

说,湘江环境问题的解决应着眼于综合研究流域的自然条件、自然资源、环境和社会经济、人口等之间的关系,寻求在合理开发的前提下,发展经济,控制人口,保护环境。开发和发展必须符合资源有限的事实及生态系统的支持能力,要充分考虑环境的边界条件,必须考虑到子孙后代的需要,这就是环境保护意义的所在。

环境是一个包罗万象的大系统。欲寻求湘江环境问题的满意解决方案,必需运用现代控制理论中的大系统理论。大系统理论已经跨入了理论发展和实际应用互相促进的阶段,利用大系统理论来分析解决湘江环境问题,要探索以下三个课题:

1. 数学模型。特别是宏观环境的数学模型问题,其中包括湘江流域系统的输入输出描述问题,状态空间实现问题,从输入输出观测值决定模型结构或参数的测辨或估计问题。

2. 结构理论问题。湘江流域系统的可控性、可观性、可达性、可重构性、总体和局部稳定性、参数变化性、反馈方式和途径,湘江系统的不变子空间,可控性子空间,传输子空间等空间结构问题。特别是湘江流域的环境与自然条件、自然资源、经济发展、人口变化等各因素之间的相关函数或结构理论。

3. 湘江综合防治的控制方案问题。其中包括分散最优控制问题,多级递阶和多层控

制问题,其它非最优或次最优控制问题等等。这些问题中最关键的是要找出湘江环境的自净能力或环境的同化容量以及与各因素的关系,抓住这一线索,才能进一步解决控制方案问题。

上述三个问题几乎包括了现代控制理论和系统理论的全部内容,并涉及到湘江环境系统的一切方面。显然,这些问题的解决不是轻而易举的,但却是可能的。为此,必需用大系统理论来探索和分析湘江环境问题,探求湘江环境系统的结构理论和控制问题,发展和设计最优防治方案,为决策提供科学依据,在保护湘江流域环境质量的同时也促进流域的经济繁荣。湘江环境系统是一个涉及因素很多,结构上极其复杂的大系统,尤其是要重点考虑很多随机因素。建立湘江环境系统数学模型有三个基本步骤:1. 确定湘江环境系统的定义和性质,确定系统中关系最密切的系统综合因素或因子。2. 确定各因素之间的结构关系。3. 确定结构内部的相应参数或系数。湘江环境数学模型是湘江环境现象的定量模型,它以观测的数据和资料作为依据,以环境科学的理论作基础,借用适当数学方法建立起数学模型,包括宏观环境模型和微观环境模型。目前,还没有一种能为人们普遍接受的完善的环境数学模型,现有模型都有相当的近似性和一定的局限性,随着认识的深化,环境数学模型会逐渐完善。

湘江水体中重金属的迁移转化和归宿*

张立成 屈翠辉 董文江 章 申

(中国科学院地理研究所)

为探索湘江水体污染防治途径,近年来对湘江进行了全面的污染调查:包括对水体重金属的浓度、形态的分离分析。同时测定

了江水的主要理化特性(见表1)。湘江的水

* 参加工作的还有:饶丽莉、赵桂久、郑建勋、王同山。

表 1 湘江主要水文和理化特性

水文状况	年总径流量 (100Mm ³)	634
	月平均流量 (m ³ /sec)	平水期 1170(1979.7)
		枯水期 285(1979.11)
丰水期 10200(1980.5)		
理化特性	pH	7.0—7.5
	溶解氧	>7.0毫克/升(多处于饱和状态)
	硬度(德)	4.2—5.7
	COD	<2—3mg/l
	BOD ₅	<1—2mg/l
	离子总量和 主要离子	118—180mg/l (HCO ₃ ⁻ , Ca ⁺⁺ 各阴阳离子总量 80% 以上)
	总固体	衡阳以上 100—200mg/l 以下 400mg/l
	年平均含沙量 (kg/m ³)	0.1—0.2

文和理化特性,是影响水体污染物迁移转化的重要因素。调查表明,湘江水体受到 Cd、Pb、Cu、Zn 等重金属的污染,部分江段污染较重。重金属污染主要来自长期铅锌矿、铜矿的采选冶炼排放的废水。

本文根据大量的调查和测试数据,对湘江水体中重金属的迁移、转化和累积特点及其影响因素进行初步分析讨论,以正确评价湘江水体污染状况,为湘江污染综合防治提供科学依据。

一、湘江水体中主要污染物的 浓度及分布

1. 重金属的浓度

湘江水体江水和沉积物重金属的浓度各江段的变幅较大,特别是枯、平水季节更为明显(表 2);江水重金属的浓度变差 10³—10⁴;沉积物的浓度变差为 10²—10³,较江水小,这表明沉积物重金属的浓度变化较江水均匀和稳定。湘江水体重金属浓度变差较大,是由

于这些重金属天然浓度较低,点源污染源集中和高浓度排放引起的。

表 2 湘江水体中 Cd、Pb、Zn、Cu 浓度季节变化

重金属	样品 区分	季节(采样时间)		
		平水期 (79.7.8)	枯水期 (79.11)	丰水期(80.5)
Cd	江水 (ppb)	0.1—19.5	0.1—8.8	0.1—1.9
	沉积物 (ppm)	1.3—78.4	0.3—55.0	0.56—42.2
Pb	江水 (ppb)	1.6—*	8.8—490	7.1—67
	沉积物 (ppm)	20—2300	37.5—2436.5	30—1600.8
Zn	江水 (ppb)	4.7—*	8.0—624	20.3—151.2
	沉积物 (ppm)	12.2—6100	28.0—3412.4	30.2—4008.7
Cu	江水 (ppb)	6.5—*	7.0—100.7	10.4—42.6
	沉积物 (ppm)	9.2—720	10.0—1532.5	18.4—637.5

* 缺最高浓度资料

表 3 湘江江水中铜的浓度季节变化

采 样 季 节	平水期	枯水期	丰水期
中 值 (ppb)	0.85	0.54	0.36
>0.5ppb 的值占总数%	70	50	20
>10ppb 的值占总数%	15	0	0

表 2 和表 3 列出的数据表明,湘江水体特别是江水重金属的浓度,有平水期、枯水期>丰水期的趋势,可能和平水期江水主要以暴雨迳流补给,陆面表层含 Cd 等微量金属浓度高、粒径小于 200 目的微粒易被冲刷进入湘江,枯水期湘江流量较低,厂矿废水的污染影响相对增大,丰水期湘江流量大(约为枯水期的 36 倍,平水期的 10 倍),水位高,沿江排污沟渠泄流不畅,在中下游一些江段甚致发生顶托倒灌有关。但在近洞庭湖区江水重金属的浓度高于平、枯水期,这可能是由于丰

水期江水流量猛增,重金属水迁移能力增加,在河口区发生沉淀富集.

2. 重金属的分布模式

湘江水体中重金属的含量和分布有一定的特点.图 1 和图 2 是 Cd、Pb、Zn 的含量分布模式,它的特点是双峰式,一个峰出现于中游的松柏江段,江水Cd的浓度可达 19.5ppb 或更高,但在约 20 公里范围内净化恢复至原始状态.另一峰出现于下游的霞湾江段,江水 Cd 的浓度可达 15ppb, Pb 达 490ppb, Zn 达 640ppb. 沉积物重金属的浓度较松柏江段可高 5—10 倍,其影响范围也大.

江水重金属的浓度除上述二个高浓度区

外,大多在一般天然水背景值范围 $Cd \leq 1.0ppb$; Zn 和 Pb 在 $\leq 10ppb$, 但丰水期在入湖口区 Pb 可达 16.6ppb, Zn 可达 20.2ppb 较背景值略高. 沉积物与江水的含量分布模式不同的是,在河口区 Cd、Pb、Zn 的浓度仍可达 4.3ppm, 106.3ppm, 228.3ppm, 较中上游未污染区的背景值 (Cd 为 1.0 ppm, Pb 为 30ppm, Zn 为 100ppm)高数倍.

Cu 的含量分布模式与 Cd、Pb、Zn 的不同,虽在霞湾和松柏江段的浓度也成峰式,但江水 Cu 的浓度在浏阳河口以上变差不大,多在 55.4—100.7 ppb 范围波动,霞湾最高 (100.7ppb). 沉积物 Cu 的浓度在霞湾江段

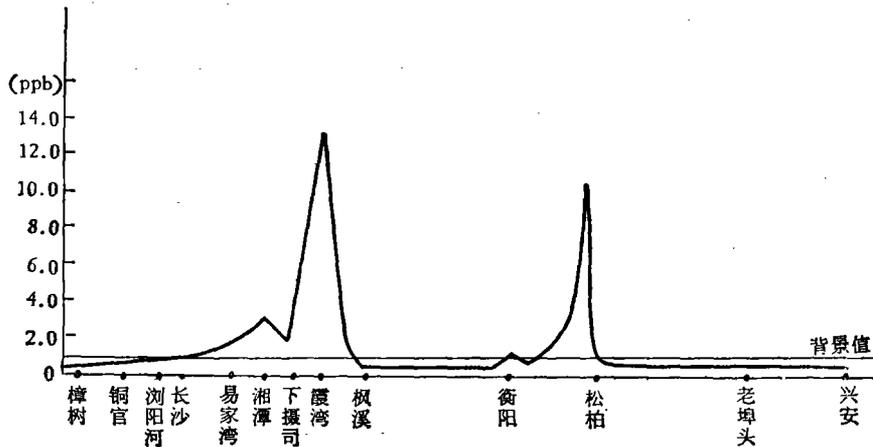


图 1 湘江江水 Cd 的分布模式(1979 年平水期)

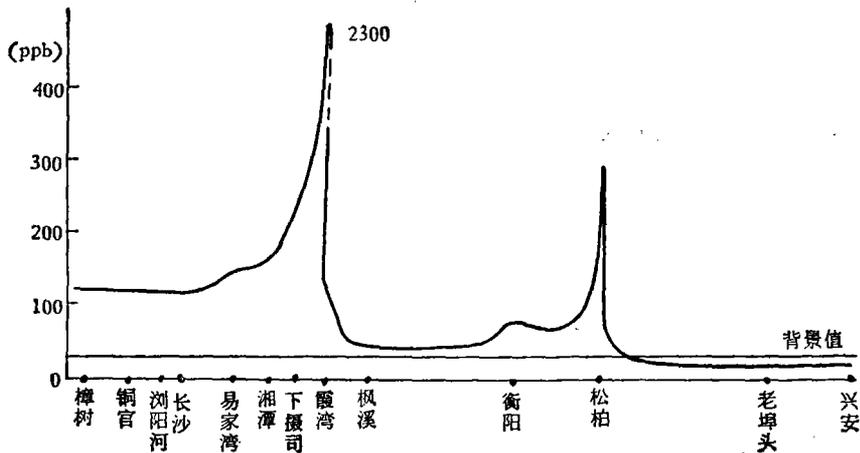


图 2 湘江沉积中 Pb 的分布模式(1979 年平水期)

出现的峰值可达 720—1532.5ppm, 在松柏和衡阳, 长沙也都可出现相对峰式(见图 4 和图 5), 在河口区仍可达 65ppm, 较中上游未污染江段沉积物 Cu 的浓度 (<30ppm) 高一倍左右。

Hg 在湘江水体中的分布为单峰式(图

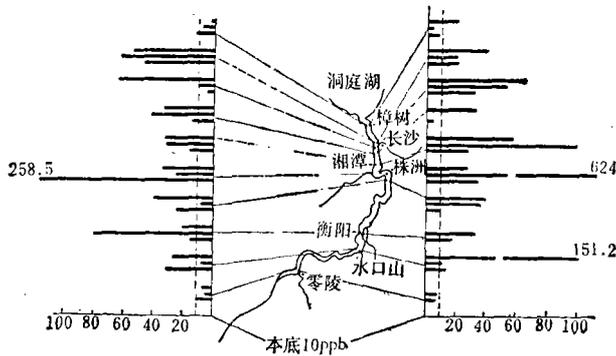


图 3 湘江江水 Zn 的含量分布

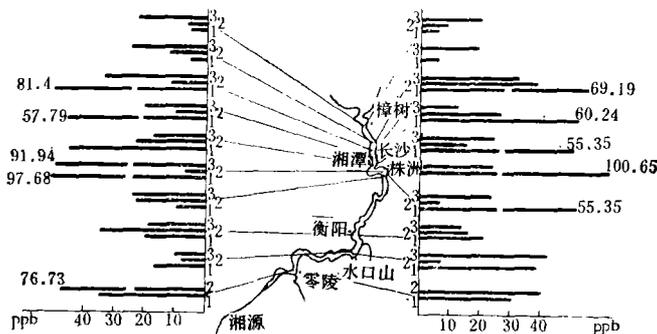


图 4 湘江江水 Cu 的含量分布

1—1979年7月; 2—1979年11月; 3—1980年5月。

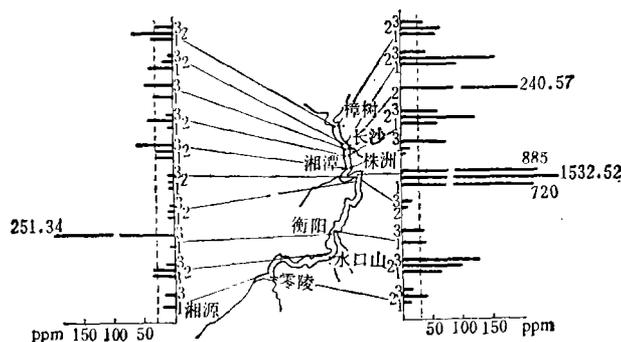


图 5 湘江底质 Cu 的含量分布

1—1979年7月; 2—1979年11月; 3—1980年5月。

6), 江水 Hg 的浓度一般在 0.2ppb 范围内, 但在霞湾江段可见到 0.8ppb 的值。沉积物 Hg 的浓度, 松柏以上江段一般在 ≤ 0.3 ppm, 松柏以下江段可超过该值。在霞湾江段形成一个浓度达 12.5—19.5ppm 的显著峰式, 以下至长沙江段形成一个含 Hg 偏高(接近 1ppm) 的江段, 说明湘江存在 Hg 的局部污染。

湘江水体重金属含量分布的这些特点, 是和厂矿污染源分布状况及江水的理化和水文条件的变化有关。例如 Cd、Pb、Zn 分布的两个高峰江段和水口山矿区与株洲有色金属冶炼厂大量排放含 Cd、Pb、Zn 废水是一致的, 该两大重金属污染源分别占排入湘江 Cd、Zn、Pb 等总量的约 35% 和 50%。

二、湘江水体中金属污染物的形态和迁移

表 4 列出了用 0.45μ 滤膜对湘江江水、悬浮态和溶解态重金属的分离结果, 可以看出虽然江水重金属总浓度(未过滤水样, 酸化至 pH<2 时的浓度)变化范围很大, 但溶解态金属浓度甚低, 变化幅度不大。溶解态 Cd、Cu、Pb 分别低于总 Cd 的 50%, 总 Cu 的 25%, 总 Pb 的 4%。

通过计算表明溶解态重金属: Cd、Cu、Pb 等的浓度与悬浮态的浓度线性相关显著(Cd 和 $r = 0.99$, Pb 的 $r = 0.98$)。悬浮态重金属的浓度随总浓度而增加, 但其回归系数不同, Pb 为 1.02; Cu 为 0.92, Cd 为 0.56, 这表明它们的水迁移能力 $Cd > Cu > Pb$ 。

按 A. Tessier 的方法, 对湘江河床不同类型的沉积物重金属的地球化学形态做了分离分析。图 7

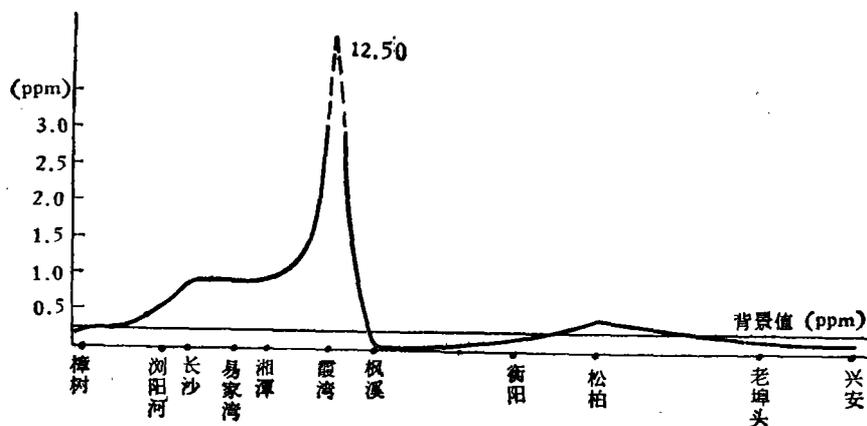


图 6 湘江沉积物 Hg 的分布模式 (1979 年枯水期)

表 4 湘江江水中重金属的形态

重 金 属	样 品 数	未过滤样浓度范围 均值	过滤样浓度范围 均值	两组数据差数显著性检验结果	
				A	P
Cd	23	$\frac{0.1-15.0}{1.46}$	$\frac{0.1-6.8}{0.63}$	2.347	<0.05
Cu	21	$\frac{65-100}{30.03}$	$\frac{4.1-20.6}{7.3}$	4.049	<0.001
Pb	20	$\frac{1.3-490.9}{32.3}$	$\frac{\text{未检出}-6.4}{1.3}$	3.798	<0.005

表明了湘江沉积物重金属的形态特征:

(1) 可代换态微量金属 Cd、Zn、Cu、Pb 的量所占比例都很低, 最高不超过 2%。但大量元素中的 Ca 可达 30%; 几乎不存在可代换性 Fe。

(2) 碳酸盐态的微量金属, Pb 占总量 23—33%, 其次是 Cd, 占总量的 9—33%; Zn 占总量的 6—18%, Cu 仅占 1—6%。

(3) Fe、Mn (水合) 氧化物态的 Cd 占的比例在 15—65%, 其次是 Zn 占 15—28%; 不同沉积物 Cu 和 Pb 含量变化较大, Cu 从 2—27%; Pb 从 3—19%。

(4) 有机质硫化物态微量金属占总量的比例变化较大, Cu 占 7—41%; Cd 占 6—24%, Zn 占 5—25%, Pb 占 0—24%。

(5) 晶格态(残渣态)金属是指除以上四部分(非残渣态)外, 存在于矿物晶格中的金属。在湘江水体中这一形态的金属 Cu、Pb、

Zn 一般占 50% 左右, Cd 较低, 约占 35%。

湘江水体中重金属的形态特征表明, 在湘江流域典型的湿热气候条件下, 尽管地质淋溶强烈, 但由于上游广泛分布石灰岩, 江水中 Ca^{++} 和 HCO_3^- 大量存在, $CaCO_3$ 的溶解和淀积作用相当活跃, 它和湿热气候条件下所具有的 Fe、Mn 水合氧化物的沉淀作用可能是江水微量金属净化的主要机制。与某些研究报道不同, 湘江水体中的微量金属除 Cu 外, 有机结合态的量所占比例不高, 这可能和水体有机质浓度低 (BOD_5 一般在 1—2 ppm 以下, 沉积物有机质含量一般 <0.1—1.0%) 有关。

从各类沉积物碳酸盐态, Fe、Mn 氧化物态和有机硫化物态的微量金属比例看, 上述过程在湘江水体中可能同时进行, 但是不同的金属有不同的趋向; Cd 和 Zn 主要趋向于同 Fe、Mn 氧化物和碳酸盐结合。Pb 主要

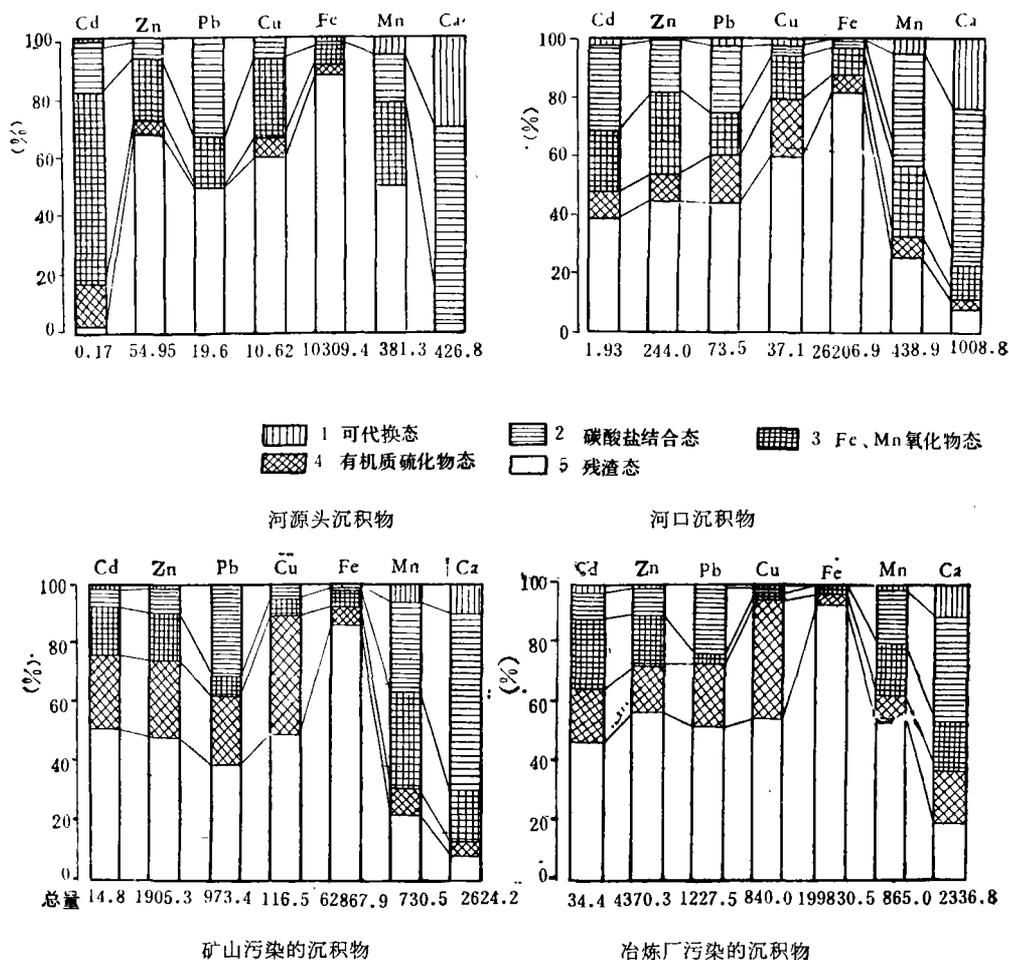


图 7 我国亚热带地区河流沉积物重金属形态比例

趋向于同碳酸盐结合。Cu 主要趋向于同有机质结合；由于上述过程的进行，对游离的微量金属强烈的竞争作用；因此，沉积物中不大可能存在大量可代换态微量金属，这可能是沉积物中可代换态微量金属所占的比例很低的原因。

从江水溶解态 Cd 占的比例较大和沉积物非残渣态 Cd 占的比例较高，似表明该水体中 Cd 较 Pb、Cu、Zn 有较强的活动性能。

重金属的线性相关

在水体中 Zn/Cd 是判断 Cd 污染和生物效应的重要指标。湘江沉积物中 Zn/Cd 相关性明显 $r = 0.79-0.95$ ，但 Zn/Cd 值

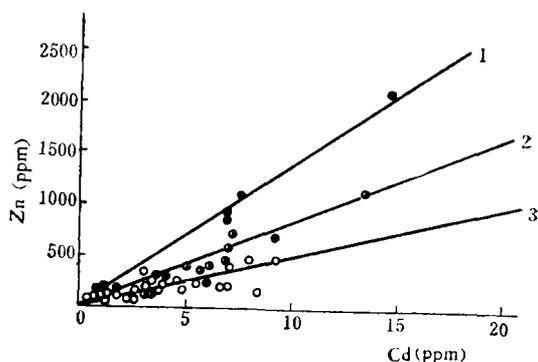


图 8 湘江沉积物中 Zn、Cd 的相关关系

- 1. 枯水期 $\hat{y} = -52.42 + 59.75x \quad r = 0.89$
- 2. 平水期 $\hat{y} = 24.48 + 80.59x \quad r = 0.95$
- 3. 丰水期 $\hat{y} = 49.12 + 135.87x \quad r = 0.79$

有随湘江流量增大而增大的趋向(图 8)，变动于 50—140；较世界天然河流沉积物的

Zn/Cd = 314 值小, 表明湘江沉积物中 Cd 富积.

三、湘江水体中重金属的累积和归宿

1. 进入湘江水体的金属, 主要累积在沉积物中, 同一断面江水和沉积物中重金属浓度变化有相同趋势, 因此可以计算沉积物重金属的累积系数:

$$k_s = \frac{c_s}{c_w}$$

k_s : 沉积物重金属的累积系数

c_s : 沉积物重金属的浓度

c_w : 江水中重金属的浓度

对各段面 k_s 的计算结果表明, 湘江河床沉积物中重金属高度累积:

$$Zn = 10^4 - 10^5$$

$$Cu = 10^3 - 10^4$$

$$Pb = 10^4 - 10^5$$

$$Cd = 10^3 - 10^4$$

Zn, Pb > Cd, Cu 表明 Zn、Pb 较 Cd、Cu 更易进入沉积物.

2. 湘江水体重金属的含量分布模式可以表明, 洞庭湖是湘江水体中重金属的归宿地, 按表 5 所列湘江不同季节的迳流量和入湖口江段重金属的平均浓度, 概略计算了通过江水输入洞庭湖的重金属量和从表层沉积物重金属浓度计算出的, 由河床泥沙输入洞庭湖的金属量, 其总量 Cd 为 65.6 吨, Zn 为 3449.5 吨, Pb 为 2211.1 吨, Cu 为 1553.5 吨, 其中由泥沙输送的 Cd 占 71%, Zn 占 71%, Pb 占 51%, Cu 占 34%.

表 5 湘江输入洞庭湖的重金属总量

季 节	迳流量 (亿米 ³)	Cd		Zn		Pb		Cu	
		平均浓度	输入量 (吨)	平均浓度	输入量 (吨)	平均浓度	输入量 (吨)	平均浓度	输入量 (吨)
枯水期(10—12 翌 1—2 月)	120	0.32ppb	3.8	6.23ppb	74.8	14.0ppb	168	7.8ppb	93.9
丰水期(3—6 月)	392	0.36ppb	14.1	20.3ppb	793.8	22.1ppb	866.3	21.7ppb	849.1
平水期(7—9 月)	122	0.12ppb	1.2	9.43ppb	115.0	2.4ppb	29.3	6.5ppb	79.4
江 水	634		19.1		983.6		1063.6		1022.4
泥 沙	1080(万吨)	4.3ppm	46.4	228.3ppm	2465.9	106.3ppm	1147.5	32.2	531.1
总 计			65.6		3449.5		2211.1		1553.5

四、小结和讨论

1. 湘江流域地处我国亚热带地区, 受季风降雨影响, 流量的季节变化较大, 水文条件和江水的理化特性对重金属污染物的分布和迁移转化有很大的影响.

2. 湘江水体受到重金属 Cd 等较普遍的污染, 但大多江段浓度较低, 受采选和冶炼铅锌矿污染的霞湾江段 Cd 的浓度可达 15ppb, Zn64ppb, Pb490ppb; Cu100.7ppb, Cd、Pb 和 Cu 超过了我国地面水标准 (Cd 为 10

ppb, Pb 和 Cu 为 100ppb). 松柏江段 Cd 可达 19.5ppb 也超过了地面水标准.

3. 在湘江流域湿热条件和石灰岩广泛分布的区域地质条件下, Fe、Mn 水合氧化物和碳酸盐的沉淀作用及有机质的结合作用, 可能是江水重金属主要的净化机制, 但 Cd 和 Zn 趋向于同 Fe、Mn 水合氧化物和碳酸盐结合, Pb 趋向于同碳酸盐结合, Cu 趋向于同有机质结合.

4. 湘江水体中的重金属可输入洞庭湖, 每年向洞庭湖输入约 65.6 吨 Cd, 3449.5 吨

Zn, 2211.1 吨 Pb, 1553.5 吨 Cu, 其中一部分是污染来源的, 通过江水输入的量, 丰水期 Cd 约占 80%, Zn 约占 81%, Pb 约占 82%,

Cu 约占 83%, 表明这些金属主要是在丰水期输入洞庭湖的。

(参考文献略)

湘江表层底泥中重金属化学形态的研究

毛美洲 刘子慧 魏金玺

(中国科学院环境化学研究所)

前 言

迄今为止, 人们常以江湖河海水体沉积物中重金属的总量作为调查、评价重金属在沉积物环境中的含量水平和分布规律, 并据此来推断水体的污染类型和状况。对重金属在沉积物中的形态和其相互转化的研究还不多, 这样, 有时就会得出一些不符合实际情况的结论。水中的重金属离子在一定条件下, 由于离子交换、共沉淀、吸附、水解、络合、絮凝等理化作用, 最终绝大部分进入沉积物。而在条件变化时, 又有一部分重金属由于扩散、解吸、溶解、氧化还原和络合作用, 以及生物及物理影响等因素的作用, 又从沉积物重返水相。前一过程的结果使水质得到一定程度的净化, 后一过程则使水体溶液的重金属浓度增高, 出现明显的次生污染。这两种过程几乎都是在水—沉积物界面进行的, 而且只是水体沉积物中一部分(而不是全部)金属参加了反应, 参加反应的金属的多少、反应的方式与程度皆取决于水体和沉积物中金属的形态、水质条件、沉积物组成和环境因素。所以, 研究沉积物, 特别是表层底泥中重金属的化学形态, 对于弄清它们对水体污染的程度与状况、污染物的迁移转化机制与规律, 寻求防治重金属污染的措施, 都有一定的意义。

近年来, 国内外一些学者为探索重

金属在沉积物中化学形态的分配与反应机制, 在土壤化学方法的基础上, 筛选一些选择性好的化学试剂, 借助某些理化分离技术, 针对沉积物的基本组成与性质, 按重金属的环境化学行为, 把沉积物中的重金属分成若干级分, 以判别它们的形态分布与可能的反应机制。本工作以湘江为背景, 采用逐级浸取法将所得样品中的镉、铜、铅、锌分成了水可溶态, 阳离子交换态, 碳酸盐结合态、铁锰水合氧化物结合态、有机物结合态及残余态等六种形态。

级分选择的根据:

级分 1, 水可溶态: 它包括沉积物和水相互作用, 由于扩散、交换而能溶解到水中的部分痕量金属, 也包括沉积物中的间隙水。

级分 2, 阳离子可交换态: 是沉积物或其组分(粘土矿、铁/锰水合氧化物、腐植质等)吸附的痕量金属。它们可以和水溶液中的阳离子进行交换反应, 这种反应受水中离子组成的影响。

级分 3, 碳酸盐结合态是指可和水中的碳酸盐、重碳酸盐结合并与碳酸钙等共沉淀而生成的沉积物碳酸盐相里的痕量金属。很明显, 这个级分受 pH 的控制。

级分 4, 铁/锰水合氧化物结合态: 水体颗粒物中的铁、锰水合氧化物是以结核、凝结核、白垩质等存在, 或者直接包覆于颗粒上。这些氧化物对于痕量金属有很强的吸着能