

湘江干流水体元素背景值的初步研究

张立成 章 申 董文江 饶莉丽 赵桂久

(中国科学院地理研究所)

潘佑民 李 健 黄 璋

(湖南省环境保护科学研究所)

提 要

用原子吸收分光光度等分析方法,测定了湘江水 and 河床沉积物中的20种元素的背景浓度。江水和沉积物中元素的背景浓度及其在分配上的不同,前者主要受区域气候、岩性和水化学因素等的制约,后者更多的受区域地质环境和后生地球化学等作用的影响。

自然地理环境要素中元素的天然浓度,是地表环境演化过程一定阶段的产物。因此,元素的浓度和组成不是一成不变的,但在一定的时期和阶段内又具有相对的稳定性,形成了自然要素的背景浓度。

研究自然地理各要素中元素的背景值浓度,是研究区域环境化学、元素分布、分配,以及迁移转化的基础。在环境科学研究中,背景值通常作为评价环境质量状况及变化的重要标准。

本工作提出了湘江水 and 沉积物中一些元素的背景值资料,并对这些元素在水和沉积物中分配的环境因素进行了初步分析。

一、湘江流域概况与区域环境化学特征

湘江源于我国广西壮族自治区北部的海洋山,在广西流程186公里,进入湘南陵零地区,自南而北穿过衡阳、株洲、湘潭、长沙等城市,在湘阴县濠河口注入洞庭湖。全长856公里,流域面积9.5万平方公里。

湘江流域的地质构造较复杂,元古界至新生界的地层均有出露。但上游广泛分布着泥盆纪砂页岩和泥盆纪与石灰纪的石灰岩。在广西境内,湘江两岸山峰交错,多岩山石壁,具有原生自然景观特色,污染影响不大,水质良好。

湘江流经地区属亚热带湿润气候区,雨量丰沛,年平均降水量1400毫米。夏季炎热,气温高,年平均活动积温在5000—7000°C以上。湿热的气候和生物因素,使地表物质风化、淋溶十分强烈,土壤富铝化,表现为难移动矿物和铁、铝、钛、锆等元素的残积。有机物质分

解迅速而彻底。因此,湘江水体中的有机质含量甚低,在沉积物中的有机质含量一般在0.1%—1.0%。河床沉积物中的矿物主要由 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 组成,它们分别约占89%、6%、3%,其它矿物质都不足1%。粘土矿物以伊利石为主,约占70—75%,高岭石约占25—30%〔1-4〕

湘江总径流量丰富,多年平均达644亿米³,是我国径流最丰富的河流之一。湘江流域地表物质强烈的风化——淋溶作用和湘江丰富的流量导致江水的离子总量较低,矿化度 ≤ 180 毫克/升, HCO_3^- 占阴离子总量的90%以上, Ca^{++} 占阳离子总量的70%左右,具有低矿化水的特征,湘江江水的PH偏高,在7.6—7.7左右,属微偏碱性水(表1)。江水溶解氧含量丰富,一般在7毫克/升以上,饱和度在80%左右,氧化还原电位在300—400毫伏以上,湘江水体为一氧化环境。

在湘江偏碱和富氧环境条件下,进入水体的重金属离子,易发生吸附沉淀,促其很快进入沉积物,在沉积物中大部分以稳定和较稳定状态存在,湘江江水有较强的自净能力。

湘江水体的理化环境、流域的地质条件、岩石地球化学、水文水化学等因素的综合作用,形成了湘江水体元素背景特征。

表 1 湘江主要环境水文化学指标

Tab. 1 The main character of
environmental hydrology chemistry in the Xiangjiang river

| | | |
|---------------------------------|--|-------------|
| 年平均总径流量(亿米 ³) | 644 | (湘潭站) |
| 年平均流量(米 ³ /秒) | 2040 | (湘潭站) |
| 最大(最小)流量(米 ³ /秒) | 20300(100) | (湘潭站) |
| 最大与最小流量比值 | 203 | |
| 月平均流量(米 ³ /秒) | 平水期1170 | (1979年7月) |
| | 枯水期280 | (1979年11月) |
| | 丰水期10200 | (1980年5月) |
| PH | 多在7.6—7.7 | (范围6.8—8.5) |
| 溶解氧(毫克/升) | >7.2 | (饱和度80%以上) |
| COD(化学耗氧量,毫克/升) | <2—3 | |
| BOD ₅ (五日生化需氧量,毫克/升) | $\leq 1—2$ | |
| 江水离子组成 | HCO_3^- 占阴离子总量92%, Ca^{++} 占阳离子总量71% | |
| 总固体量(毫克/升) | 衡阳以上100—200, 以下400左右 | |
| 年平均含沙量(公斤/米 ³) | 0.1—0.2 | |

二、采样与分析方法

一定自然环境单元要素的背景值,应对该单元要素有典型和普遍意义。因此,湘江水体背景值采样点,除设在兴安以上的河源江段外,还在兴安—零陵(老埠头)江段布设了采样点(图1),因为此段湘江流经山地峡谷区,人为污染影响小,水体自净能力强,水质基本保持起始状态,这些样品同中、下游水体(江水和沉积物)在物质组成及理化性状等方面,存在着密切的发生学联系,在探讨人为污染影响方面更切合实际。

自然环境因素存在一定的变化规律,因此环境背景值也有其波动范围,为避免在同一采样部位,因环境水文条件、沉积物质地、有机物质含量等因素引起元素浓度的变化,在湘江三个不同水文期(平、枯、丰水期)都进行了采样,取水样的同时,也采集了沉积物的样品。

所取样品分作两份,由中国科学院地理研究所和湖南省环境保护科学研究所的两个实验室,用统一的技术规范和分析方法测定。水样用聚乙烯瓶盛装,事先用14%左右浓度的硝酸浸泡处理洗净后备用;所采水样经酸化处理(PH在2左右),用石墨炉原子吸收分光光度计测定江水中的Cd、Pb、Zn、Cu、Si、Co、Fe、Mn等;用比色法测定Cr、用发射光谱法测定Ti、Zr、Sr、Ga、B等,用冷原子吸收仪测定Hg。沉积物样品用 $\text{HNO}_3\text{—HClO}_4\text{—HF}$ 消化提取,在火焰原子吸收分光光度计上测定Cd、Pb、Zn、Cu、Ni、Co、Fe、Mn;用比色法测定Cr;用发射光谱法测定Ti、Zr、Sr、Ga、B等;用示波催化极谱法测定As。以上水样及沉积物样品测试结果的偏差 $\leq 10\%$ 。

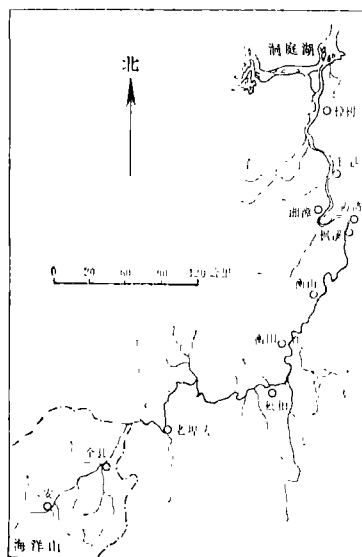


图 1

三、湘江江水及沉积物中元素的背景值及其特征

(一) 江水元素的背景值

表2列出的湘江江水中具有明显区域地球化学特征的金属元素Fe、Mn、Ca和湘江中、下游人为污染影响较大及常见的污染元素Cd、Zn等的背景浓度,同国内外一些河流及世界淡水的平均浓度加以比较(表3),可以看出湘江江水中这些元素的浓度有如下特征:

1. Cd、Cu、Zn、Pb、Hg、As、Cr等元素的浓度,在一般河水的低背景值范围内。这是由于上游江水的补给,主要来自石灰岩地区,这些元素在石灰岩中的含量较低,如Hg在碳酸盐岩石中的含量在0.04—0.09ppm, Hg主要存在于页岩(0.4ppm)和玄武岩中(0.09ppm)。

Cr在基性岩(1600—2000ppm)和超基性岩(170—200ppm)中丰富,而碳酸盐岩石含Cr贫乏(11ppm)。As在页岩(13ppm)和基性岩(2ppm)中的含量较高,在碳酸盐中含量较低。其他元素如Cd(0.035ppm)、Zn(20ppm)、Cu(4ppm)在碳酸盐中的含量都较在页岩和火成岩中低1—2个数量级以上^[2]。

表 2 湘江江水元素的背景值

Tab.2 Background values of Some elements in the river water of the Xiangjiang

| 元 素 | 样品数 (N) | 浓度范围 (ppb) | 平均值 (ppb) | 标准值 (±S) |
|-----|---------|------------|-----------|----------|
| Cd | 8 | 0.09—0.17 | 0.1 | 0.03 |
| Zn | 31 | 2—20 | 7 | 4 |
| Cu | 30 | 1—11 | 4 | 3 |
| Pb | 38 | 1—9 | 5 | 2 |
| Hg | 18 | 0.01—0.06 | 0.04 | 0.02 |
| As | 23 | < 1 | < 1 | |
| Cr | 33 | 0.9—3.0 | 1.6 | 0.8 |
| Mn | 10 | 3—70 | 24 | 18 |
| Fe | 28 | 15—930 | 160 | 230 |
| Ca | 19 | 27.6—55.6 | 35.7 | 8.8 |
| Be | 13 | <0.004 | <0.004 | |

表 3 湘江江水背景值和其他河水一些元素背景值比较

Tab.3 Background values of some elements in the Xiangjiang in comparison with those in other river water (单位: ppb)

| 水体名称 | Cd | Zn | Cu | Pb | Hg | As | Cr | Mn | Fe* | Be | 资 料 来 源 |
|---------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|------|--------|-------------------------------|
| 第二松花江河水 | 0.03 | 6.9 | 2.6 | 2.5 | 0.09 | | 3 | 0.019 | 0.74 | | 参考文献(15) |
| 长白山天池 | 0.010 | 11.5 | 4.3 | 13.8 | 0.03 | 0.65 | 0.95 | 4.5 | 38.2 | | 参考文献(7) |
| 地表淡水 | 0.07 | 10 | 1.8 | 0.2 | 0.01 | 2 | 0.5 | <5 | <30 | | 参考文献(9) |
| 世界河流 | | 10 | 5 | 3 | 0.07 | | 1 | 5 | 670 | | 参考文献(12) |
| 官厅水库 | | 1.7 | 3.17 | | | 2.57 | 1.83 | | 300 | | 参考文献(8) |
| 湘江上游 | 0.1 | 7 | 4 | 5 | 0.04 | <1 | 1.6 | 24 | 160 | <0.004 | 本 工 作 |
| 樟树江水 | 0.81 | 10 | 6.5 | 11.6 | 0.12 | 8.1 | 7 | 30 | | 0.004 | 1979年—1982年 湘江污染防治研究 成果 |

* 单位为 PPM

2. Mn的背景浓度较一般河水略偏高。这和上游地区锰矿的分布有关, 有的锰矿分布在湘江岸边, 在湿热条件下, 水体为富氧环境, 锰较铁活泼, 受到淋滤作用时, 仍有一部分锰进入湘江水体。

3. Be在江水中的浓度 $<0.004\text{PPb}$, 在一般河水的背景值范围内, 尽管湘江中下游沿岸地区有Be矿采冶厂矿, 但湘江江水中Be的浓度一般不超过 0.004PPb 。

4. 湘江流域风化壳富铁铝, 但江水中Fe的浓度没有明显增高, 主要是铁铝氧化物很少淋出风化壳和土壤层, 而随暴雨径流带入湘江中的含铁矿物的悬浮颗粒, 在湘江水体富氧环境中, 以三价铁的形态存在, 溶解度甚低($\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_3$ 的溶度积为 3.8×10^{-38}), 且易转入沉积物中。

表 4 湘江河床沉积物一些元素的背景值

Tab.4 Background values of some elements in the sediment of the Xiangjiang

| 元 素 | 样品数 (N) | 浓 度 范 围 (PPm) | 平 均 值 (PPm) | 标 准 差 ($\pm S$) |
|-----|---------|------------------|----------------|----------------------|
| Cd | 26 | 0.10—0.38 | 0.24 | 0.14 |
| Hg | 29 | 0.05—0.09 | 0.07 | 0.02 |
| Pb | 31 | 15—28 | 22 | 6 |
| As | 20 | 3—7 | 5 | 2 |
| Zn | 28 | 39—79 | 59 | 20 |
| Cr | 30 | 26—49 | 37 | 11 |
| Cu | 34 | 10—17 | 13 | 4 |
| Fe | 9 | 14200—25100 | 19600 | 5400 |
| Mn | 9 | 150—390 | 270 | 120 |
| Ca | 5 | 250—480 | 360 | 110 |
| B | 24 | 10—30 | 21 | 5 |
| Be | 22 | 0.5—3.0 | 1.0 | 0.8 |
| Ti | 23 | 2000—5000 | 3050 | 680 |
| Ni | 24 | 15—35 | 32 | 8 |
| V | 24 | 15—70 | 42 | 13 |
| Co | 24 | 5—10 | 8 | 2 |
| Zr | 24 | 50—350 | 270 | 74 |
| Sr | 12 | 50—50 | 50 | 0 |
| Ga | 10 | 5—10 | 6 | 2 |

表 5 湘江沉积物元素浓度与其它水体沉积物、残积物、土壤、岩石比较
Tab.5 Background values of Xiangjiang sediment comparison with the sediment of some other rivers and the remainder of carbonate

| 名 称 | Cd | Hg | Pb | Zn | As | Cr | Cu | Fe | Mn | Ca | B | Be | Ti | Ni | Zr | Co | Sr | Al | 资料来源 |
|--------|-------|------|-------|-------|------|------|------|--------|------|---------|----|------|------|------|-----|--------|-----|-------|----------|
| 南京黄棕壤 | 0.26 | 0.12 | 32.1 | 81.4 | 12.9 | 57 | 31.5 | | 737 | | | 22 | | 37.7 | | 17 | | | 参考文献〔3〕 |
| 世界土壤 | 0.5 | 0.05 | 10 | 50 | 5 | 100 | 20 | 38000 | 850 | | | | 4600 | 40 | 100 | 8 | | 79300 | 参考文献〔13〕 |
| 湖或沉积物 | 0.36 | 0.31 | 28 | 110 | | 59 | 43 | 43000 | 750 | | | | | 66 | | 15 | 142 | | 参考文献〔11〕 |
| 石灰岩 | 0.035 | 0.04 | 9 | 20 | 1 | 11 | 4 | 3800 | 1100 | 3203200 | 20 | 0. x | 400 | 20 | 19 | 0.1610 | | 4200 | 参考文献〔5〕 |
| 碳酸盐沉积物 | < 1 | 60 | 29 | 92 | 18 | 57 | 36 | 43000 | 95 | 590 | 22 | 1.0 | 1500 | 24 | 67 | 7.7 | 44 | 79000 | 参考文献〔6〕 |
| 非污染沉积物 | 0.4 | 0.35 | 34 | 118 | | 62 | 45 | 434000 | 760 | 590 | | | | | | 16 | 151 | | 参考文献〔11〕 |
| 湘江沉积物 | 0.24 | 0.07 | 22 | 59 | 5 | 37 | 13 | 19600 | 270 | 360 | 21 | 1.0 | 3050 | 32 | 270 | 8 | 5 | 65000 | 本 工 作 |
| 樟树沉积物 | 4.3 | 0.34 | 106.3 | 228.3 | 44.1 | 1500 | 32.2 | 25922 | 2000 | 1009 | 25 | | 1000 | 63 | | 8 | 55 | | 参考文献〔2〕 |

为了上下游比较,在表 3 中也列出了湘江近湖口江段(樟树)江水中一些元素的含量。可以看出,樟树江段江水中元素的浓度大都较这些元素的天然背景值浓度明显增高。这表明受到中、下游污染的江水,尽管由于江水自净能力较强,在进入洞庭湖前仍不能完全净化至背景值浓度。

(二) 湘江沉积物的元素背景值

湘江河床沉积物元素背景值的测定结果列在表 4 中。将湘江沉积物元素的背景浓度,同国内外发表的有关环境物质元素的天然浓度资料进行比较(见表 5),可以看出湘江河床沉积物中,Cd、Zn、Cr、Mn、Ca、Hg、Pb 等元素的含量偏低;B、Be、Ni、Co 等元素浓度在一般背景值范围,而 Zr、Ti 等元素浓度偏高,这与湘江流域的湿热条件及元素的环境特性有关。湘江上游地区,强烈的风化作用和淋溶过程使元素发生分异,具强迁移能力的元素大量淋失^[9],中度至弱迁移能力的元素 Cd、Zn、Cr、Mn、Hg、Ca、Pb 等部分淋失,在沉积物中的含量降低;只有 Zr、Ti 等非常稳定的元素,在上游沉积物中相对富积,而使含量增加。

此外,湘江上游沉积物中大部分微量元素浓度偏低,还和湘江上游广泛分布的石灰岩中的这些微量元素的浓度含量低有关。

湘江沉积物与石灰岩中元素浓度在分配比例上是一致的:例如,Cd、Ca、Zn、Cr、Cu、Be、Ni、B 等元素在湘江沉积物中的含量比石灰岩中相对累积,而 Fe、Ti、Zr、As 等元素高度累积,Ca、Mn 等元素的浓度则相对偏低(见表 5)。

表 5 也列出了湖口江段樟树采样点沉积物中一些元素的浓度。看出湘江中、下游水体人为污染影响较大的一些元素 Cd、Pb、Zn、As、Cu、Cr、Ni、Mn 都较这些元素的背景值高数倍至十余倍。根据该江段沉积物中存在很多活的蠕类及其残骸推测,在这一江段 Ca 的累积是由于生化作用引起的。而 Co、Sr、Fe 的浓度则无多大变化,说明这三种金属元素人为污染影响不大。Ti 的浓度较低,是由于它的水迁移能力弱,因而上游较下游相对累积。

表 6 湘江沉积物元素的相对累积系数 (Ki)

Tab.6 Relative accumulating coefficient
of elements in sediment of the Xiangjiang

| 迁移能力强的 | | 中度迁移能力的 | | 弱迁移能力的 | |
|--------|-------|---------|-----|--------|------|
| 元 素 | Ki | 元 素 | Ki | 元 素 | Ki |
| Ca | 0.001 | Hg | 1.8 | As | 5.0 |
| Sr | 0.08 | Pb | 2.4 | Fe | 5.2 |
| Mn | 0.2 | Zn | 3.0 | Zr | 14.2 |
| | | Cr | 3.4 | Ti | 7.6 |
| | | Cu | 3.3 | | |
| | | Ni | 1.1 | | |
| | | B | 1.1 | | |

为了阐明湘江水体沉积物在元素分配上出现这些差异的原因,可用元素在沉积物中的累积系数(K_i) (即某元素在石灰岩中的浓度与该元素在沉积物中浓度的比值)来表示。

计算结果列在表6,按计算所得元素相对累积系数的大小,将湘江水体沉积物中的这些元素划分成迁移能力强的(Ca、Sr、Mn等)、中度迁移能力的(Hg、Pb、Zn、Cr、Cu、Ni、B等)和弱迁移能力的(As、Fe、Zr、Ti等)。湘江沉积物元素含量的变化与这些元素的迁移强度负相关;迁移能力弱的在沉积物中的含量比例升高,迁移能力强的,在沉积物中的比例下降。但金属元素Cd计算所得的累积系数较高,这是由于对石灰岩中Cd的浓度估计偏低造成的。

四、小 结

湘江水体(包括水相和沉积物)中的大多数元素的浓度,在一般天然河水的背景值的浓度范围,并在低值界限。这是由于湘江上游地区地表广泛分布的厚层石灰岩中微量元素的含量低,再加上这一地区降水量丰富,地表径流丰沛,地表水矿化度低,使湘江上游水体中的微量金属的浓度较低。湘江上游江水和沉积物中元素浓度差异,则是由于湘江流域湿热的气候因素、强烈的淋溶作用,使元素发生区域分异,表现为难移动和稳定矿物中的元素相对富积,而迁移能力强的元素在沉积物中的浓度相对偏低。

控制湘江江水和沉积物元素天然浓度的环境因素是不同的。沉积物受后生地球化学作用的影响较大,而江水中元素的浓度则受该流域地区岩性和矿物组成的影响较大。湘江中、下游地区,由于开采、冶选铅锌矿和铜矿等人为因素的影响,Cd、Pb、Zn、Cu、As、Hg等进入湘江水体,在水体和沉积物中富积,使微量元素的浓度和组合关系发生变化,并导致水生态和环境效应的变化。在湘江水源保护中,背景值研究可用以预测和评价这种变化的程度。

参 考 文 献

- (1) 任美镠:中国自然地理纲要,商务印书馆,1979年。
- (2) 张立成、屈翠辉、董文江、章申:湘江水体中重金属的迁移转化和归宿,环境科学,(5),1981年。
- (3) 南京土壤所:北京、南京土壤中十二种元素的背景值,科学通报(2)1980年。
- (4) 南京大学地质学系:地球化学,科学出版社,1979年。
- (5) 武汉地质学院地球化学教研室:地球化学,地质出版社,1979年。
- (6) J, J康纳、H·T沙克立特等著(王景华、张立成等译):美国大陆某些岩石、土壤、植物及蔬菜的地球化学背景值,科学出版社,1980年。
- (7) 朱颜明:长白山天池水化学,地理科学,(1)1981年。
- (8) 王景华、郑建勋:洋河流域自然景观的地球化学特征,地理科学,(2)2,1982年。
- (9) A、N彼列尔曼:后生地球化学,科学出版社,1975年。
- (10) Föstner wittmann, 1979, Metal Pollution in the Aquatic environment. P87, P134, Springer-verlag, New York.
- (11) H.I. GoHerman, 1977 Interactions between sediments and fresh water (A) P94—103 (B) P390—397, Amsterdam.

- 〔12〕 Ronald J. Lantzy fred J. Mackenzie. 1979, *Geochimical et cosmochimica Acta*, Vol. 43(4)
- 〔13〕 重松恒信：分析化学，化学同人，1972年。
- 〔14〕 汤鸿霄等：粘土矿物吸附镉污染物的基本特征，环境科学学报，(2) 1981年。
- 〔15〕 中国科学院长春分院，第二松花江环境科学文集编委会：第二松花江环境科学论文集，吉林人民出版社，1982年。
- 〔16〕 张立成、董文江等：湘江河流沉积物重金属的形态类型及其形成因素，地理学报，38(1)，科学出版社，1983年。

STUDIES ON THE BACKGROUND VALUE OF SOME ELEMENTS IN THE XIANGJIANG RIVER

Zhang Licheng Zhangshen Dong wenjiang

Rao Lili Zhao Cuiliu

(Institute of Geography, Academia Sinica)

Pan Youmin Huang Zhang Li Jian

(Institute of Environmental Protection Hu Nan)

abstract

In this paper, the background value of Cd, Zn, Cu, Pb, Hg, As, Cr, Mn, Be, Fe, Ca in the Xiangjiang river water and that of Cd, Pb, Cu, Zn, Hg, Ca, Zr, B, Be etc in the sediment altogether of twenty elements were determined by atomic absorption spectrophotometer and other chemical methods.

The factor which influences the natural concentration and difference of distribution of the elements in the river water and in the sediment was analysed. It is clear the elements in the river water were controlled by regional climate, rock and hydrologic chemistry, and those in the sediment were effected by regional geology and hysterogetic geochemistry.