

北塘河口水体中某些重金属的污染、 分布、迁移与自净的研究*

黎 秉 铭

(中国科学院地球化学研究所)

河口区是河流与海洋交汇的区域,是河流搬运各种污染物进入海洋的关键地带、北塘河口是渤海湾的一个重要组成部分,它接纳了北京和天津两市工农业生产所排放的废水、废渣和生活污水。1981年9月23日我们采集了北塘河口部分水样和表层沉积物样,进行了镉、铅、铜、锌等重金属元素的分析和研究。

一、污染现状分析

我们在近10公里长的范围内自下而上布点取了12个未经过滤的河口海区水样进行了分析,并与其它水系的水质对照(结果见表1)。从表1可见,北塘河口海区水中镉、

铅、铜、锌含量比一般海水中的含量高。这是因为在海河相混的特殊环境条件下,水体不断受到海浪、潮汐和海流的动力影响,水化学条件也发生了显著的变化(见表2),就样点的分布含量来看,远离河口 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 等离子均有增加趋势。这样,一方面粘土矿物在河水中交换吸附金属之后所形成的交换吸附物随同河水入海,在河口与海水逐渐混合,水体盐度不断增加,交换吸附物上的重金属离子,在不同程度上受海水中较高的钠、镁离子所竞争顶替。水体中的氯离子增多,又可提高某些难溶重金属化合物的溶解度,再加上海浪、潮汐和海流的作用,使水体强烈混合,沉积物颗粒物再度悬浮,这样

表 1 北塘河口海区未过滤水中镉、铅、铜、锌含量与一般海水等含量的比较

含量 ($\mu g/l$) 元素 项目	Cd	Pb	Cu	Zn	备 注
北塘河口海区水样 含量变幅和平均值	0.10—0.94 0.37	0.4—5.6 4.13	5.8—13.8 9.9	15—54 29	Cu 系 11 个样品
一般海水的含量 ^[1]	0.11	0.03	3	10	
珠江口海区水样含 量变幅和平均值	0.4—2.6 1.2	2—18 10			
国家渔业用水标准	5	100	10	100	

* 参加采样的有陈业材、陈远征同志,显微镜鉴定、有机碳分析和水样全分析由周中毅、李承书和李荪蓉同志帮助完成,在此一并表示感谢。

表 2 北塘河口水样化学全分析结果

样品名称及 平均样品数	主要离子 (me/l)							离子总量 (me/l)	总硬度 德国度 (me/l)	总碱度 德国度 (me/l)	备注
	阳 离 子			阴 离 子							
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ +Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻				
河道口 2 个	6.10	16.35	72.43	84.77	3.96	1.32	4.84	189.76	22.45	6.15	河水
河口海区 12个	19.26	89.78	376.03	449.53	31.25	0.13	4.15	970.13	109.04	4.28	海—河混 合水
混合水与河 水含量之比	3.16	5.49	5.19	5.30	7.9	0.01	0.86	5.11	4.86	0.69	

表 3 北塘河口海区等水域沉积物与荷兰三角洲莱茵河口沉积物重金属含量的比较 (单位: ppm)

元素 含量 沉积物	Cd	Pb	Cu	Zn
莱茵河	13	530	300	2400
15—16世纪莱茵河 沉积物	0.3	31	21	93
北塘河口海区13个样品 含量变幅和平均值	0.008—0.116 0.05	1.8—25.5 16.6	17—35 27	22—106 64
南海 2 个样品平均值	0.071	11	11	51
南黄海 2 个样品平均值	0.168	20	23	74
东海 2 个样品平均值	0.042	16	15	64
滇池 2 个样品平均值	0.234	35	124	120
长江口25个样品含量变 幅和平均值 ^[3]		12.6—28.8 19.7	4.7—30.4 22.2	61.6—133.2 101.7

就会使粘土矿物所交换吸附和难溶重金属化合物中的镉、铅、铜、锌离子重新解吸出来。从地球化学的观点考虑,河流中的悬浮物对重金属的交换吸附和难溶重金属化合物的溶解,实际上起着把这些重金属输送给海洋的作用。如果河流中含重金属较高的悬浮物和沉积物到达河口,就可能产生二次污染的问题。如果以一般海水含量为背景值,北塘河口的铅、锌只是轻度污染,但铜已构成了污染。如果与渔业水质标准对照,镉、铅、锌还低于标准,但铜多数点已接近标准,少数点已超过标准,平均值已趋近标准。从表 3 可见,

北塘河口沉积物中镉、铅、铜、锌含量不高,仍属浅海沉积物中这些金属元素含量的正常范围。

二、重金属分布、迁移特征

表 4 表明,北塘河口海区水体悬浮物中的重金属,以相对百分含量表示是 $Cd > Pb > Zn > Cu$,但其绝对含量则是 $Zn > Cu > Pb > Cd$ 。由于环境的特异,水中铜、铅、镉、锌有相当一部分被悬浮颗粒物固定,这些悬浮颗粒物在随水迁移的过程中,特别是到达远离河口的海湾将逐渐被沉积,显示出其对水体中

表 4 北塘河口海区水和悬浮物中镉、铅、铜、锌含量

元素及平均样品数	含量	未过滤水中金属 ($\mu\text{g/l}$)	过滤水中金属 ($\mu\text{g/l}$)	悬浮颗粒物中金属	
				($\mu\text{g/l}$)	(%)
Cd, 12		0.366	0.095	0.271	74
Pb, 12		4.133	2.017	2.116	51
Cu, 10		9.6	5.7	3.9	41
Zn, 10		29	16	13	45

表 5 北塘河口沉积物对重金属的富集程度 (沉积物中金属含量与水中金属含量之比)

元素及富集倍数 沉积物-水的样品号	Cd	Pb	Cu	Zn
6-3	69	31250	1339	2941
7-4	22	4135	905	1048
8-5	285	5000	3523	2364
10-6	100	3958	5862	5048
11-7	78	474	2468	1137
12-8	226	5789	2397	2364
13-9	52	3462	3253	1920
14-10	76	654	3297	1159
15-11	368	6071	2917	5294
16-12	66	3214	2137	4133
17-13	28	3333	1884	2593
18-14	117	4737	2247	—
平均值	124	6006	2686	2727

表 6 北塘河口沉积物中镉、铅、铜、锌和粘土、有机碳的含量

原编号	实验号	Cd(mg/kg)	Pb(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	有机碳(%)	粘土(%)
3	1	0.188	20.5	35	92	0.75	95
6	2	0.018	12.5	17	50	0.32	20
8	3	0.074	17	31	78	0.63	90+
10	4	0.040	19	34	106	0.75	97
11	5	0.018	1.8	19	54	0.28	35
13	6	0.024	18	27	72	0.51	80
15	7	0.092	25.5	35	90	0.85	98
16	8	0.062	18	25	62	0.41	40

这些金属的载带和净化作用。

示出来。

沉积物对上述重金属的平均富集倍数为 $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd}$, 但每个采样点上沉积物对水中重金属的富集倍数悬殊较大 (见表 5)、这与不同点上沉积物的成分关系较密切。这种相关性, 在北塘河口海区也将会显

三、自净机理探索

我们运用地球化学的理论和方法对北塘河口沉积物中的粘土含量和有机物进行了研究。

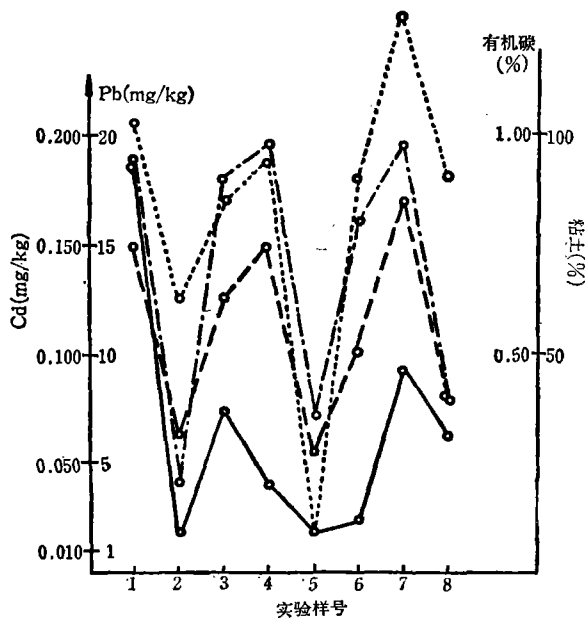


图1 沉积物中 Cd、Pb 含量与有机碳、粘土含量的相关曲线

-----Pb -·-·-粘土 有机碳 ——Cd

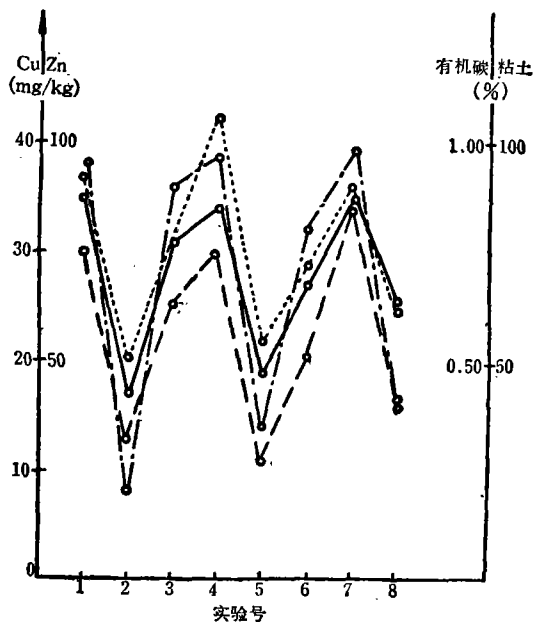


图2 沉积物中 Cu、Zn 含量与有机碳、粘土含量的相关曲线

-----Zn -·-·-粘土 有机碳 ——Cu

根据表6数据,分别将镉、铅、铜、锌含量与粘土、有机碳含量对应点作图。从图1和

图2看出,铜、锌、铅、镉在沉积物中的富集不仅与沉积物中的粘土含量呈正相关,有机碳和粘土之间也有明显的相关性。在各金属之间也显示了一定的相关性。

为了进一步说明这种相关性,分别进行了回归分析(数据从略)。回归分析的结果说明了它们之间的相关性除镉外,均是显著和非常显著的。

上述研究和相关分析说明:(1)在北塘河口水体和沉积物的形成过程中,实际上发生着以粘土为中心的各种无机和有机胶体吸附铜、锌、铅、镉的作用;(2)铜、锌、铅、镉的迁移与富集不仅与有机质形成络合物有关,而且还与富含有机质的粘土密切相关;(3)由风化产物和有关厂矿排放向沉积有机质和粘土迁移的这些金属离子流,将直到河口有机质和粘土富集水中这些金属的能力消耗完为止;(4)这几种金属之间的相关性具体反映了它们相互伴生的地球化学共生组合特征,特别是铜、锌、铅之间的相关性反映得更明显;(5)这些元素之间的相关性直接说明了北塘河口沉积物中所富集的这些金属元素与上游原生环境和有关厂矿使用含有这些共生元素的矿物原料有关。镉可能还与电镀厂等的排放有关。

四、讨 论

1. 镉、铅、铜、锌均属亲硫元素。从一定的含量水平来说,这四种元素对水生生物均具有毒性,特别对鱼类的毒性更大。因此,研究它们的含量水平、迁移、分布和净化机理,不仅具有一定的理论意义,而且也具有十分重要的实用价值。

2. 北塘河口海区水中镉、铅、铜、锌含量比一般海水中的含量均高。镉、铅、锌虽未构成污染,但铜的平均值已趋近污染。这与在海河相混的条件下,水体不断受到海浪、潮汐和海流的动力影响及水化学条件等已发生了显著变化有关。由于铜的含量偏高,因而要

进一步研究防止水质发生二次污染。

3. 从沉积物对这些金属元素的富集记录来看,除铜稍高外,其余均处于 15—16 世纪莱茵河和其它海域沉积物中的含量范围,远低于莱茵河现代沉积物中的含量。这说明目前河口沉积物尚未受到明显污染。

4. 水体悬浮物中含有相当数量的镉、铅、铜、锌。表明这些金属的水动力迁移是以吸附于悬浮颗粒物上为主。这些悬浮物在迁移的过程中将逐渐发生沉积,显示出对水中这些金属的载带和净化作用。

5. 铜、锌、铅、镉在沉积物中的富集与沉积物中的粘土和有机碳含量的相关研究表

明,在北塘河口固-液界面,不管是发生吸附过程、有机螯合过程或离子交换过程,均受到水体和沉积物中存在着的腐殖质和无机粘土矿物所控制。

6. 沉积物中铜、锌、铅、镉的相关性,既反映了来源材料共生组合的地球化学特征,同时也提醒人们对上游工矿的进一步发展可能带来的污染危害应加以重视。

参 考 文 献

- [1] 吴瑜端,海洋环境化学,科学出版社,1982 年。
- [2] Lu, J. et al., Chemistry of Marine Sediment, T. F. Yen Ed., pp. 181—221, 1977.
- [3] 许昆灿等,海洋学报,4 (4), 442 (1982)。

西安市地下水氮污染的环境水文地质探讨

董 发 开

(陕西省第一水文地质队)

西安市是历史悠久的古城,城市供水依靠地下水,而地下水氮污染比较突出。本文通过对西安市环境水文地质条件的分析与研究,论述地下水氮污染的成因与特征。

一、水文地质条件

西安市南依秦岭,北临渭河,从南到北可划分为:山前洪积倾斜平原、黄土台塬和渭河冲积平原三大地貌单元。建成区主要座落在渭河冲积平原的二级阶地上,地面开阔平坦,水位埋深 5—10 米,潜水含水层厚 50 米左右,岩性以砂及砂砾石为主,夹亚粘土透镜体。近北郊为一级阶地,是城市污水的主要灌溉区。地下水埋深 2—5 米,潜水含水层厚 60 米左右,岩性以砂砾卵石为主。从建成区到北郊的污北灌区,包气带厚度较小,岩性为黄土和黄土状亚粘土,疏松透气,孔隙、孔洞及垂直节理裂隙发育,垂直渗透系数一般为

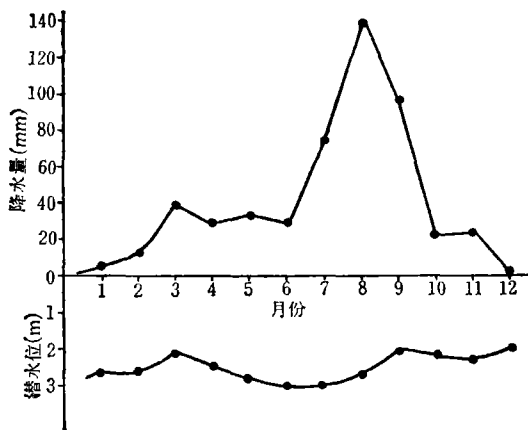


图 1 北郊降水量及 202 号观测孔水位变化曲线

0.6—9 米/日,最大可达 15 米/日,透水性能好。潜水主要依靠大气降水的补给。一般在降水之后一个月左右,潜水位就开始回升(见图 1)。说明水位变化与降水有密切的关系。这种水文地质条件,有利于环境中的可溶性