

环境调查与评价

贺兰山自然保护区东坡水微量元素环境背景值初探

李 振 声

(宁夏环境保护研究所)

贺兰山位于西北典型的荒漠、半荒漠地带,为宁夏回族自治区最大的天然次生林区,已被列为全国重点自然保护区之一。本文首次对其东坡地表水中 15 种微量元素环境背景值进行了初步探讨。

一、保护区环境特征

贺兰山屹立于宁夏西北部,海拔高度在 1600—3556m,主峰海拔高度为 3556m。中段山势峥嵘,林深草茂,沟深坡陡,悬崖峭壁遍布。东坡山体急转直下,山前洪积倾斜平原宽阔。

贺兰山属北方干旱半干旱气候带,大陆性气候。由于远离海洋和东南部高山阻隔,季风难于深入,水汽输送量少,故年降水量少,降水大部集中在 7、8、9 月,占年降水量的 65% 左右,冬季各月降水量仅占年降水量的

1%,年平均降水量在 300mm 左右,3000m 左右的中段山林地区可达 400mm 以上。

本区水系不甚发育,多垂直山脉走向分布,长短不一,最长达 25—30km,一般 10km,谷底宽度多在 30—50m。沟谷两侧常有泉水出露,形成常年有水的泉水河,但常年流水的水系比较少,多集中于贺兰山中段。各沟谷流量见表 1。

本次水环境背景值考察范围仅为保护区东坡南至三关,北至大水沟,西至分水岭,东至山麓。位于贺兰山中段。

二、样品的采集与测定方法

采样点的分布见图 1。布点原则力求靠近分水岭源头,避开已知矿区。共设 7 个采样点,每个点采样 5 次,分别为枯水期 5 月 10(11)日,6 月 2 日、3 日,丰水期 8 月 2 日、

表 1 主要沟谷水流资料

沟 谷	流 量 (m ³ /s)				
大水沟北	0.055	0.015		0.006	0.013
大水沟南		0.098		0.039	0.083
插旗口	0.02			0.070	0.022
贺兰沟	0.022		0.094	0.243	
苏峪口	0.009		0.03	0.031	
响水			0.01	0.008	0.020
黄旗口沟	0.008		0.051	0.013	0.008
小口子	0.002			0.008	0.001
资料来源	东麓水文地质勘察 1966 年	大水沟水文地质调 查 1968 年	苏峪口水文普查 1972 年	区水文总站 1983 年	踏勘(5 月)粗测 1983 年

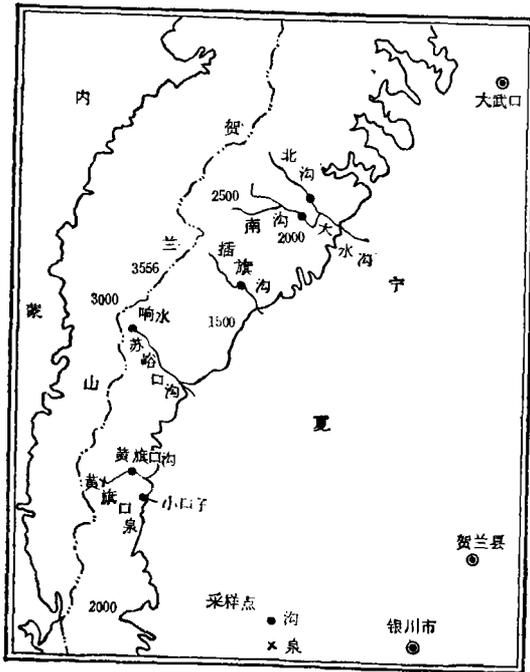


图 1 贺兰山自然保护区东坡水采样点分布示意图

3 日。每天取瞬时样一个，均取表层水，用 500ml 白色聚乙烯塑料瓶直接取。样瓶事先洗涤干净后用 1:1 HNO₃ 浸泡 24 小时以上，经去离子水冲洗干净备用。样品在现场用优纯 HNO₃ 调节 pH < 2 运回实验室，存阴凉处待分析。

测定元素有。Cu、Pb、Cd、Cr、Ni、Co、Mo、Fe、Mn、V、Be、Sn、Sb、Li、As 15 种。

测定方法：石墨炉原子吸收法。仪器日立 170-70 型塞曼效应原子吸收分光光度计。

为了保证测定结果准确可靠，对每期水样各元素都做了回收试验和精密度实验，回收率在 90—108%，变异系数一般 < 7%。

其中 Pb、Cd 元素用中国计量科学研究院标准物质研究所水质标准 Pb8210、Cd8205 进行控制，Cu、Cr、Ni、Co、Be 等元素曾参加国内首次研制的环境标准参考物质：底泥、煤飞灰、大米粉等测试工作，(均已鉴定) 测试结果全部合格。

三、元素背景含量

(一) 因样本太少，每条沟、泉仅 5—6 个数据，难以确定各元素测定值的分布状态。但考虑到每条沟、泉数据是在同一采样点、不同采水期、每期又连续两天采样测定值，变化因素不甚多，同时区内有矿化异常点分布，个别样可能受到影响，因此在统计处理时对每条沟数据我们试用拉依达 (Райта) 法则、俗称 3S 法，Dixon 检验法、Gyubbs 检验法三种方法，对离群值进行判别检验，其中有两种以上方法均判断为离群值时，予以剔除，否则一律保留。经统计处理，仅南端部分样点个别元素被剔除：黄旗口泉 Fe(1700PPb)；黄旗口沟口 Fe(900PPb)；Cr(7.5PPb)；小口子 Cr(9.0PPb)；Mn(18.4PPb)，其余沟泉各元素数据均合格。各沟泉经处理后各元素检出范围和平均值见表 3、图 2。

按照各沟泉所处地理位置及地下水丰富程度(中端苏峪口一带为富水区、南北端贫弱)和地质结构差别(南端变质岩区、北端沉积岩区)将调查区自然划分为北端、中端、南端三区进行统计比较(表 4)。

15 种元素的含量平均值除 Mo(< 10 PPb)、V(< 5PPb)、Sn、Sb(< 2PPb)、Pb、Co(< 1PPb)、Be(< 0.05PPb)，低于仪器检测限，其余 8 种元素按其大小顺序排列如下：

表 2 方法灵敏度^[1]

元 素	Cu	Pb	Cd	Cr	Ni	Co	Mo	Be	Sb	Li	Sn	V	Fe	Mn	As
灵敏度 (g)	8.3 × 10 ⁻¹¹	3.3 × 10 ⁻¹¹	1.5 × 10 ⁻¹²	4.4 × 10 ⁻¹¹	9.3 × 10 ⁻¹¹	5.0 × 10 ⁻¹¹	3.5 × 10 ⁻¹⁰	1.9 × 10 ⁻¹²	6.6 × 10 ⁻¹¹	4.4 × 10 ⁻¹¹	5.1 × 10 ⁻¹¹	4.4 × 10 ⁻¹⁰	7.0 × 10 ⁻¹⁰	1.3 × 10 ⁻¹⁰	4.6 × 10 ⁻¹⁴

表 3 贺兰山东坡地表水十五种元素含量平均值统计表 (PPb)

采样点	样数	Fe	Mn	As	Li	Cr	Ni	Cu	Cd	Pb	Co	Mo	V	Sn, Sb	Be
大水沟 一北	5	$\frac{25 \sim 150}{70.6}$	$\frac{0.3 \sim 6.5}{2.5}$	$\frac{<1 \sim 7.5}{3.5}$	$\frac{8.2 \sim 10.6}{9.5}$	$\frac{1 \sim 3}{2.1}$	$\frac{<3 \sim 3}{3}$	<1	$\frac{0.10 \sim 0.20}{0.12}$	$\frac{<1 \sim 1}{<1}$	$\frac{<1 \sim 2}{<1}$	<10	<5	<2	<0.05
大水沟 一南	5	$\frac{40 \sim 145}{94.8}$	$\frac{1.6 \sim 5.7}{4.0}$	$\frac{3.7 \sim 18.7}{9.9}$	$\frac{4.8 \sim 6.2}{5.6}$	$\frac{<1 \sim 4}{1.6}$	$\frac{<3 \sim 3}{3}$	$\frac{<1 \sim 1}{<1}$	$\frac{<0.10 \sim 0.10}{0.10}$	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
插旗口	5	$\frac{12 \sim 200}{71.4}$	$\frac{<0.2 \sim 7.0}{2.5}$	$\frac{<1 \sim 3.7}{2.4}$	$\frac{3.2 \sim 4.1}{3.7}$	$\frac{1 \sim 3}{1.9}$	<3	$\frac{<1 \sim 1}{<1}$	$\frac{<0.10 \sim 0.15}{0.10}$	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
响水	6	$\frac{10 \sim 85}{34.5}$	$\frac{0.2 \sim 1.7}{1.0}$	$\frac{2.8 \sim 6.2}{4.4}$	$\frac{2.7 \sim 3.6}{3.3}$	$\frac{<1 \sim 2.2}{1.2}$	<3	$\frac{<1 \sim 1.5}{1.0}$	$\frac{0.10 \sim 0.12}{0.11}$	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
黄旗口 一泉	4	$\frac{160 \sim 560}{293}$	$\frac{3.2 \sim 19}{8.9}$	$\frac{4.4 \sim 6.8}{5.6}$	$\frac{4.7 \sim 6.1}{5.2}$	$\frac{<1 \sim 2.5}{1.0}$	$\frac{<3 \sim 3}{<3}$	$\frac{<1 \sim 3.0}{1.1}$	$\frac{0.10 \sim 0.20}{0.14}$	$\frac{<1 \sim 3.4}{1.5}$	<1	<10	<5	<2	<0.05
黄旗口 一沟口	5	$\frac{48 \sim 215}{130.8}$	$\frac{1.0 \sim 13.2}{6.3}$	$\frac{3.4 \sim 5.0}{4.2}$	$\frac{4.0 \sim 4.2}{4.1}$	$\frac{1 \sim 2}{1.5}$	$\frac{<3 \sim 3}{<3}$	$\frac{<1 \sim 3.0}{1.0}$	$\frac{0.10 \sim 0.25}{0.16}$	$\frac{<1 \sim 1}{<1}$	<1	<10	$\frac{<5 \sim 5}{<5}$	<2	<0.05
小口子	5	$\frac{30 \sim 360}{177}$	$\frac{0.3 \sim 5.4}{2.4}$	$\frac{5.0 \sim 6.8}{6.1}$	$\frac{3.7 \sim 4.2}{3.9}$	$\frac{<1 \sim 2}{1.0}$	<3	$\frac{<1 \sim 1}{1.0}$	$\frac{0.10 \sim 0.28}{0.15}$	<1	<1	<10	$\frac{<5 \sim 5}{<5}$	<2	<0.05

表中各采样点数据以 $\frac{\text{最小值} \sim \text{最大值}}{\text{平均值}}$ 的次序排列。

表 4 不同地段元素含量统计表 (PPb)

	样点数	样品数	Fe	Mn	As	Li	Cr	Ni	Cu	Cd	Pb、Co	Mo	V	Sn、Sb	Be
北端	2	10	82.7	3.1	6.7	7.6	1.9	3	<1	0.11	<1	<10	<5	<2	<0.05
中端	2	10	51.7	1.9	3.5	3.5	1.5	<3	<1	0.10	<1	<10	<5	<2	<0.05
南端	3	15	190.8	5.9	5.3	4.4	1.1	<3	1	0.14	<1	<10	<5	<2	<0.05
总平均	7	35	113.6	3.8	5.2	5.0	1.5	<3	<1	0.12	<1	<10	<5	<2	<0.05

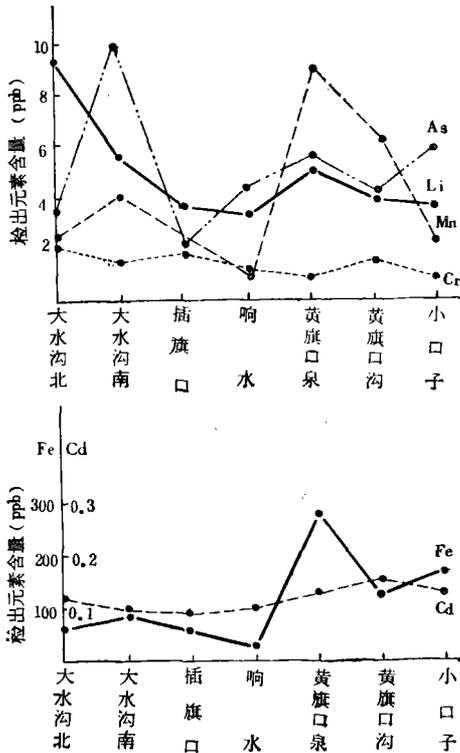


图 2 各沟谷检出元素平均含量曲线图

北端(大水沟南、北沟 10 个样品): $Fe > Li > As > Mn > Ni > Cr > Cd$.

中端(插旗口、响水 10 个样品): $Fe > As > Li > Mn > Cr > Cd$.

南端(黄旗口泉、沟口; 小口子 15 个样品): $Fe > Mn > As > Li > Cr > Cu > Cd$.

结果表明: 1. 三端检出元素平均值排列顺序有一定规律性: $Fe > As > Li > Mn > Cr > Cd$. (但有例外, 北端有 Ni 检出, 南端 Mn 的顺序提前并有 Cu 检出). 其顺序除 As 外

(序提前)与本考察地质成果中基岩、水系沉积物、土壤元素含量高低顺序基本相吻合。

2. 从北至南, 各元素平均含量有明显差异: 位于中端的响水各元素含量均低, 其次为插旗口, 南、北端沟泉各元素含量均较高。这种差异同前所述, 与其所处位置的地质、地貌、水文、气候、植被、土壤等条件有关。中端响水, 地下水丰富, 其出露地层为二叠系、三叠系, 脆性岩层, 砂岩、裂隙发育, 地下水迳流条件好, 岩石元素含量低。地处分水岭中高山区, 植被复盖率高, 森林茂密, 气温相对潮湿寒冷, 降水名列全区之首。地势陡峻, 切割强烈, 地下水以侵蚀切割泉、断层泉等形式出露, 泉水露头多。上述诸因素导致水中元素含量低。南端为变质岩区, 位于南端的黄旗口、小口子出露地层系元古界的石英岩、花岗片麻岩、黑云母片麻岩、板岩等*。在苏峪口以南发现有热液成因的 Cu、Pb、Zn 矿点; 小口子、椿树沟一带有相当层位的含铁石英砂; 黄旗口等地石英脉有铜的显示, 成分有黄铜矿、孔雀石、黄铁矿等, 但分布零星; 采样避开的苏峪口黑洞沟、韭菜沟等地有 Pb、Zn 矿点, 形成小范围异常分散晕。上述诸原因, 南端水中 Fe、Mn、Cu 等平均含量均高于中端和北端。北端大水沟为沉积岩区, 地层为三叠系、二叠系的砂岩、砂页岩, 岩石裂隙发育, 地形切割较深, 地下水补给充沛, 迳流强度大。该沟分南、中、北三沟, 流程 20 余 km, 近 30 余个泉出露地表, 单泉流量在数吨一数百

* 宁夏地质局第一水文地质工程地质队: 《中华人民共和国区域水文地质普查报告(1:20 万)(巴伦别立幅 J-48-[16])》, 1980 年

表 5 各沟泉水期元素含量统计表 (PPb)

沟名	水期	样数	Fe	Mn	As	Li	Cr	Ni	Cu	Cd	Pb	Co	Mo	V	Sn Sb	Be
大小沟	枯	3	96.7	3.9	5.8	8.8	2.3	3	<1	0.13	1	<1	<10	<5	<2	<0.05
一北	丰	2	31.7	0.3	<1	10.6	1.7	<3	<1	0.11	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
大小沟	枯	3	102.3	2.7	14.2	5.3	1.3	3	<1	0.10	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
一南	丰	2	83.5	5.3	3.7	6.1	2.1	<3	1	0.10	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
插旗口	枯	3	104.0	3.3	2.1	3.7	2.0	<3	<1	0.10	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
	丰	2	22.5	1.4	2.8	3.8	1.7	<3	1	0.12	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
响水	枯	4	37.3	0.95	4.5	3.3	1.0	<3	<1	0.10	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
	丰	2	29.0	1.0	4.2	3.3	1.9	<3	1.5	0.11	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
黄旗口	枯	2	160	4.1	5.0	4.8	<1	3	<1	0.15	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
一泉	丰	2	560	13.8	6.2	5.7	1.8	<3	2.2	0.14	2.2	<1	<10	<5	<2	<0.05
黄旗口	枯	3	142.6	2.5	4.8	4.1	3.3	3	1	0.13	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
一沟	丰	2	95.0	12.2	3.4	4.1	1.0	<3	1	0.21	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05
	枯	3	55.7	1.3	6.0	3.9	1.0	<3	1	0.10	<1	<1	<10	5	<2	<0.05
小口子	丰	2	360	5.4	6.2	3.9	1.6	<3	1	0.17	<1	<1	<10	<5	<2	<0.05

吨/日不等,为全区最大的地表水流的沟谷之一。水中元素平均含量 Li (7.6PPb)、As (6.7 PPb)Ni(3PPb), 高于中、南端,可能由于流域较长(样点设下游偏上)受地表岩石、土壤、腐植质等影响,有待进一步探讨。

(二) 各沟泉分水期比较: (见表 5)

枯水期、丰水期各沟泉元素变化较明显,且有规律性。除 Fe、As 两元素各沟泉丰水

期含量低于枯水期外(也有例外),其他 Mn、Li、Cr、Cd、Cu 等元素丰水期含量都高于枯水期。这与丰水期因降水量增大、地表岩石、土壤、腐植质中元素受淋溶进入水体,等因素有关。

(三) 对深入分水岭处的响水采样点,枯水期曾作地表水出露源头和消失(距源头 2—3 公里处渗入地下)前对比(见表 6)。

表 6 响水、源头水与渗入地下前元素含量比较表 (PPb)

	Fe	Mn	As	Li	Cr	Ni	Cu	Cd	Pb Co	Mo	V	Sn Sb	Be
源 头	10	<0.2	2.8	3.2	2	<3	<1	0.10	<1	<10	<5	<2	<0.05
渗漏前	85	1.5	3.3	3.8	2	<3	<1	0.10	<1	<10	<5	<2	<0.05

结果表明,潜入地下前水中 Fe、Mn、As、Li 含量均高于出露源头。该样点位于分水岭处,无人干扰,证实地面环境诸因素对水体有一定影响。

(四) 背景值确定,由于样点数仅有 7

个,难以确定各元素测定值的分布状态,故一律采用算术平均值法计算平均值(样品总数 35)、标准差、变异系数。环境背景值的确定:“含量平均值加减一倍标准差”的方法计算,并给出检出范围(见表 7)。

表 7 贺兰山自然保护区东坡水 15 种元素环境背景值统计表 (ppb)

项目 元素	测定值变化范围		平均含量 \bar{x}	标准差 s	变异系数 cv%	环境背景值 $\bar{x} \pm s$
	最小值	最大值				
Fe	10	560	113.6	120.9	106.5	113.6±120.9
Mn	<0.2	19.0	3.8	4.2	111.7	3.8±4.2
As	<1	18.7	5.2	3.8	72.5	5.2±3.8
Li	2.7	10.6	5.0	2.1	42.1	5.0±2.1
Cr	<1	4.0	1.5	1.07	71.6	1.5±1.07
Ni	<3	3	<3			<3
Cu	<1	3.0	0.6	0.83	138	0.6±0.83
Cd	<0.10	0.28	0.12	0.056	46.6	0.12±0.056
Pb	<1	3.4	<1			<1
Co	<1	2	<1			<1
Mo			<10			<10
V	<5	5	<5			<5
Sn			<2			<2
Sb			<2			<2
Be			<0.05			<0.05

测定值的变异系数按大小排列顺序是:
Cu(138%) > Mn(111.7%) > Fe(106.5%)
> As(72.5%) > Cr(71.6%) > Cd(46.6%)

> Li(42.1%)。以上可以看出,水中 Cu、Mn、Fe 元素含量的离散度最大,这与区域
(下转第91页)

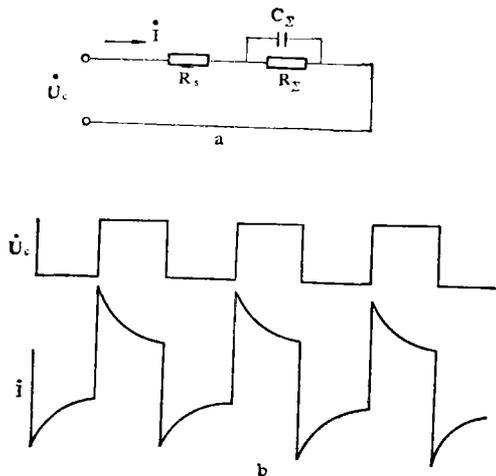


图 6 矩形波供电电压电流波形

使用微处理机还可以实现本底电导的自动扣除, 温度补偿系数的选择; 泵电机调速以减少压力的脉动等其他整机自动化要求。Dionex 公司最新的 2000 系列离子色谱仪即采用此种原理。

微型电导检测器线路的第二个关键部分是本底电导扣除电路。经抑制柱出来的淋洗液本底电导有时仍然较高, 在测量电路中必须加补偿环节来扣除本底电导。

(上接第 48 页)

地球化学特征存在差异相一致, 南端上述元素检出值相对增高, 致使大小差别悬殊, 同时也与 Mn、Fe 元素本身特性有关, 其他元素变异系数均在 70% 以内, 在水中趋向于分散。

四、结 语

1. 贺兰山区天然水中微量元素的时空变化明显, 即随着地域的差异、季节、水期的变化, 水中元素含量都有明显的差异。

2. 本次调查所得结果基本可以代表该保护区天然水的自然含量, 但引用此数据时请注意区域范围小这一特殊性。

3. 本次调查工作由于水平、条件所限, 布点数少, 未进行过滤样(0.45 μm 滤膜过滤)原水样同时测定, 样品未进行富集处理, 使部分

本底电导扣除电路应加于检测器线路的输入端, 而不应放于检测器的输出端。其道理由带抑制柱的离子色谱的抑制电导法的测量精度与灵敏度高于用一般电导法的不带抑制柱的离子色谱是相类似的。

设淋洗液本底电导为 S_B , 样品电导为 S_s , 检测器的误差为 $\beta\%$ 。若本底电导扣除电路设在检测器的输入端, 则进入检测器的信号为: $[(S_s + S_B) - S_B] = S_s$; 输出信号为 $k(S_s \pm \beta\% S_s)$ (其中 k 为检测器传递系数)。如若本底电导扣除电路置于检测器输出端, 则检测器输入信号为 $(S_B + S_s)$ 输出信号为:

$$k\{(S_B + S_s) \pm \beta\%(S_B + S_s)\} - S_B \\ = k[S_s \pm \beta(S_B + S_s)]$$

所以输出信号误差增大, 同时也降低了检测灵敏度。

当然, 若把本底电导扣除电路即补偿电路放于检测器输入端, 交流电压的相减, 要涉及到相位问题, 线路要复杂些。

参 考 文 献

- [1] 庞世瑄、王清、徐克达, 环境化学, 2, 64—71, 1983.
- [2] C. D. Motchenba, cher, F. C. Fitchen, *Low-Noise Electronic Design*, Chapter 1. John Wiley & Sons, Inc 1973.

元素精度不能满足要求, 对各环境要素背景值未能同时进行工作, 难以进行相关分析比较。所以本次调查研究仅能反映贺兰山自然保护区东坡水中微量元素的一些情况, 需要将来的工作不断验证和完善。

参加踏勘采样: 杨盛荣、施寿昌、李天鹏、孙金通、杨春兰、王质彬、白兴魁、王明亮、杨国前、薛全福、张宁保、王树利等。

致谢: 中国科学院长春地理所余中盛工程师、吉林环保监测站张书贤工程师曾给予帮助指导, 宁夏地质学会秘书长徐国相工程师、地矿局史迳程工程师阅读全文并提出宝贵意见。特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 李振声, 环境科学丛刊, 6(2), 40(1985).