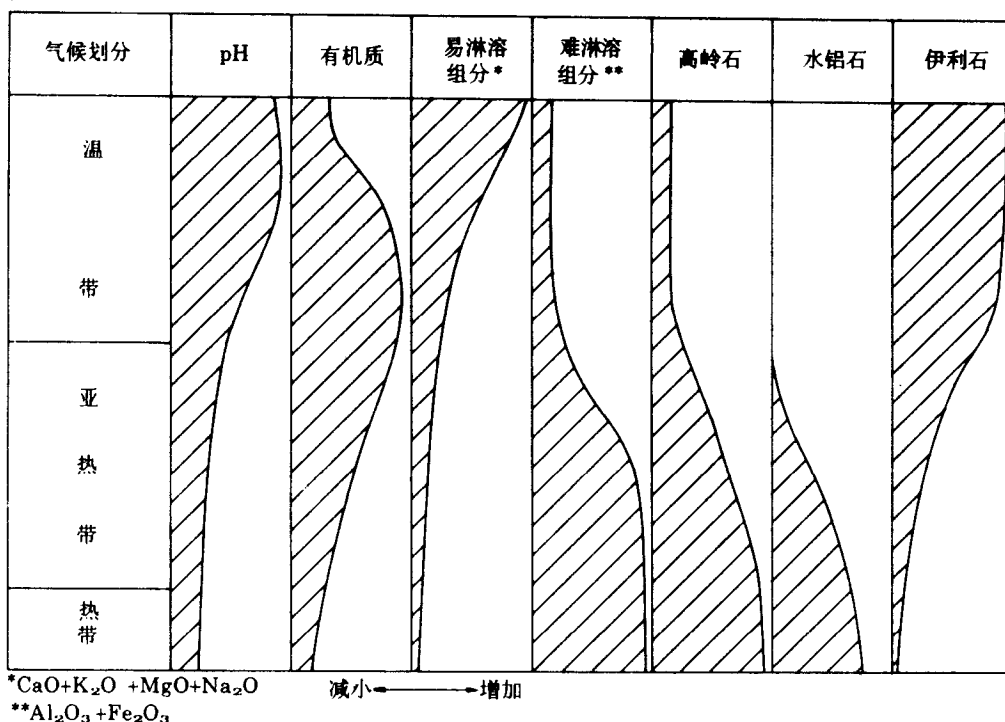


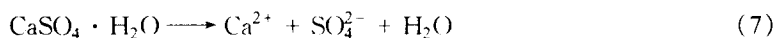
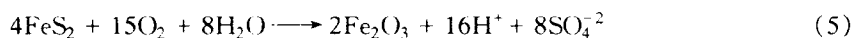
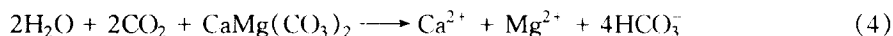
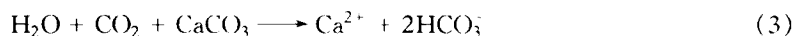
图3 不同气候带中风化壳的地球化学特点

3 协同式与非协同式风化

协同式(congruent)与非协同式(incongruent)主要涉及与化学和生物学过程有关的风化反应。前者是指矿物在风化中简单的溶解,产物是溶液中不同形式的离子;后者则是指在风化过程中除了原生矿物的破坏/分解外,尚有次生矿物的生成(沉淀)。在风化中与矿物之间发生反应的介质可以是酸、氧或水本身。

3.1 协同式风化

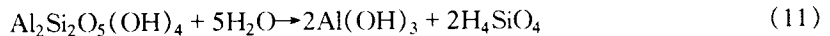
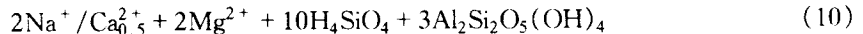
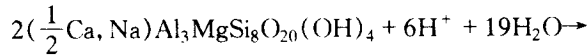
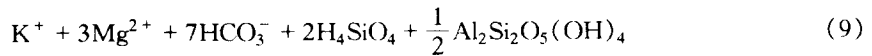
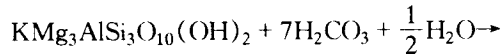
在表生环境中碳酸盐(方解石、白云石)、硫化物(如黄铁矿)及无机岩类(岩盐、石膏)的风化过程是协同式的。例如:



通常,这些矿物远不如硅酸盐类在地表分布普遍,但由于它们较硅酸盐易分解,所以对地下水与地表水(河流)的化学成分有着至关重要的作用。值得注意的是,这些矿物在表生作用中既可作为风化作用的母质,又可以是风化过程的产物或两者兼之。在中国的西北严重干旱的地区,土壤中发现有次生的碳酸盐(砂姜)和无机盐矿物。

3.2 非协同式风化

除了极少量的不含铁、铝的硅酸盐矿物(如橄榄石和顽辉石等)外,大多数硅酸盐的风化都是非协同式的,在反应中伴随着次生矿物(通常为粘土与氧化物)的沉淀,例如:



风化过程的次生矿物往往是赤铁矿/针铁矿、水铝石、高岭石、蒙脱石、蛭石等,但这些矿物的形成条件是不同的。蒙脱石中含有 Al、Si 及其他阳离子(如 Ca、Mg、Na 等),高岭石中含有 Al、Si,而水铝石中仅有 Al。矿物中的 Si/Ai 值为:

长石(3) > 蒙脱石(8/3) > 绿泥石(3/2) > 伊利石(31/29) > 高岭石(1) > 三水铝石(0)

风化过程中当阳离子与 H_4SiO_4 的存留时间都比较短时(排水流畅),生成水铝石,否则生成高岭石,而蒙脱石则是在相对滞流的环境中生成的。在风化过程中的 H_2CO_3 来自大气中的 CO_2 ,有机质分解后形成的有机酸或碳酸盐的分解。硅酸盐风化时的 H_2CO_3 几乎全部来自于有机质与大气中的 CO_2 ,而碳酸盐风化时外来的 CO_2 占 50%。风化壳中的有机物在微生物与细菌的作用下降解,并为矿物的分解提供质子(H^+)与金属离子(Fe、Al)结合的络合剂,以及各种有机酸(草酸、腐殖酸、富里酸等)。使有机物降解产生有机酸的可以是细菌、蕈类或藻类,同时微生物亦可将其他物质(如硫化物)分解为无机酸(H_2SO_4),代表性的反应是:

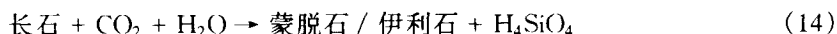


在氧化环境中,母质风化后释放的 Fe 与 Al 往往残留原地,但有机质亦可与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 络合,并在风化壳中沿水平或垂直方向迁移。当这些有机质为微生物破坏后形成 Fe_2O_3 (赤铁矿)、 HFeO_2 (针铁矿)和水铝石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的沉淀。

尽管在风化壳中有机质对矿物的分解作用是重要的,但在整个风化反应式中,如在河流中观测到的那样,参与反应的是 H_2CO_3 ,而非有机酸。早期的研究曾指出,硅酸盐矿物风化时在表面形成一层次生壳,随着风化过程的持续,次生壳加厚,并限制风化向矿物的深层进行,因而风化速率减缓。另一种观点认为,硅酸盐的风化是在矿物表面的裂隙位置或表面能过剩的地方选择性进行的,因而形成一些表面风化特征^[9]。在这种情况下控制风化速率的应该是表面位置或表面能过剩点的密度。

3.3 风化中的矿物组合演替

图4是根据文献[9]和[10]的结果修改后的矿物相图。在常温下依据 $\log[H_4SiO_4]$ 对 pH 值描绘了长石风化过程中的矿物演替。通常在表生作用下发育两大类型的风化壳，一为残余型的风化壳，一为堆积型的风化壳，而土壤则是在风化壳上部由岩石风化的碎屑，具有生命与非生命的有机物质、空气、水等组成的混合物。在图4中横坐标(pH)代表着矿物风化时的环境条件，纵坐标则是与风化壳的淋溶程度直接相关的 $[H_4SiO_4]$ 。长石是地表岩石中分布最为广泛的造岩矿物之一，而且在外动力作用条件下易于风化。图4表明当含有长石的母岩风化时(A点)，在弱碱性与排水不畅的条件下形成蒙脱石-伊利石的次生矿物组合，风化反应可写成：



中纬度地区常见到的伊利石与蒙脱石是中基性火成岩风化壳中的主要产物，但前者的分布范围更广，因为伊利石中的 Si/Al 比蒙脱石低。在有机质与 CO_2 的作用下溶液中的 pH 减小， H_4SiO_4 淋失，这时溶液的成分将沿箭头的方向改变。在蒙脱石/伊利石与高岭石的相稳定区边界，蒙脱石和伊利石将转变为高岭石[参考反应式(10)]。



在B点全部的蒙脱石/伊利石将转变为高岭石，尔后溶液的成分落入高岭石的稳定区。低纬度的炎热湿润地区土壤呈酸性且受到强烈的淋滤作用，这时高岭石将为水铝石取代[反应式(11)]，释放出的 SiO_2 将为地表与地下水携走，在稀溶液中次生粘土矿物将全部转变为水铝石(图4中的C点)。假设物相点到达B后，溶液中的 $[H_4SiO_4]$ 浓度相对稳定，则高岭石将是长石风化的最终产物(D点)。风化过程中的某一阶段(如E点)pH值增加，排水性减弱，则物相点将沿EF线变化，达到 H_4SiO_4 的饱和线时，将有次生的蛋白石/石英析出(F点)。图4所描述的是一种近似封闭的体系中的热力学情况，相当于长石与水的交换反应。事实上，动力学上矿物的风化和物相间的转变是一个非常缓慢的过程，需要以地质年代来衡量，而且这种转变往往不彻底。自然界中也很少能在一个风化壳中发现图4中所描绘的完整的矿物演替系列，在大多数情况下观察到的只是风化过程的某一个阶段。风化壳上部的土壤对水是一种开放系统，水与风化母质的接触促使反应的进行，但溶液中元素的积累将减慢风化作用的速率。显然，在强烈淋溶的地区(如热带与亚热带)，水与岩石的接触时间短，同时溶液中的离子浓度也低；而在排水不畅的地区，水与岩石的接触时间增长，溶液中的离子获得积累，因而风化壳中溶液的成分应该取决于矿物溶解的速率与水的存留时间这两个因素。水铝

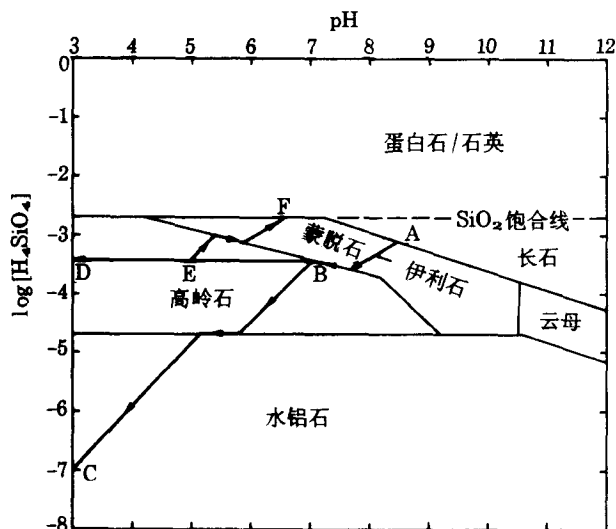


图4 pH - $\log[H_4SiO_4]$ 图解

描述长石风化过程中次生产物的类型对溶液成分的依赖

石形成于一种快速淋溶并清除 H_4SiO_4 与阳离子的环境, 蒙脱石/伊利石在相对滞流的环境中是稳定的, 而高岭石则介于其间。

4 风化过程的实验室模拟

在实验室中土壤的化学物质在淋溶过程中的迁移是利用动态模拟系统完成的。实验材料采自黄土高原中部的马兰黄土。在实验中样品放在有机玻璃的反应器里, 土样厚度为 4cm, 下部用 $0.45\mu m$ 孔径的醋酸纤维膜隔开。实验中利用 $pH = 4.83$ 的天然雨水以均匀的速度 ($1cm^3/min$) 间歇性地淋滤土壤, 整个实验持续约 1 个月, 相当于降水量为 65mm。图 5 列出了淋溶实验的部分结果。实验表明, 淋滤前后溶液的酸碱度有较大的变化, pH 值从 4.83 增至 9.00~9.50。阳离子(如 Ca、K、Mg、Na 等)在淋溶实验的早期从母质中迅速迁移, 1 周后在淋滤液中的浓度基本达到稳定, 而 SiO_2 与 PO_4^{3-} 等则在整个实验中浓度一直缓慢地增加(图 5)。滤液中元素的不同分布类型指出, 碱金属与碱土金属在风化作用的早期即从土壤中大量迁移, 而其他元素(如 SiO_2)淋滤缓慢, 抗风化能力较强。在整个实验中, 液相(雨水)相对于固相(土壤)处于流动状态。在固-液界面附近, 溶解的离子不断地离开固体为溶液带走, 固-液两者之间只处于一种瞬时平衡状态。利用瑞利分馏理论, 元素在液-固相之间的交换可用下式描述:

$$-d(R_s \times f) = R_l \times d[m \times (1 - f)] \quad (16)$$

式中, R_s 为平衡瞬间固相中某元素的含量; R_l 为此时液相中该元素的浓度; m 为液固比; f 为固相中元素的残余分数。

令

$$\alpha = \frac{R_l}{R_s} \quad (17)$$

则

$$-d(R_s \times f) = \alpha \times R_s \times d[m \times (1 - f)] \quad (18)$$

积分式(18)得

$$\frac{R_s}{R_s^0} = f^{\alpha m - 1} \quad (19)$$

其中, R_s^0 为淋滤前固相中元素的含量。

以 $\frac{R_s}{R_s^0}$ 对 f 做图, 得出阳离子淋溶的难易顺序为(图 6):

$$Na > K > Ca > Mg$$

这与黄土中含有丰富的无机盐和碳酸盐类矿物以及黄河中高的阳离子浓度是一致的^[11]。在黄土中无机盐矿物(如石盐、石膏等)可达 5%, 碳酸盐的含量为 10%~20%, 这些矿物较硅酸盐类更易被侵蚀, 在酸雨的作用下阳离子首先被释放出来, 消耗大量的 H^+ , 同时使硅酸盐的风化延滞。例如, 淋滤前后 K、Na、Ca、Mg 等在溶液中的浓度可增加两个数量级以上。X 射线衍射的分析结果显示, 粘土矿物(如伊利石、绿泥石/蛭石等)在酸雨淋溶之后峰高与峰的位置 (2θ) 都发生不同程度的变化, 方解石的衍射峰的强度在淋滤之后显著地降低。

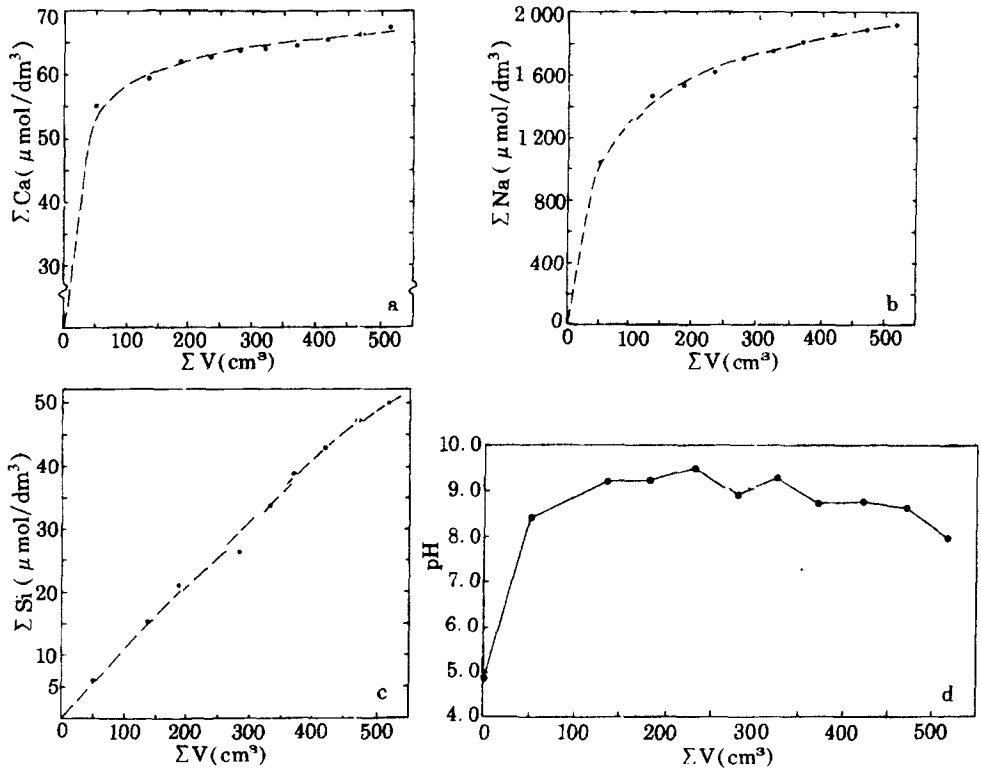


图5 黄土的淋溶实验中化学元素的迁移特点

a. Ca^{2+} b. Na^+ c. SiO_2 d. pH

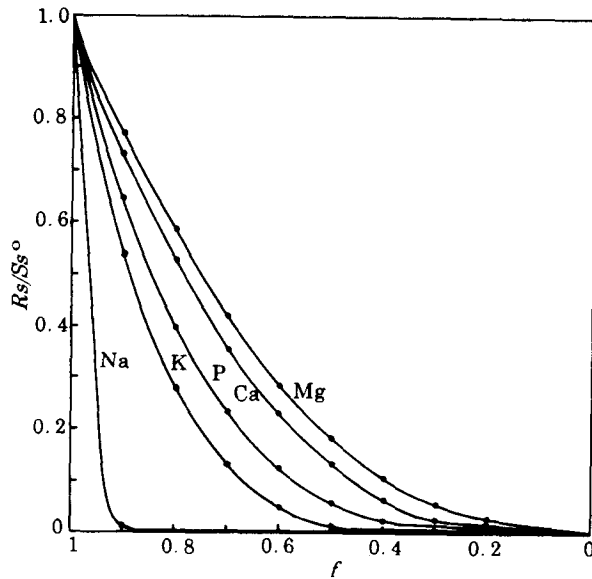


图6 根据瑞利方程做出的阳离子淋溶的难易顺序

5 中国主要河流的离子组成特点

表1中列出了全国十余条主要入海河流中常量离子的组成。在阴离子中 HCO_3^- 是最重要的组分, 占整个阴离子总量的 50%~80%, 其次为 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 可达 10%~40% 左右, 在所有河流中溶解态的 $\text{SiO}_2(\text{H}_4\text{SiO}_4)$ 都是次要的成分。然而在 $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} - \text{SiO}_2$ 体系中 H_4SiO_4 所占的分额从北方河流的 $\leq 5\% \sim 10\%$ 增至亚热带地区的 20%~25% (图7)。阳离子中 Ca^{2+} 是重要的组分, 占阳离子总量的 35%~85%, 其次 $\text{Na}^+、\text{K}^+$ 在大多数河流中占 20% 以上, 而 Mg^{2+} 含量 $< 15\% \sim 20\%$ (图7)。在图7中河流阴离子的组成具有以下的分区特点: I. 强烈的无机盐类风化, 其中 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} > \text{SiO}_2 + \text{HCO}_3^-$; II. 强烈的硅酸盐风化, 其中 $\text{SiO}_2 > \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$; III. 强烈的碳酸盐风化, 其中 $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{SiO}_2$; IV. 混合风化类型, 其中任一端点所代表的组分都 $\leq 50\%$, 且两端点所代表的组分之和大于第三端点。在阳离子的组合中具有如下的分区特点: I. 组分以无机盐和硅酸盐的风化为主, 其中有 $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$; II. 组分主要由硅酸盐的风化提供, 其中 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$; III. 组分主要由碳酸盐的风化提供, 其中 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$; IV. 为混合类型, 其中任一端点所代表的组分小于另外两端点的组分之和。

表1 中国主要入海河流中常量离子的组成 (单位: mg/dm^3)

河流	pH	Ca	Mg	Na + K	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	离子量
鸭绿江	7.2	13.33	4.31	7.06	11.0	19.76	45.01	100.5
双台子河	7.90	37.0	11.76	45.05	35.6	54.7	128	312.1
滦河	8.15	66.6	12.76	14.4	20.0	22.23	168.4	304.4
海河	8.0	44.0	19.98	46.0	24.8	55.8	227.1	417.7
黄河	7.9	42.0	17.7	58.5	46.9	71.7	182	418.8
淮河	7.6	27.6	7.2	20.4	12.2	17.1	123	207.5
长江	7.6	30.3	7.4	9.4	9.1	11.5	120	187.7
钱塘江	7.2	9.00	2.26	5.51	4.5	22.9	67.7	111.9
闽江	7.0	4.0	1.6	9.9	4.8	5.5	29.6	55.4
九龙江	7.2	7.7	2.4	14.4	5.7	11.9	45.7	87.8
珠江	7.5	32.0	3.8	2.1	1.6	4.0	62.8	106.3

数据对比指出, 中国入海河流的离子组合特征明显地受气候、岩石与构造特征的制约。例如, 河流中的离子量从北方处于温带(降雨量 $< 500 \sim 1\,000\text{mm}/\text{a}$) 且高浊度的河流(黄河、滦河、双台子河等)的 $300 \sim 400\text{mg}/\text{dm}^3$ 降至处于亚热带(降雨量 $1\,500 \sim 2\,000\text{mm}/\text{a}$) 的九龙江与闽江的 $50 \sim 100\text{mg}/\text{dm}^3$, 而淮河、长江等河流的离子量在 $150 \sim 200\text{mg}/\text{dm}^3$ 。在北方植被发育的鸭绿江流域降雨量为 $1\,000 \sim 1\,500\text{mm}$, 河水中的离子量为 $100.5\text{mg}/\text{dm}^3$, 为北方其他河流中离子量的 $1/3 \sim 1/4$, 同时, 流域盆地中的风化作用以碳酸盐与无机盐类的协同式反应为主, H_4SiO_4 的相对浓度也比较高(表1、图7)。在南方亚热带以硅质岩为主的地区(闽江与九龙江), H_4SiO_4 在离子中的比例明显增加, 可达其他河流的 5~10 倍, 阳离子中以来自于长石类矿物风化的 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 为最重要的组分(表1、图7)。在以碳酸盐为主的流域盆地(如珠江), 河流中的 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 可分别占阳、阴离子的 80%~85%。相应地, 离子总量也明显地高于处于同一构造与气候带的以硅质岩为主的其他河流(图7)。从构造轮廓的角度划分, 北方的入海河流及其支流水系大都发育于相对稳定的构造单元(如地盾区)之中, 这里大都处于干旱与

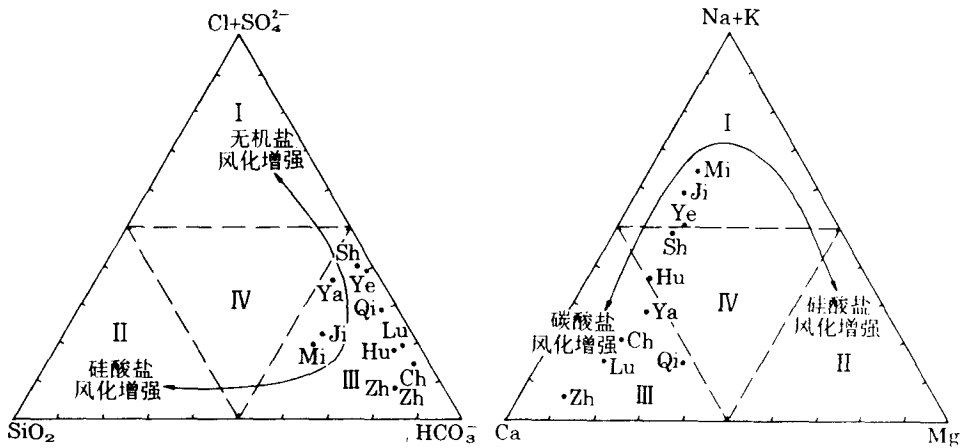


图7 河流中阴、阳离子的组合图解

做图时元素的浓度单位为 mg/dm^3 。图中端点代表组分的含量为 100%。

a. 阴离子 $\text{HCO}_3^- - \text{SiO}_2 - \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ b. 阳离子 $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+ + \text{K}^+$

Ya——鸭绿江 Sh——双台子河 Ji——九龙江 Mi——闽江 Qi——钱塘江 Ye——黄河

Lu——滦河 Hu——淮河 Ch——长江 Zh——珠江

半干旱的环境, 蒸发大于降水, 使得风化作用的产物在土壤与风化壳中积累, 因而河流中以丰富的碳酸盐(HCO_3^- 与 Ca^{2+}) 和无机盐(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+) 和高的离子量与 pH 为特征; 而南方的河流大都发育于中—新生代的构造活动带, 快速的构造回返与丰富的降水使得风化壳中的物质不易积累, 阳离子甚至 H_4SiO_4 、均被强烈淋失, 河流中以较低的阳离子浓度、高的 H_4SiO_4 较低的 pH 与离子总量为特征^[12-14]。

6 流域盆地的物理与化学剥蚀程度

河流中的离子组合与流域中的岩石学及风化特点之间有密切关联, 流域盆地中岩石风化的产物, 一部分残留在风化壳内, 另一部分则为地表水或其他营力所迁移, 其中河流对溶解态及颗粒态的物质的搬运构成了风化壳中净的质量亏损。早期的研究曾指出, 地表岩石的平均物理剥蚀强度为 $150 \sim 200 \text{t}/\text{km}^2$, 年化学剥蚀量为 $30 \sim 40 \text{t}/\text{km}^2$ ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$)^[2, 15]。然而后期的工作表明, 在南亚与印度—中国次大陆地区流域盆地中的物理与化学侵蚀模数 [$\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$] 可能远远高于世界平均值^[1]。图 8 绘出了中国 10 余个主要入海河流域盆地中物理与化学剥蚀的强度, 在这些流域盆地中物理剥蚀的强度一般是 $50 \sim 1500 \text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$, 相差 30 倍; 其中淮河较低, 物理侵蚀模数是 $50 \sim 60 \text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$; 剥蚀最严重的是黄河, 平均为 $1400 \sim 1500 \text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$, 流域内局部地区甚至达到 $5000 \sim 10000 \text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 或更高, 这主要是由于在有限的流域面积上河流携带的巨量泥沙外输。黄土高原地区水土流失严重, 记录中的物理剥蚀强度可达 $25 \times 10^3 \text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。中国主要入海河流的化学侵蚀模数多在 $15 \sim 100 \text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$, 其中北方的海河化学侵蚀量较低, 平均为 $15.2 \text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$, 而在化学侵蚀严重的长江与钱塘江流域盆地中侵蚀模数达到 $95 \sim 100 \text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ 。南方的流域盆地中具有较高的化学侵蚀模数 [$> 50 \text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$], 而物理剥蚀 (P) 与化学剥蚀 (C) 模数基本均落在

图 8 中 $P/C = 1$ 和 $P/C = 5$ 两条线之间;相反大多数的北方流域中的化学侵蚀模数小于 $50t/(km^2 \cdot a)$ (鸭绿江除外),而物理侵蚀模数则可从 $50t/(km^2 \cdot a)$ 增至 $1500t/(km^2 \cdot a)$ (图 8)。鸭绿江发源于长白山,流域盆地中植被覆盖率高,雨量充沛(约 $1000mm$)。相应地流域中水土流失量低,河流中的含沙量仅有 $5 \sim 10mg/dm^3$,而溶解态的离子量丰富,相应地鸭绿江的物理剥蚀量较低,而化学侵蚀模数远高于北方的其他河流。与国外的其他河流相比,中国河流的化学侵蚀模数是扎伊尔河 [$6.8t/(km^2 \cdot a)$] 的 2 倍以上,而且大多比奥里诺科河 [$10 \sim 20t/(km^2 \cdot a)$] 更高,与印度的恒河/布拉玛普特拉水系 [$76.3t/(km^2 \cdot a)$] 相似。

需要注意的是图 8 中的数据仅代表流域盆地中风化与侵蚀作用的定常(平均)状态,并未反映各个小的构造-岩石区中风化-侵蚀程度的差别。事实上各个河流之间乃至一条河流在地质历史上的不同时期,盆地中的风化-侵蚀状况均有很大的差别。在考虑物理剥蚀时,根据定义模数是河流的输沙量对流域面积相除的商。对于大多数河流而言,泥沙观测站均设在感潮河段的上游,距河口约数十千米或更靠近上游的地方。受现代测量技术手段的限制,相对于流量资料,泥沙的观测数据存在相当的偏差,河流向海洋输送泥沙的数量在很多情况下是含糊的,因为来自泥沙输送与交换的最为活跃的地区——河口的资料十分贫乏。此外,在中纬度地区河流的输沙量存在着季度与年际之间的差别,这种差别有时可达到 $5 \sim 10$ 倍。例如,根据过去 $40 \sim 50$ 年的统计资料,黄河下游利津水文站观测到的最小年输沙量为 $0.24 \times 10^9 t$ (1960 年),最大为 $2.10 \times 10^9 t$ (1958 年),两者相差 $9 \sim 10$ 倍。

在讨论化学剥蚀时,除了河流的水量与离子成分变化对侵蚀模数的计算引入不确定性外,需要考虑岩石风化以外的其他的来源对河流化学物质输出的贡献,在通常状况,下列因素对流域盆地的化学剥蚀作用具有显著的贡献。

6.1 岩石与矿物的风化(W)

对于较大的流域盆地(面积 $> 10^3 \sim 10^4 km^2$),风化壳中发生的各种物理的、化学的和生物的过程无疑对盆地中的地下水及地表水的化学成分有着至关重要的影响。岩石及矿物在风化壳中所经历的各种反应不仅显著地提高了河流中的离子浓度($10 \sim 100$ 倍),而且河水中的离子组合与主要的风化反应之间存在着良好的对应关系。例如,黄河流域的中上游石炭-二叠系及第三系红层出露的地区,河水中富含 SO_4^{2-} 与 Cl^- 离子,而当黄河流经黄土高原时支流中的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 显著增加。岩石、矿物的类型及其所经受的风化作用对河流水成分影响的

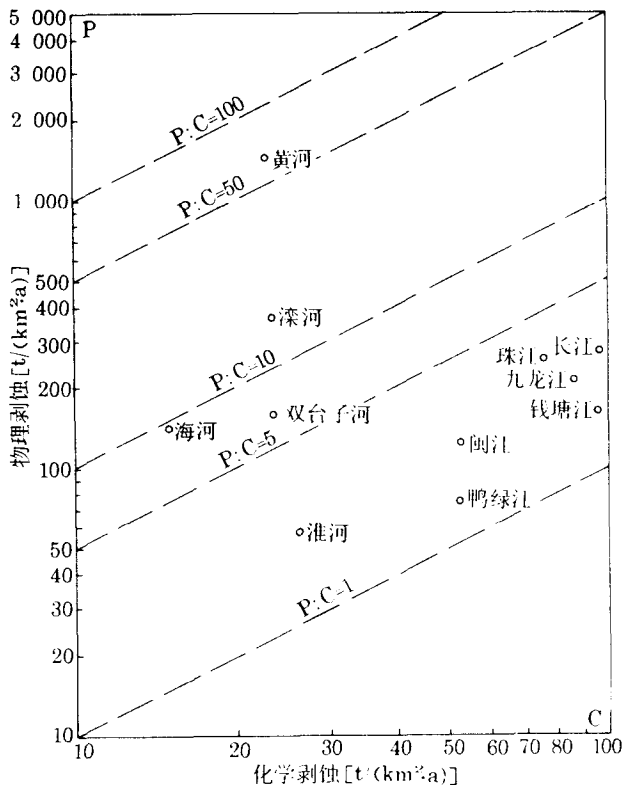


图 8 中国主要入海河流的物理剥蚀(P)与化学剥蚀(C)模数的对比

另外实例来自于南北方河流的对比,在东南沿海以硅质岩为主的地区河流中的 SiO_2 可以是内陆河流的若干倍,而常量离子的浓度为 $10\sim 100\text{mg}/\text{dm}^3$,而在内陆干旱地区河流中的离子浓度可达 $1\ 000\sim 5\ 000\text{mg}/\text{dm}^3$ 。

6.2 大气降水的输送(A)

无论从哪个角度来衡量,大气降水都是盆地中地表及地下水的终极来源,因而对流域的水量平衡起着至关重要的作用。与此相关的化学元素在海洋—大气—地壳之间进行持续的再循环。东南与西南季风源源不断地将湿润空气向中国内陆输运,通常原始雨水的离子组合与海洋气溶胶的成分相似,在降雨和云系迁移的过程中,会由于诸如化石燃料的燃烧等人文活动的影响,使雨水中的一些离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 H^+ 等)的浓度显著增加,在中国沿海与内陆的许多地区酸雨的沉降频率可达 $50\%\sim 70\%$ 或更高。

6.3 生物学过程对元素的迁移(B)

显然在流域盆地中正在进行的天然或与人文活动有关的生物学过程会引起化学元素从风化壳的上部向生物圈的暂时或永久性迁移,影响化学侵蚀过程。在生物圈中,一年生的植物(如草或树叶)在其生长期从大气中固定碳,并从降水与土壤水中积累各种矿物质(例如K、Ca、P、N等),植物死亡或秋冬季节落叶之后会为细菌分解,一部分或全部元素将重新进入土壤,进入一个新的地球化学循环阶段。多年生的高等植物在整个生长阶段均将引起化学元素从风化壳向生物圈的净迁移。人文活动对化学元素从风化壳向生物圈的转移有着重要的影响,开荒与砍伐树木会破坏植被,使得生物圈对化学物质的积累减少,农业耕作中的种植作物与收获又将引起在盆地中局部或整体范围之内的永久性的物质外输(净迁移或亏损)。

6.4 污染和来自其他人文活动的贡献(P)

流域盆地内进行的各种工业的、农业的和与居民生活有关的活动均直接或间接地影响地表与地下水的物质成分。尽管营养元素、痕量元素、放射性核素及有机污染物在发达国家甚至一些发展中国家造成了严重的水系环境的污染,但这些物质对河流化学成分的贡献很小,通常在讨论化学风化时并不涉及它们。过去的数十年中营养要素的浓度在一些大河流中显著地提高。例如,硝酸盐在长江中的浓度在过去的20余年中几乎增加了5倍。农业耕作中遇到的一个难题,是如何使有限(甚至是日益缩小)的土地提供更多的粮食满足人口迅速增加的需要,一个直接且又有效的办法恐怕是施用化肥与农药,这样做在短期内大幅度地增加了粮食与其他经济作物的产量,但后果都是土壤结构遭到破坏,地表水与地下水中的常量离子(SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)浓度增加。黄河流域的河套平原引用河水灌溉,以减少土壤盐碱化的威胁,但后果是地下水的盐度大幅度增加,这种情况在南方的水稻种植区也是普遍的。就全球范围而言,人文活动引起的常量元素浓度的改变可占整个河流溶解态物质输出的 $10\%\sim 30\%$ ^[2]。

6.5 化学物质在流域盆地中的再循环(R)

在许多场合,流域本身构成一个水与化学物质的自身循环系统。流域盆地的湖泊(水库)、山脉与盆地在很大程度上影响着气候,因而也控制着局部的水与化学物质在气圈—水圈—生物圈中的循环以及这些层圈与风化壳(岩石与土壤)的物质交换。蒸腾会将水分和一些无机盐