

## 黄河口地区底质中重金属的分布特征、 污染评价及其与泥沙运动的关系

黄薇文 张 经 陆贤崑

(山东海洋学院化学系)

河口由于特殊的地理和经济意义,其地球化学过程格外受到重视。一些学者的研究表明,在河口地区,悬浮颗粒是重金属的主要携带者,河流中的重金属大部分都在河口地区进入沉积物中。

黄河以泥沙含量高而著称,每年约有 11.8 亿吨泥沙输到河口,三角洲演变剧烈。河水平均含沙量为 25.3 公斤/立方米。悬浮颗粒以粉砂和粘粒为主,碎屑矿物以石英、长石、方解石和白云母为主,粘土粒级中伊利石、蒙脱石较多,绿泥石和高岭石相对较少。

黄河口系弱潮河口,以不规则半日潮为主,潮差一般 0.5—2.0 米。涨潮流向南,落潮流向北,落潮流速大于涨潮流速,表层流速在偏南风作用下由莱洲湾流向渤海湾,在偏北风作用下由西北向东南运动,平均流速为 9.4 厘米/秒,底层余流(水深 5 米层)比较稳定,始终沿水深 15 米等深线向西北流向渤海湾。平均流速 5 厘米/秒。

### 一、样品采集及分析

#### 1. 样品的采集

工作区域 E 119—120°, N 37.5—38.5°, 采样时间为 1983 年 11—12 月。底质样品用蚌式取样器采集,柱状样品用重力采样器采取,样品现场冷冻。

#### 2. 底质中重金属的测定

样品经 45—50℃ 烘干,于聚四氟乙烯密

闭系统中,用  $\text{HNO}_3$ — $\text{HF}$ — $\text{HClO}_4$  消化,试液用 WFX-IA 型火焰原子吸收分光光度计测定其中 Cu、Pb、Cd、Zn、Ni、Cr、Mn、Fe 的含量,并进行基体和空白校正。所有的试剂均用 G.R 级,所用容器在使用前用 1:3  $\text{HNO}_3$  (A. R) 浸泡 48 小时以上,并用蒸馏水冲洗干净。

为检验样品消化的完全程度,对若干元素进行了 X-荧光光谱分析,两种方法的结果基本一致(表 1)。分析误差列于表 2。

表 1 不同方法测得的元素含量

| 元 素    | Cu   | Zn   | Pb   |
|--------|------|------|------|
| 火焰原子吸收 | 25.1 | 81.2 | 23.9 |
| X-荧光光谱 | 29   | 80   | 25   |

表 2 样品测定的误差

| 元 素              | Fe   | Cu   | Pb   | Zn   |
|------------------|------|------|------|------|
| 变异系数 $S/\bar{X}$ | 0.04 | 0.03 | 0.11 | 0.11 |

| 元 素              | Cr   | Cd   | Mn   | Ni   |
|------------------|------|------|------|------|
| 变异系数 $S/\bar{X}$ | 0.14 | 0.30 | 0.13 | 0.04 |

#### 3. 水体盐度及悬浮体含量的测定

采用微孔滤膜(孔径 0.45 微米),现场减压抽滤水中的悬浮体,过滤后的水样用 HD-

3 型盐度计测定盐度。滤膜在使用前后均在 40℃ 左右烘干,用十万分之一天平称重。

## 二、结 果

### 1. 盐度和悬浮体的分布及其变化

水体中盐度和悬浮体的测定结果反映出黄河泥沙入海后的运动。表层水盐度在河口附近出现低值(图 1),盐度小于 24‰,靠近渤海中部盐度大于 32‰,另外,在河口两侧近岸地带,水中盐度较低,而在莱州湾中部水中盐度较高,基本以海水为主。这种特征说明,黄河水入海后,由于本身的动量继续向外运动,同时受到海水的阻碍向河口两侧扩散。中层和底层盐度的分布特征与表层相似。

悬浮体的测定结果如图 2 所示。在河口附近,表层悬浮体含量大于 180 毫克/升,向两个方向伸展,其一是自河口向莱州湾中部伸出,另一个是向西北方向延伸。在渤海中部

悬浮体含量较低,甚至低 10 毫克/升,类似的变化在中、底层水中也存在。剖面上一般底层水悬浮体的含量较中、表层高,甚至高出一倍。含量变化的顺序为底层>表层>中层(图 3),可能由于海水的顶托作用使得表层水中的悬浮颗粒沉降受阻,因而浓度较中层高,底层悬浮体的高含量则系沉积物的再悬浮所致。

盐度和含沙量的相关分析(表 3)表明,两者的相关程度很差,估计是在淡、咸水混合过程中,泥沙不断沉降而引起的。

### 2. 河口底质中重金属的分布

Cu 在表层沉积物中的总量是 10—33 ppm。在河口附近,Cu 的浓度大于 25 ppm,另外在靠近渤海中部和莱州湾东侧,Cu 的浓度也比较高(图 4)。

Zn 的浓度为 41—97 ppm,其分布与 Cu

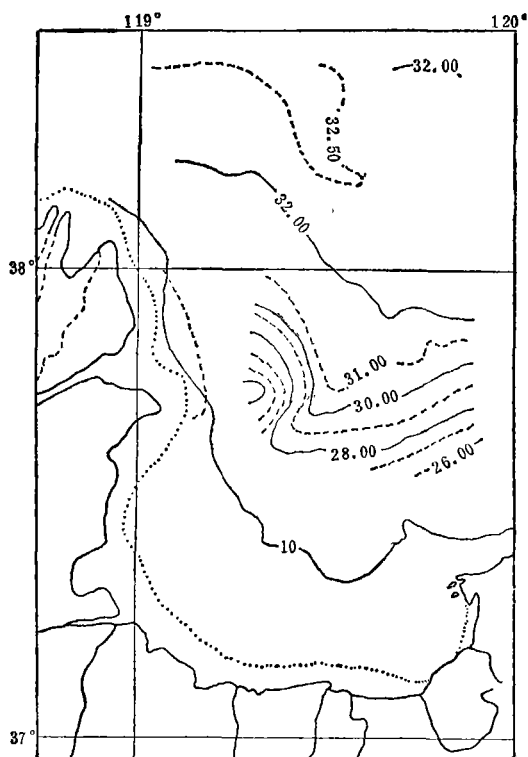


图 1 表层水的盐度分布(‰)

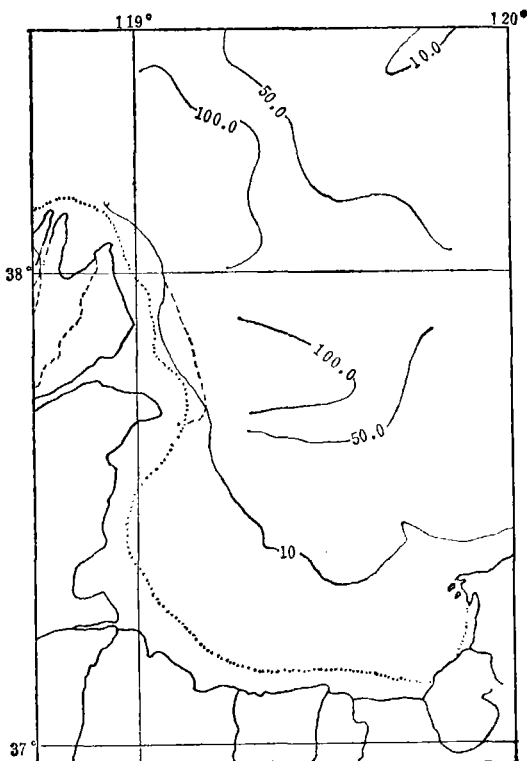


图 2 表层水悬浮体的分布(单位: mg/l)

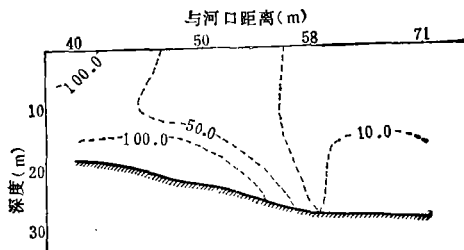


图3 悬浮体的剖面分布(单位: mg/l)

相似, Zn 的克拉克值和在沉积岩中的丰度都比 Cu 高, 其地球化学性质更活泼, 在不同地区差别明显(图 5)。

Cd 的浓度为 1.2—3.2 ppm, 接近于方法的检出限, 这是由于其克拉克值及沉积岩中的丰度本身就低。Cd 与 Cu、Zn 在口门附近的分布是相似的。

Cr 的浓度变化较大, 在口门附近高于 70 ppm, 到莱州湾东部降至 35 ppm。Cr 的分布特征和上述几个元素相似, 在渤海中部地区,

表 3 盐度与含沙量的相关系数

| 相关系数<br>盐度<br>含沙量 |       |      |      |
|-------------------|-------|------|------|
|                   | 表层    | 中层   | 底层   |
| 表 层               | 0.01  | 0.37 | 0.31 |
| 中 层               | 0.09  | 0.40 | 0.34 |
| 底 层               | -0.18 | 0.19 | 0.13 |

底质中 Cr 的含量也比较高。

Ni 在表层沉积物中的浓度变化是 25—72.5 ppm。在口门附近, Ni 的含量高于 60 ppm。其实 Ni 在河口与海底沉积物之间的差别不显著, 而在两者之间, Ni 的浓度较低(图 6)。

Mn 的浓度在河口附近 > 600 ppm, 随距河口距离的增加, 含量逐渐降低, 在海洋作用

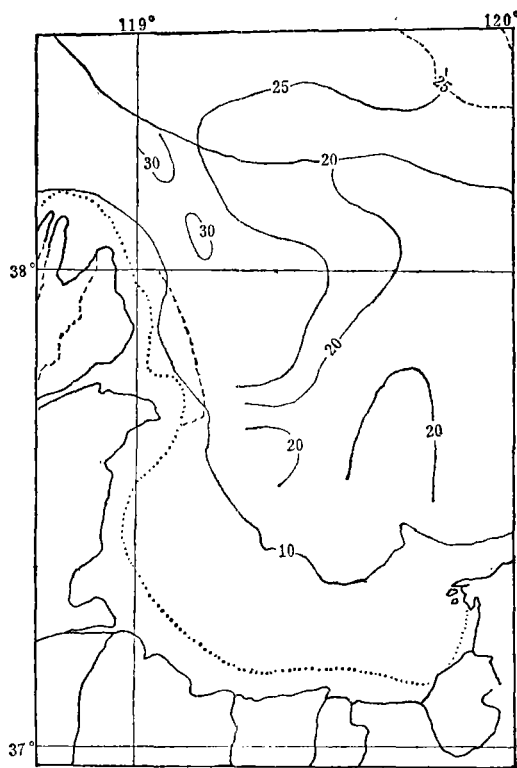


图4 Cu 在表层沉积物中的分布(单位: ppm)

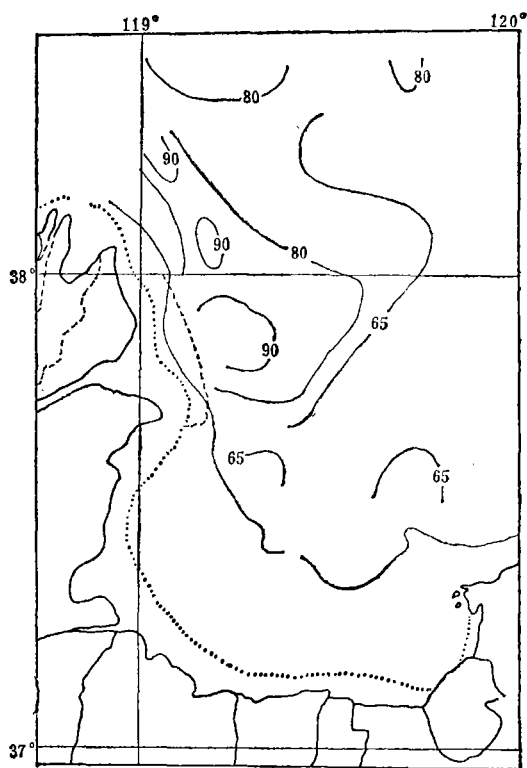


图5 Zn 在表层沉积物中的分布(单位: ppm)

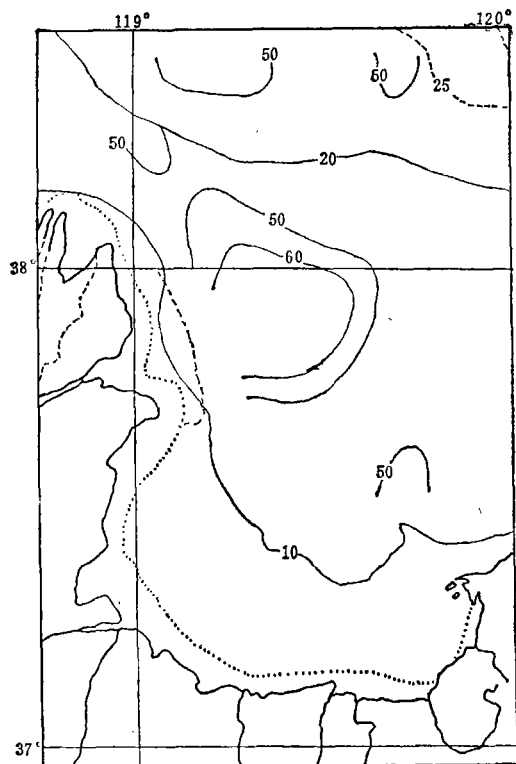


图 6 Ni 在表层沉积物中的分布(单位:ppm)

显著的地区 Mn 的浓度小于 300 ppm。相对于其它元素而言, Mn 似乎更好地反映出物质在河口的运动。(图 7)。

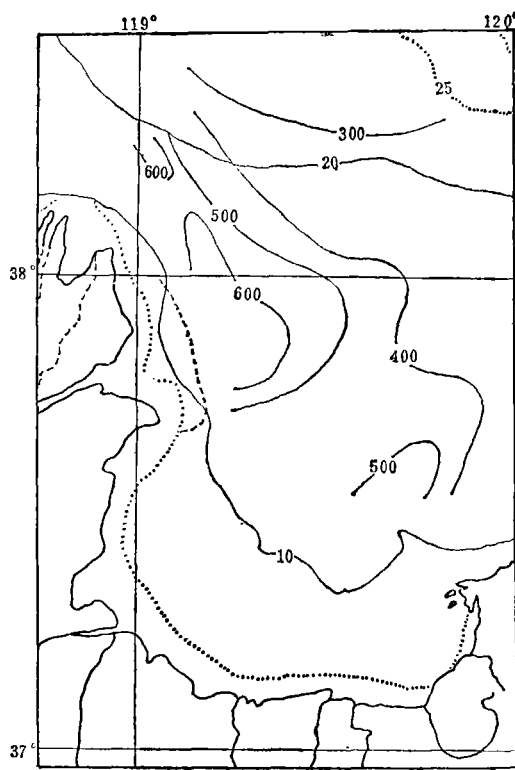


图 7 Mn 在表层沉积物中的分布(单位:ppm)

Pb 在整个河口的分布比较稳定, 浓度为 13—29ppm, Pb 在河口和海洋沉积物中的差别不大。

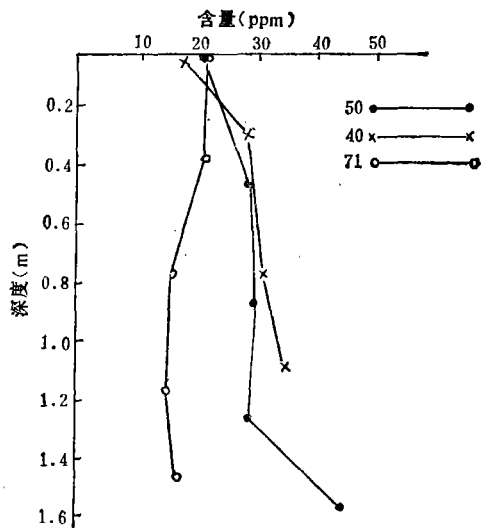


图 8 Cu 的垂直分布

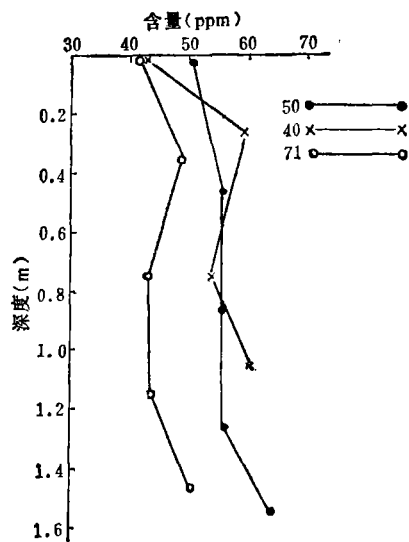


图 9 Ni 的垂直分布

Fe 在河口附近的浓度为 1.3—1.7%，渤海中部为 2.0—2.7%，另一个高值区在莱州湾中部。

柱状样中上述重金属的分布比较相似，在整个深度范围内浓度基本均匀。多数情况下，重金属在表层浓度偏低，这种现象在近岸地区更为明显（图 8—9）。垂直分布的均匀性反映出近年来黄河对河口地区重金属的输送量没有显著的变化。

### 三、讨 论

#### 1. 底质中重金属污染的评价

将黄河口底质中重金属的浓度与欧美国家中未污染的河口底质样品，世界上一些河口、长江口地区，GSD 标准系列样品进行比较，可以看出黄河口地区 Cu、Cd、Pb、Zn、Mn Cr、Ni、Fe 八种重金属的含量基本都低于欧美国家的背景值。此外黄河口沉积物中除了 Pb、Cd、Cr 外，Cu、Mn、Fe 等均较长江口更低，基本相当甚至低于黄土中重金属的含量（表 4）。在柱状样中重金属元素的浓度分布均匀，上下差别不显著；我们对黄河口地区沉积物中重金属提取的结果表明，上述八种重金属在矿物相中占绝对的优势。基于上述理由，我们认为黄河口地区底质中基本不存在重金属的近期污染。其主要原因有以下几点：（1）黄河流域特别是中、下游并非工业集中区，排污相对较轻；（2）黄河自郑州以下

表 4 黄土中的微量元素\*(ppm)

| 元素 | Zn     | Cu    | Mn      | Ni    | Pb    | Co    |
|----|--------|-------|---------|-------|-------|-------|
| 含量 | 39—147 | 13—35 | 310—878 | 27—50 | 15—40 | 14—28 |
| 平均 | 79     | 25    | 634     | 39    | 30    | 21    |

\* 中科院地球化学研究所测定

进入平原河段，携带泥沙的沿程堆积，致使河床抬高，形成地上河，两岸向黄河排污受阻；（3）黄河口地区悬浮体含量高，流域以物理风

化为主，河口生产力相对较低，生物对金属的富集作用不显著；（4）上游排污被中、下游支流江水及泥沙沉降的影响而稀释。

#### 2. 沉积物中重金属的再迁移

世界上一些河口地区（如 Hudson River, JWPCP Estuary, 和伊势湾等）沉积物中重金属的浓度自西方工业革命以来一直在不断升高，这种现象是近期污染的结果。黄河口柱状样中重金属在表层浓度偏低，我们推断这与沉积物的再悬浮有关。实验证明，水中悬浮体的含量底层明显地高于中、表层；而且悬浮体和盐度的分布不完全一致；在莱州湾工作时，东北风（八级，风区 150—200 公里）刮一昼夜之后，表层水中悬浮体浓度从 2.3 毫克/升增至 147.2 毫克/升，增加了 64 倍，从柱状样沉积物粒度的测定（表 5）看出表层粘土粒级的含量（粒径 < 2 微米）低于深层。这些现象可能是由于黄河口水深较浅，冬季在季风和海流的作用下，沉积表层的细粒部分发生再悬浮，引起重金属元素的迁移和释放所致，根据风海流的理论计算结果也支持这种观点。

表 5 柱状样不同深度沉积物粒度对比

| 站号 | 深 度       | 粘土%   |
|----|-----------|-------|
| 40 | 0 cm (表层) | 38.37 |
|    | 0—10 cm   | 40.00 |
| 41 | 0 cm (表层) | 39.20 |
|    | 0—5 cm    | 40.29 |
| 43 | 0 cm (表层) | 39.20 |
|    | 0—5 cm    | 40.51 |
| 50 | 0 cm (表层) | 33.26 |
|    | 0—10 cm   | 36.57 |
| 51 | 0 cm (表层) | 45.26 |
|    | 0—15 cm   | 54.64 |
| 58 | 0 cm (表层) | 40.90 |
|    | 0—10 cm   | 45.13 |
| 67 | 0 cm (表层) | 4.45  |
|    | 0—10 cm   | 20.07 |
| 71 | 0 cm (表层) | 27.85 |
|    | 0—20 cm   | 25.60 |

3. 表层沉积物中重金属的分布特征对泥沙运动的指示

黄河口地区,Cu、Ni、Zn、Cd、Cr、Mn等六种元素在河口附近均以较高的浓度出现,随着远离河口浓度下降,从元素分布图中明显地表现出向东北和西北的两个优势梯度方向。我们认为前者反映黄河河水入海后由于惯性继续向外运动,而后者表明部分泥沙受潮流作用向西北迁移,和该区底层余流的运动一致。

Fe在河口地区的分布,我们考虑是因海洋与河流沉积物Fe含量的差别引起。在黄河口地区,海洋沉积物中的Fe浓度更高一些,因而在河口附近Fe的低值区与上述元素的高值区一致。

Pb在河口与海洋沉积物之间的差别不大,指示作用不明显。对于高含沙量的河口,重金属的浓度主要受沉积物中的矿物相控制,只有在河流与海洋沉积物中重金属含量有显著差别时,金属元素的分布特征才具有“指示”意义。

除Cd以外,大部分元素在工作区域东南部出现高值。推测可能是受邻近岸段的影响。

#### 四、结 论

对黄河口底质中重金属的分布特征的研究

表明,黄河口地区基本上不存在近期重金属污染,黄河泥沙入海后,向东北和西北两个方向运动;在动力因素影响下,沉积物的再悬浮可能造成表层沉积物中重金属浓度的下降。

#### 参 考 文 献

- [1] 庞家珍 司书享,河流泥沙国际学术讨论会论文集,1,417—427页,学术出版社,1980年。
- [2] 龚时旸 熊贵枢,同上书,43—53页。
- [3] 叶青超,地理学报,37(4),349(1982)。
- [4] Joanny M., et al., *Metaux-trace dans les sediments marins. Document JMG VI/7/10* (1981)。
- [5] Cronin, L.E., *Estuarine Research*. vol.1, pp 28—44, p 738, New York, Sanfrancisco, London, 1975。
- [6] 王隆发,吴瑜端,东海大陆架学术讨论会论文集,2,825—833页,海洋出版社,1983年。
- [7] 中国科学技术情报研究所等,地理环境污染与保护译文集,第八集,71—82页,科学技术文献出版社,1980年。
- [8] 陶正史等,Report of Hydrographic Research,(17) 379—393 (1982)。
- [9] [美] B. 马逊,地球化学原理,陈浩疏等译,第285页,中国工业出版社,1964年。
- [10] Riley, J. P. and R. Chester, *Chemical Oceanography*, 7, 508 (1978)。
- [11] 南京大学地质系,地球化学,78—101页,339—364页,科学出版社,1979年。

## 某些重要污染元素通过伊洛河向黄河输送量的估算

张 炳 臣

(黄河水资源保护科学研究所)

伊洛河是黄河的一条主要支流,它流经中国最大机械工业城市之一洛阳市。由于洛阳市工业废水的排放,使水体遭受到一定程度的重金属污染,为了保护黄河水质以及控制洛阳市的污水排放量,必须对洛阳市下游的断面进行监测,同时估算向黄河输送污染

物的数量。本文的工作是选黑石关断面进行一年的系统监测,包括Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Ni、Mn、Al、Sr、Co、Mo、Ca、Mg、Fe以及As进行了溶解态和颗粒态的分析测定。并对重

本报告经中山大学唐永奎教授审阅,特此感谢。