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，最终极大部分进入沉积物。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一沉积物界面进行的，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：是沉积物或其主要组分（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、凝结物、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

力。但在厌氧条件下(即 Eh 低)是热力学不稳定的,即易释放出来.

级分 5 ,有机质硫化物结合态: 水体中存在着各种有机质,如活机体、碎屑, 腐植质及矿粒上的包覆物等, 它们会与各种痕量金属结合. 在氧化态的水体里, 有机质会降解而使可溶解的痕量金属释放出来.

级分 6 ,残余态: 除去了上述 5 个级分后,余下的固体主要是某些原生和次生矿物,其晶格里固定着某些痕量金属. 随着矿岩的风化,它们也在水体中进行机械迁移. 在自然界的正常条件下, 这些金属是不能释放到溶液里的.

实 验 部 分

(一)样品 1979 年 7 月下旬乘船取自丰水期的湘江各站位（见图 1）之右岸（离岸 30—50 米). 抓式取泥器取出底泥后, 用塑料勺挖取其中心部分于聚乙烯袋中, 风干后在 105℃ 的烘箱中烘 4 小时, 再用玛瑙研钵研磨至 80—100 目,贮于保干器中备用.

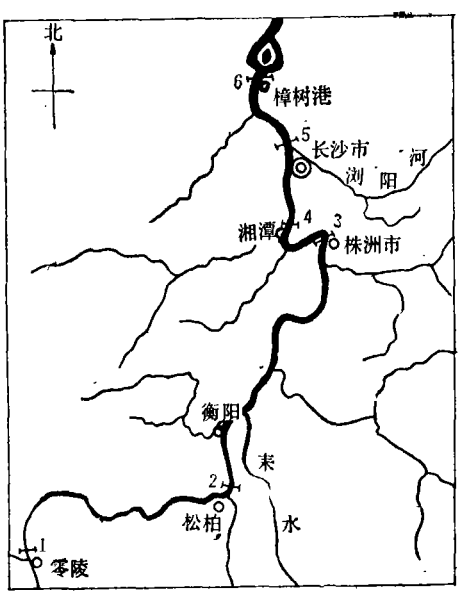

图 1 湘江底泥采样站位示意图

(二) 分离方法 逐级浸取法的操作程序如图2所示.浸取操作用带机械搅拌的水密封的特制离心管 (80 毫升) 在自装的恒温水槽中进行. 在 1、2、3 级分浸取中,温度为 25±0.5℃, 第 4 级分为 96±0.5℃,第五级分为 85±0.5℃. 为防止管壁对重金属的吸附影响,用硅烷对离心管进行了处理.消解操作(第 6 级分)是在铂金蒸发皿中进行的. 每步浸取完后,用4000转/分离心机离心 30 分钟,倾出上清液供分析镉、铜、铅、锌的含量,余下的底泥相用石英二次蒸馏水 20 毫升洗涤二次,洗涤液弃去.

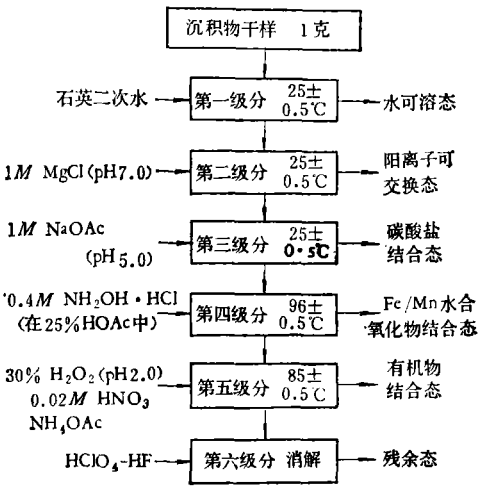

图 2 沉积物中重金属形态逐级浸取程序

(三) 分析方法 镉、铅、锌在各级分中的含量用 AD-1 型极谱仪, 以银基汞膜电极为工作电极,银/氯化银电极作参比电极进行分析.

各级分中铜的分析用 JP-1 型示波极谱仪,以黄金电极为工作电极, 银/氯化银电极为参比电极, 铂金电极为对极的三电极体系的阳极溶出示差法进行测定.

实验结果与讨论

(一) 湘江表层底泥中镉、铜、铅、锌四个金属元素的化学形态结果列于表 1.

1. 除镉以外,铜、铅、锌的水溶态都能测出,但多在 1% 以下. 这主要包括间隙水及可能是它们存在少量的水溶性盐类, 或被吸

表 1　湘江底质中重金属化学形态的分配

重金属	形态 \ 站位 / 含量		1	2	3	4	5	6	平均百分比(%)
镉	I		n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
	II	mg/kg %	0.05 8	0.75 59	62.7 58.4	1.74 51	1.01 37	0.12 19.5	38.75
	III	mg/kg %	0.48 77	0.28 21	36.5 34	1.43 41	0.07 3	0.20 33	34.8
	IV	mg/kg %	0.09 15	n.d	4.74 4.4	0.18 5	1.58 57	0.24 39	24
	V	mg/kg %	n.d	0.26 20	3.34 3.1	0.09 3	0.08 3	0.05 8.2	7.4
	VI		n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
	Σ	mg/kg	0.62	1.49	107.28	3.44	2.74	0.61	
铜	I	mg/kg %	0.67 1.5	3 1.6	0.44 0.05	0.24 0.05	1.8 0.7	1.4 0.7	0.8
	II	mg/kg %	0.1 0.2	12.7 6.8	1.14 0.1	0.88 0.9	7.9 3.1	0.8 0.4	1.9
	III	mg/g %	4 8.8	37.4 20.2	6.0 0.6	10.6 10.7	33 13.1	4.55 2.4	9
	IV	mg/kg %	2.4 5.2	37.9 20.4	2.02 0.2	5.2 5.2	20.1 8	8.9 4.7	7.1
	V	mg/kg %	8.57 18.8	16.8 9.1	462.8 48	16.9 17	16.3 6.5	6.97 3.7	17.2
	VI	mg/kg %	30 65.6	77.8 41.9	511.9 54	65.63 66	173.3 68.7	165 88	64.5
	Σ	mg/kg	45.7	185.6	948.3	99.45	252.4	181.07	
铅	I	mg/kg %	0.50 0.7	0.34 0.3	0.60 —	0.29 0.3	1.0 1.3	0.21 0.1	0.5
	II	mg/kg %	0.50 0.7	4.71 4.4	2.64 0.1	0.59 0.6	0.97 1.3	24.03 13.5	3.4
	III	mg/kg %	1.54 2.3	47.97 44.4	83.45 3.5	31.05 32.3	11.92 15.8	52.3 29.3	21.3
	IV	mg/kg %	2.55 3.8	21.3 19.7	1724.5 72.9	27.6 28.8	16.77 22.20	29.82 16.7	27.4
	V	mg/kg %	10.54 15.8	7.84 7.3	113.29 4.7	5.96 6.2	3.33 4.4	3.2 1.8	6.7
	VI	mg/kg %	51.07 76.6	25.86 23.9	466.67 19.5	30.5 31.8	41.67 55	68.85 38.6	40.9
	Σ	mg/kg	66.7	108.02	2391.2	95.99	75.66	178.42	

续表 1

重金属	形态 \ 站位 含量		1	2	3	4	5	6	平均百分比 (%)
锌	I	mg/kg %	3.29 3.2	0.43 —	0.32 —	0.39 0.03	0.51 0.06	0.66 —	1
	II	mg/kg %	0.56 0.5	10.64 0.2	354.9 13.8	19.2 1.5	45.05 5.6	208.5 6.77	4.7
	III	mg/kg %	14.66 14.3	26.99 0.4	747.5 29	385.2 30.8	161.2 20.2	396 12.86	17.9
	IV	mg/kg %	0.39 0.4	42.36 0.7	84.9 3.3	395.8 31.6	114.19 14.3	36.9 1.2	8.6
	V	mg/kg %	23.2 2.3	118.59 1.9	349.1 13.6	43.39 3.5	26.78 3.4	25.78 0.8	4.2
	VI	mg/kg %	81.1 79.3	6120.4 96.8	1038.5 40.3	407.6 32.6	450 56.4	2412.22 78.30	48.95
	Σ	mg/kg %	102.3	6319.7	2575.2	1251.6	797.7	3080.1	

注：I=水可溶态，II=阳离子可交换态，III=碳酸盐结合态，IV=Fe/Mn 水合氧化物结合态，V=有机物结合态，VI=残余态，Σ=总量，浓度单位为 mg/kg 干样，n.d=未检出.

附在底泥颗粒上结合能力弱的离子或简单络合离子与水交换或向水体扩散造成的. 它与底泥的机械组成和化学性质等因素有密切的关系. 从表 1 可以看到,江的下游,颗粒物粒径小,比表面大，故其水可溶态应趋于增高. 但锌、铅在上游底泥中水可溶态高,这可能是它们的易溶性的化合物较多,对铜而言,因其有机结合态高,故比表面影响大,下游的水可溶态比例趋高.

2. 底泥中铜、铅、锌交换态的绝对含量远大于镉,其次序为铜>锌>铅>镉,但它们各占总量的百分率是镉最高,约 59%，其余铜、铅、锌的阳离子可交换态所占的比例多在5%以下. 湘江水质之 pH 值在 7 左右,应有利于粘土矿对这几种金属的吸附. 底泥中镉的阳离子可交换态比例高的原因，根据对湘江水中镉的形态分析结果,水中 80% 左右的镉是以不安定态(即自由离子或弱结合的络合物)形态存在. 又根据粘土矿对镉的吸附研究[5]，湘江底泥中粘土矿对镉有一定的吸附能力，所以镉的阳离子可交换态较高. 根据实验数据可以初步判断，四元素的水可溶态加上阳离子可交换态占各自总量的百分率次序（见图 3）为：镉>锌>铅>铜.

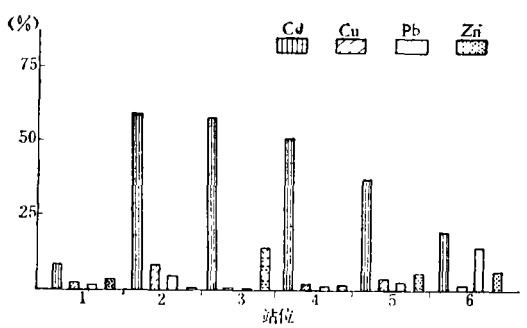

图 3　水可溶态+阳离子交换态的(百分比)分布

3. 碳酸盐结合态变化范围较大(见图 4)大多在 20% 左右. 说明碳酸盐结合态是该水域沉积物中重金属的主要形态之一. 湘江流域在衡阳以上主要为碳酸盐类岩石，其江水之年平均 pH 值在 7.0 以上,有利于碳酸盐对重金属的结合. 在 pH7，25℃ 铅、镉、锌、铜的碳酸盐之溶度积的对数负值，分别为 13.1, 11.3, 10.8 和 9.6,在理想状态下，$PbCO_3$

的值高，其碳酸盐结合态似应最高，但据水体中 Pb 的形态分布，它的不安定态只占可溶解态的 13—32%，比镉的比例小得多，又据 Florence 的报道，水体中的锌主要是以水合离子及弱结合的络合物形式存在．所以本实验得到的四元素之碳酸盐结合态之次序与阳离子可交换态之情况类似：镉＞铅＞锌＞铜．

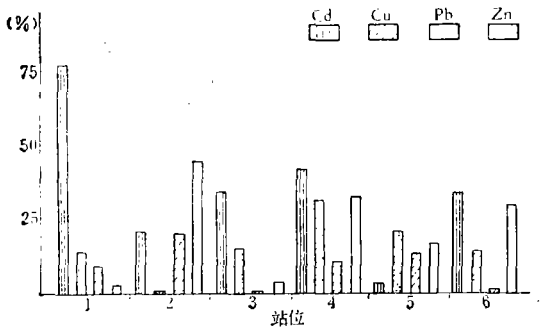

图 4　碳酸盐结合态的(百分比)分布

4. 从数据可见(见图 5)，铁、锰水合氧化物对重金属的作用对四个元素都较显著．这主要是湘江流域分布最广的是红壤，其次为黄壤等，随着地表迳流带入湘江的大量悬浮物，主要是红壤、黄壤的表土，它们富含铁铝氧化物，能够提供较多的铁锰水合氧化物与这些金属离子发生作用，但由于它们常分布在机械组成细的粘粒中，因此它们在中下游的作用更为显著．其结合顺序为：铅＞镉＞锌＞铜(见图 8)．

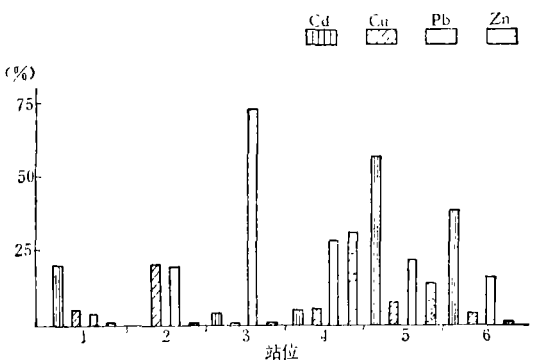

图 5　铁锰水合氧化物结合态的(百分比)分布

5. 有机质对重金属的影响也较明显（图 6）．上游地区主要是天然腐殖质的作用．中下游地区的有机质来源除天然腐殖质外，人类活动(工业排废和生活废物)及动物排泄物显著增高．我室曾测定 5 号站位之底泥的腐殖质含量为8/1000．它们与重金属进行的反应是强烈的．镉的有机物结合态偏低，主要是受镉本身的性质及在水体中的分配的制约．水体中铜的结合态高，反映在底泥中的有机结合态也高．其中次序是：铜＞铅＞镉＞锌．

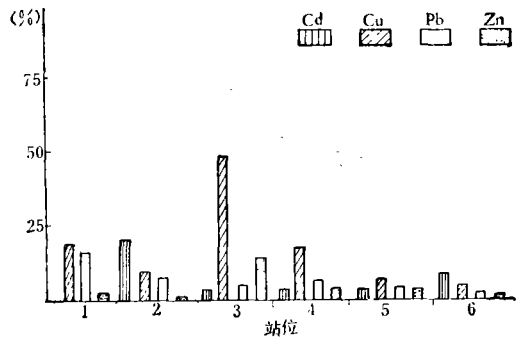

图 6　有机物结合态的(百分比)分布

6. 残余态的金属主要是结合在矿物颗粒晶格里的金属．它是岩石矿物自然风化或矿山及冶炼加工中的残留物．如在第 3 站位，残余态之值低，正反映该地区的金属主要是有色金属冶炼造成的，2 号站位锌的残余态高，说明该处底泥的锌多残存于矿山排废的颗粒物中．总的趋势是下游的残余态趋高．从保护环境的角度看，残余态越高，对环境污染的可能性越小，因为这种结合态非常稳定，在正常环境条件下，它们中的金属是不会再进入水体的．湘江中铜、铅、锌的残余态分布情况绘于图 7 中．各站位镉之残余态均未能检出．

（二）就各金属而论，按各形态之平均百分比值相比较(图 8)则有：

镉：阳离子可交换态＞碳酸盐结合态＞铁锰水合氧化物结合态＞有机物结合态≫水可溶态及残余态；

铅：残余态＞铁锰水合氧化物结合态＞碳酸盐结合态＞有机物结合态≫阳离子可交

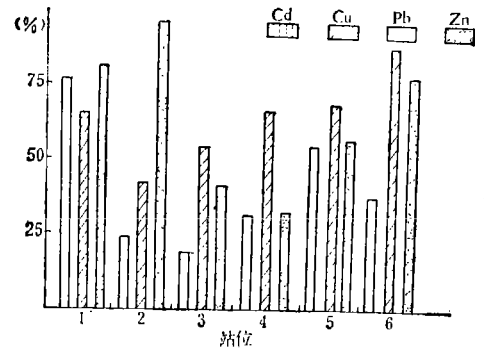

图 7　铜、铅、锌残余态的(百分比)分布

换态＞水可溶态；

铜：残余态≫有机物结合态＞碳酸盐结合态＞铁锰水合氧化物结合态＞阳离子可交换态＞水可溶态；

锌：残余态＞碳酸盐结合态＞铁锰水合氧化物结合态＞有机物结合态＞阳离子可交换态＞水可溶态.

这种分布情况与它们在水体中的形态分布是一致的[4,7].

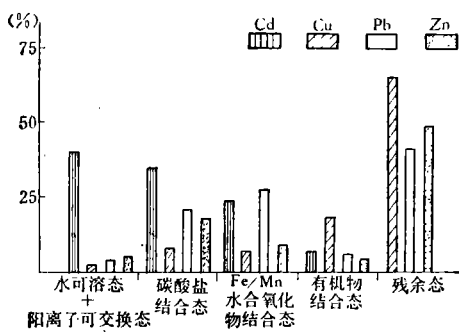

图 8　各种结合态的(百分比)分布平均值

(三) 考虑到重金属的生物效应，我们试将底泥中重金属的形态划分为易可给态，中等可给态和惰性态三类．易可给态包括本工作中的水可溶态和阳离子可交换态，镉的易可给态很高，平均达 40%，铜、铅、锌之值在 5%以下．中等可给态，它们的重金属在环境条件发生某种程度的变化时能释放到水中，造成次生污染．这部分比重较大，对镉可近 60%，铜、铅、锌则在 50—60% 之间．惰性态即残余态中的重金属在正常条件下可以长期稳定在沉积中．以 4 号站位为例，它们的形态分布与生物可给态的分类示于图 9.

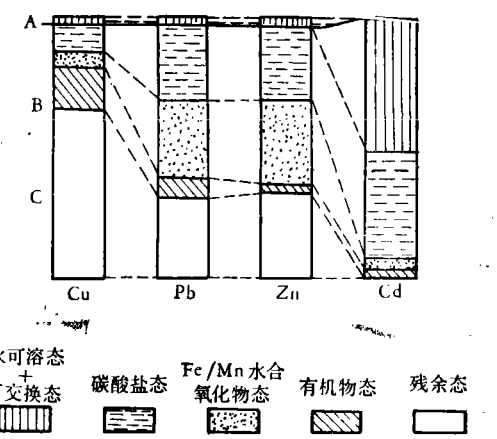

图 9　4 号站位各金属的形态分布与生物可给态的分类
A 易可给态；B 中等可给态；C 惰性态.

(四) 重金属的归宿　湘江是我国"有色金属之乡"湖南省的最大河流．矿山、有色金属冶炼、金属加工等工业向湘江排入大量废物．而湘江流域雨量充沛（年平均降雨量为 1400 毫米左右），江水流量大(年迳流量在中下游达600多亿立方米，洪峰迳流量高达 1 万乃至 2 万立方米/秒)，由于河床梯度大，上中游水土流失严重，平均年含沙量为 0.17 公斤/立方米，平均年输沙量可达一千万吨．这样，水体中的重金属元素就顺江迁移至下游，在洪水期，由于大水量的剧烈冲涮，使重金属的机械迁移更为突出．事实上，洪水期后，中上游的河床里的底泥样品多为砂砾、细砂．而在下游的6号站位，则河面宽阔、水流平缓，淤泥层厚，其中之重金属量反而增高．由于重金属的水解、络合、絮凝作用，以及由于中上游迁来的泥沙沉积，造成重金属在河口地区的富集，同时也表现在它们的残余态增高上(见图 7).

结　　语

用逐级浸取法将湘江表层底泥分成六种形态，并考虑到重金属的生物可给性，试将六

种形态划分为：易可给态、中等可给态和惰性态.利用这六种形态和三类可给态，对于研究湘江的重金属污染状况与规律，以及研究其生物效应和自净能力会有一定价值.

根据前面的数据可见：镉的可给态很高，这对水生物的影响是不容忽视的. 铅、锌、铜的残余态虽高，但它们的中等可给态仍达 40—60%，由于 2、3 号站位是矿山、有色冶炼和化学工业的重点地区，排废浓度高，所以应特别加强这些地区工业废物的治理，控制废物排放，切断污染源，充分利用水体中粘土矿、碳酸盐、铁锰水合氧化物等对重金属的作用. 如能这样，则可预期，依靠湘江本身的自净能力，控制住已进入水及底泥中的重金属是可能的.

致谢：本工作承刘静宜、彭安同志指导，崔春国同志完成铜的分析，湖南省环保所协助取样，特此致谢.

（参考文献略）

霞湾港江段稀释自净能力的研究

——湘江(株洲市)霞湾港江段废水污染带的调查

曾北危　章亮庄
（湖南省环境保护研究所）

李耀中　詹维源
（华东水利学院）

一、前　言

河流的稀释自净能力，就是利用河流的自身能力（使受到污染河段的污染物质浓度降低)达到减少污染的目的. 从稀释自净的机制来看，主要是物理过程：这种能力与河流自身的水文特征，平面形态和河床的粗糙程度有关. 也和不同的污染物质，污水的排放方式和排污口的型式有关. 一般常用的明渠、岸边、表面出流（如霞湾港）的排放方式，除了在较小的河流里污水与河水能够在排污口附近完全混和以外，通常都要形成污染带. 对于形成污染带河段的稀释自净能力的研究，经过初步踏勘以后，我们选择从株洲市霞湾港下游湘江干流的废水污染带的调查开始.

霞湾港，是株洲市清水塘工业区的排污渠道，全年排放的工业废水和生活废水约一亿三千九百多万吨，日平均排放量为 38.6 万吨；全年排放的各种污染物约10.2万余吨，渠水终年呈黑褐色，多泡沫，有刺激性臭味. 水中的溶解氧值为零. 使霞湾港下游湘江干流的水体污染和底泥（汞、镉、铜、锌、砷、六六六等九种有害物质）的污染是全湘江较为严重的江段.

二、调查河段概况和断面布设

霞湾港排污口位于株洲市西部，调查江段自排污口上至株洲市枫溪港 4 公里，下至湘潭市下摄司14公里，全长18公里，河宽275—684 公尺，平均水深 0.97—4.35 公尺，调查期间河道及水文特征见表 1：

株洲水文站水位为30.66米，河段水面比降 0.75‰，平均流速 0.45 米/秒，平均流量 310.0 米^3/秒.

根据对污染带监测的要求，在 18 公里共设置 10 个断面，其中两个是对照断面，8 个是监测断面. 第一对照断面位于枫溪港以上