

# 黄河口悬浮泥沙中重金属的存在形式

## 黄薇文 刘敏光 顾郁翘 张 经

(青岛海洋大学)

黄河每年输沙量为1.18×10°t,占世界第二位, 多年平均径流量为442.8×10°m³,因此黄河是著 名的水少沙多河流<sup>11</sup>. 80%黄河悬浮泥沙在丰水 期输送<sup>131</sup>,约25% 沉积在河流下游,40% 沉积在河 口本身,约35% 细颗粒悬浮泥沙输送入海. 泥沙入 海后方向为东北和东南方向. 输入渤海的黄河泥沙 约有4.2×10°t/a,而有10—250×10°t/a 的黄河 泥沙从渤海输向太平洋<sup>13,41</sup>.

现行河口邻海潮汐特征为不规则半日潮,潮差为0.5-2m,感潮河段仅30-50km<sup>[3]</sup>。

近年来,对黄河口沉积物中的重金属及其存在 形式已有报道<sup>1,--73</sup>.本文主要讨论黄河口悬浮泥沙 中痕量元素的五种结合形态及其在河口混合过程的 迁移.

#### 一、样品的采集及分析方法

样品采自1984年7月黄河丰水期,采样站位如



图 1 所示.其中 y₁-y₃ 为下游河道淡水区,不受海 水影响; y₄ 为河口外,氯度为 7.21g/L,y,氯度为 10.54g/L. 样品通过离心分离出悬浮颗粒物,并在 45℃ 下烘干. 干样在聚四氟乙烯密闭消化罐中 用 HNO₅-HF-HClO₄ 消化,用 WFX-1A 型原子吸收分 光光度计测定样品中的 Cu, Cr, Pb, Zn, Co,Ni,Mn, Fe<sup>L,1</sup>. 组分的分离测定见文献[7].用吸管法测定 悬浮颗粒物的级配,用显微镜的 X-射线衍射法测定 悬浮泥沙的矿物组成.

#### 二、结 果

1. 悬浮体的颗粒级配和矿物组成

在所观测的地点悬浮颗粒以细粒级( $\phi < 63\mu$ m) 输送为主(表1).其中粉砂是主要的颗粒,砂含量 小于2%。用不同的方法对黄河悬浮体进行粒度分 析(表2)。结果表明50%左右的粘粒物质发生聚 合,聚合的颗粒在河流中迁移时其沉降速度增加.河 水到达河口时,受海水的阻碍,泥沙大量沉降,表现

表1 黄河口悬浮体的级配

| ·             |            |      |      |              |
|---------------|------------|------|------|--------------|
| 类别<br>%<br>站位 | <b>E</b> % | 粉砂 % | 粘土 % | 含砂量<br>(g/L) |
| 垦利 yı         | 1.7        | 95.9 | 2.4  | 15.57        |
| 十八公里 y₂       | 0.9        | 98.0 | 1.1  | 15.91        |
| 清6 y3         | 0.4        | 94.8 | 4.8  | 9.38         |
| 口门外 y₄        | 0.08       | 93.7 | 6.2  | 4.19         |
| 北烂泥 y,        | 0.03       | 13.2 | 86.7 | 0.95         |
| _             | <i>,</i>   |      |      |              |

表 2 不同方法粒度分析对比

| 实验 | 砂 %  | 粉砂 %  | 粘土 %  | 操作要点      |
|----|------|-------|-------|-----------|
| 1  | 4.24 | 70.12 | 25.64 | 搅动后自然沉降   |
| 2  | 3.79 | 74.24 | 21.97 | 加偏磷酸钠,未煮  |
| 3  | 8.92 | 74.97 | 16.11 | 煮沸,不加偏磷酸钠 |
| 4  | 4.10 | 42.28 | 53.62 | 加偏磷酸钠,煮沸  |



图 2 痕量元素的五种形态分布

在悬浮颗粒物总量减少,同时砂-粉砂(碎屑颗粒物) 迅速进入沉积物中而粘土粒级含量相对增加(表1). 表 3 列出悬浮体中碎屑矿物的相对含量,其中石英 和云母为主要的组分,长石含量较少.石英/长石的 比较高,表明泥沙物源区处于一种长期遭受风化剥 蚀的稳定地质环境,和造山带地区的碎屑岩矿物成

| 表 3 | 黄河□ | 悬浮体中 | 碎屑矿 | 物相对 | 含量( | (%) |
|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|

| 测站       | 石英   | 钾长石 | 斜长石 | 白云母  | 方解石 | 次要矿物     |
|----------|------|-----|-----|------|-----|----------|
| 垦利       | 20.3 | 3.0 | 3.0 | 32.0 | 3.0 | 角闪石、石榴石  |
| 十八公<br>里 | 23.3 | 2.3 | 4.6 | 31.7 | 4.0 | 辉石、岩屑、褐铁 |
| 清 6      | 5.8  | 1.9 | 2.2 | 39.3 | 4.8 | 矿、植物碎屑等  |

分有明显差别"",暗色矿物中以黑云母为主。

2.痕量金属的存在形式

悬浮泥沙中各元素的总量列于表 4.

图 2 表明八种重金属在五种赋存形态中所占的 百分比.五种形态为: (——可交换态, II——碳酸 盐结合态, III——铁锰氧化物结合态, IV——有机 态, V——残渣态. I—IV 称为有效态, II 和 V 可 以认为是矿物相.

Cu: Cu 在悬浮体中的浓度 是 29—40µg/g, 其 中 73—84%的 Cu 是与硅酸盐相结合的,矿物相 (II + V)对 Cu 的输送占 80—84%. 在有效态中 Cu 主要赋存于 Fe-Mn 氧化物中,占总量的 13—15% 而用 NaAc(pH=8.2)提取的部分仅占 1.7—2.1%.

金属 含量 Mn Ni Fe(%) Сг Co Cu Pb Z۵  $(\mu_g/g)$ 站位 36.8 29.0 35.2 99.6 600.1 63.5 1.3 66.2 y ı 563.9 63.6 1.4 66.2 36.2 31.2 33.0 90.2 y 2 35.9 38.8 118.8 703.4 84.9 1.7 75.8 41.3 У₄ 104.3 572.4 68.8 1.8 75.6 39.3 39.4 38.7 У s

表 4 悬浮泥沙中重金属的含量(µg/g)

Pb: Pb 的总浓度是 32—39ppm,其中残渣部分 占 55—58%,与矿物相结合的是总量的 82—84%, 有效态中 Pb 与碳酸盐结合占有效态的 56—64%, Fe-Mn 氧化物态部分在总量中 只占 12—17%,可 交换态和有机部分的浓度相对较低,分别为总量的 0.5—1.4% 和 0.8—2.7%.

Zn: Zn 的总量为 90-119μg/g, 在可交换部 分 Zn 含量很低, 仅占 0.4--0.7%, Zn 与硅酸盐 结合的部分为 70--80%, 矿物相对 Zn 的载带 为 72--83%. 与Cu、Pb 不同, Zn 在碳酸盐部分的比 例较低, 仅 1.9--2.3%, 而有机态的比例较高, 为 6.1--11.3%, Fe-Mn 氧化物部分对 Zn 的携带 与 Cu、Pb 相差不大, 为 9.1--11.5%.

Cr: Cr 的总量为 66—76μg/g, 在有效态中比 例较低,而与硅酸盐结合的部分占总量的81—85%, 矿物相 Cr 占 88% 以上,比较稳定. Fe-Mn 氧化物 部分占 4.4—7.6%. 有机态 1.4—1.5%,而可交换 部分为 1.2—2.4%, 均很低.

Ni: Ni 的总量为 63-85µg/g, 相对于其 它 元素来讲, Ni 在可交换态的比例是比较 高 的,为 4.6-5.3%,有机态则很低,小于 1%,与硅酸盐结 合的 Ni 对颗粒态的 Ni 的输送仍是主要的,占 62.4 -74.4%,而与矿物相结合的 Ni 则占总量 80% 以 上,有效态中 Fe-Mn 氧化物结合的 Ni 是最主要的 形式,占整个有效态的 35.5-54.7%.

Co: Co 的总量为 36—41µg/g, 其中可交换部 分很低 (≤0.2%),有效态中 Co 主要与 Fe-Mn 氧 化物部分结合,占总量的 10.7—15.1%,而其它两 种形式,碳酸盐态和有机态部分仅是 1—2% 和 1.5—2.8%,几乎 80% 以上的颗粒态 Co 是与硅酸 盐结合的形式向海洋中输送的.

Fe: Fe 的浓度是 1.3—1.8%, 其中 90% 以上 的颗粒态 Fe 是呈硅酸盐态存在的, 若加上碳酸盐 部分, 整个矿物相对 Fe 的输送占 94—95%. 相对 讲来, Fe 在 Fe-Mn 氧化物部分所占的比例并不 高,仅 4.6—5.4%, 而可交换态和有机态两者总共 不到 1%, 可略去不计.

Mn, Mn 的浓度为 564—703µg/g, 与 Fc 有较 大的差异,表现为 Mn 在残渣部分的比例较低,为 30—41%,碳酸盐部分为 10.8—18.4%, Fe-Mn 氧 化物部分占 33.5—46.8%,50% 以上有效态 Mn 是 以Fe-Mn 氧化物的形式输送的. 有机态的 Mn 为 3.7—6.4%,可交换态的只有 1.5%.

### 三、讨 论

1. 痕量金属在不同组分之间的分配

(1) 可交换部分

根据实验步骤, NaAc(pH = 8.2) 提取出来的 主要是以静电作用为基础的通过离子交换和吸附而 结合在颗粒表面的那部分金属. 悬浮体中痕量金属 在可交换部分的比例很低,小于 5%,其中大部分元 素小于 2%, 元素在可交换部分的浓度受控于其水 中的浓度和在水一颗粒表面的分配常数,在可交换 态中的浓度顺序是 Fe>Mn>Ni>Cu> Zn ≈ Pb> Co > Cr, 与 R. J. Gibbs<sup>103</sup> 和 A. Tessier<sup>120</sup> 的结 果有较大差异. 当离子电价相同时,离子半径较小 的元素在可交换态的比例具有增高的趋势.

(2) 碳酸盐部分

我们的工作和其他一些资料表明<sup>111</sup>: 黄河 口 地区沉积物中碳酸钙的含量较高,这些碳酸钙是陆 源的,主要来自黄土高原的侵蚀,黄河悬浮体的 X-射线衍射结果亦证明这一点.

痕量元素在碳酸盐部分的 浓 度 顺 序 是 Fe > Mn>Pb>Ni>Cr>Cu>Zn>Co, Mn 和 Pb 在碳酸 盐部分以较高的浓度和百分比出现,与黄薇文等对 黄河口毗邻海域沉积物中痕量金属的存在形式的研 究结果是一致的<sup>[7]</sup>. 刘宝珺等<sup>[1:1</sup>指出黄土中的碳 酸盐是次生的,它们呈薄膜的形式存在于颗粒表面 或者呈胶结构的形式存在于碎屑之间,次生的碳酸 盐由于其生成过程中溶液对黄土的淋滤,其对痕量 金属的携带能力可能较原生碳酸盐高,Fe、Mn 在碳 酸盐部分浓度较高,主要受地壳丰度较高而 制约,Pb(II),Ni(II)的比例较高可能反映它们对碳酸 盐 晶格有较强的"亲合"性.

(3) Fe-Mn 氧化物态

八种金属除 Mn 以外,大多数元素在 Fe-Mn 氧 化物部分的比例是相对较低,其浓度变化顺序为 Fe » Mn » Ni > Zn > Pb > Cr ≈ Co > Cu,河流和河口沉 积物相比,除 Mn 在这一部分的分配略有偏高,Fe (III)偏低外,其他元素是基本一致的.

Fe、Mn 在 Fe-Mn 氧化物部分中浓度为1785— 2039μg/g 和 271—478μg/g, 较亚马逊河和育空河 颗粒态金属氧化物部分的 Fe、Mn 浓度均低,同样 Fe(III) 和其它元素在(III) 中的分配比例亦基本低 于其它河流河口<sup>[9,10,13,14]</sup>. 假定在 Fe-Mn 氧化物 相 Fe 以 Fe(OH)<sub>3</sub>, Mn 以 MnO<sub>2</sub> 的形式存在,它 们对其它元素的载带系数(Me(III)/Fe(III), Me (III)/Mn(III)) 列于表 5,相对世界上其它河口而言

表 5 各元素(III)对 Fe(OH),, MnO, 之比值

| Me<br>比值            | Ni           | Cr           | Zn           | Cu                       | Co           | Pb           |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------|--------------|
| Me/Fe(OH)3          | 3.0-3.5×10-3 | 2.9-3.1×10-4 | 2.7-3.2×10-3 | 1.1-1.3×10-3             | 1.5-1.7×10-3 | 1.6-2.2×10-3 |
| Me/MnO <sub>2</sub> | 0.7-2.4×10-2 | 1.62.5×10-3  | 1.5-2.3×10-2 | 0.7-0.9×10 <sup>-2</sup> | 0.9-1.2×10-2 | 1.2-1.3×10-2 |

Fe-Mn 氧化物对痕量金属的载带在黄 河 口 是 很 低 的.

Fe-Mn 氧化物有巨大的外表面、对重金属离子 有很强的吸附能力,吸附了重金属的 Fe-Mn 氧化物 在河口混合时,由于电解质浓度的增加而发生絮凝, 在絮凝过程中载带了重金属离子. 在河流遭受污染 时,这部分的金属含基迅速增加,在 Yamaska 河和 St. Francois 河中悬浮体这部分的 Pb 为 46-49%, Zn 为 39—41%、Cu 为 20% 和 12%. 亚马逊河中 悬浮体的 Fe-Mn 部分的 Ni 占44%, Co 达到 27%。在育空河则分别为 48% 和 29%。B. J. Preslay[13] 对密西西比河的研究表明,颗粒态的痕基金 属主要是以 Fc-Mp 氧化物相和晶格相输送的。 在 珠江口地区当水的盐度大于7%时,痕量金属主要 以 Fe-Mn 氧化物相出现。 黄河口悬浮泥沙中 以 Fc-Mn 氧化物结合态存在的重金属除 Mn 以外,一 般在10-20%之间、仅 Cr低于10%,低于世界上 其它被研究河流及河口,这与黄河泥沙量高,未受污 染有关。

在黄土中的碎屑矿物表面存在 Fe-Mn 薄膜,显微镜下对碎屑矿物表面的观察也发现 Fe-Mn 质膜的存在<sup>[16,17]</sup>,很可能 Fe-Mn 氧化物部分的痕量金属有一些是在黄土高原的风化淋滤过程中随着 Fe-Mn 在颗粒表面的沉积而与颗粒物结合的.

(4) 有机态部分

八种重金属元素在有机态部分的含量较低,就 百分比而言,除 Zn、Mn 外,其余元素均小于 3%, Mn 为 3.7-6.4%, Zn 在有机态的比例较高 6.118.3%,是有效态中的主要赋存形式,这可能与 2n 和有机物的结合力较强有关. 黄土高原植被贫瘠, 以物理风化为主,黄河泥沙含量高,颗粒态有机碳的 含量仅 0.2% 左右,特別在丰水季节有机质对痕量 金属的迁移影响并不显著,河水中泥沙含量的增加 常常使得颗粒态有机质遭到稀释.

(5) 残渣态部分

从图 2 中看出所讨论的大部分颗粒态重 金属, 残渣态是它们最重要的赋存形式. 除 Mn 外其 余 七种元素主要都是同矿物相 (II + V)相结合的,其 中 Fe 占 94% 以上、根据已有的资料,结晶相对颗 粒态重金属的载带作用在黄河显著地高于世界上其 他的河流.

痕量金属在颗粒物中的分配主要反映了黄河及 其流域的天然地质特征.黄土呈碱性(pH>8.0)风 化过程中金属不易流失,而以 Fe-Mn 氧化物的形式 结合在碎屑表面.粘土矿物中蒙脱石>高岭石.次 生淋滤生成的碳酸钙对水溶液和颗粒物表面的某些 金属离子具有较强的携带能力. 植被贫乏使得颗粒 态有机物含量低,此外于旱的气候和物理风化的条 件使得重金属主要赋存于矿物晶格之中,黄河大量 的泥沙和较高的 pH(pH==8.4)可能使得溶解态的 痕量金属下降到较低的水平。

2.河口混合过程中痕量元素的迁移

Fe 在悬浮体中基本都以矿物相的形式存在,因此 Me/Fe 的比值能够反映悬浮体中矿物相对颗粒态 痕量金属在河口迁移过程的影响,从表1和表6着 出在河口地区随着河水和海水的混合,在泥沙沉降

| 、 类别<br>比值<br>站位 | Mn/Fe | Ni/Fe | Cr/Fe        | Co/Fe | Cu/Fe | Pb/Fe | Zn/Fe |
|------------------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| 垦利               | 461.5 | 48.8  | 50 <b>.9</b> | 28.3  | 22.3  | 33.1  | 76.6  |
| 十八公里             | 402.8 | 45.4  | 47.4         | 25.9  | 22.3  | 28.9  | 64.4  |
| 口门外              | 413.8 | 49.9  | 44.6         | 24.3  | 21.1  | 27.8  | 69.9  |
| 北烂泥              | 318.0 | 38.2  | 42.0         | 21.8  | 21.9  | 26.2  | 57.9  |

表 6 Me/Fe 比值(×10<sup>4</sup>)

过程中尽管粘土粒级的相对含量增加,大多数元素的 Mc/Fe 比值下降。

通常在河口混合时,随着盐度的增加和离子强度的变化,Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>,Mg<sup>++</sup>等常量元素对颗粒表面吸附位置的竞争以及海水无机,有机络合离子的增加,使一部分颗粒态的痕量金属释放到水体;此外由于电解质浓度的增加,引起 Fe-Mn 氧化物的絮凝沉降,又使一部分溶解态的重金属转入固相,因此在河口混合时,重金属在各个组分之内的分配会发生改变.但是在黄河口,在淡-咸水混合时,重金属的各组分的分配基本不变,这表明在泥沙含量较高的黄河口,混合过程引起的解吸和 Fe-Mn 氧化物絮凝对颗粒态重金属的影响是不显著的,因此 Me/Fe 比值的下降可能主要反映了痕量金属在悬浮体不同粒级部分间的分配差别和碎屑矿物,特别是暗色矿物沉降时对它的载带.

与早期所做的黄河口沉积物中痕量金属的赋存 形式相比,颗粒态重金属的分配大致相似,主要的差 别是有机态部分所占的比例稍低.这可能与汛期黄 河水中泥沙含量急剧增加对悬浮体有机物的稀释有 关,此外由于透明度低,使光合作用受抑制,也使有 机物含量低.

#### 四、结 论

黄河悬浮体中重金属基本是呈与矿物相相结合的形式存在,与其它河流相比,可交换态和有机态, Fe-Mn 氧化物态是相对次要的,随着远离河口粘粒 含量增加 Me/Fe 比值有降低的现象,表明在淡、咸 水混合过程中发生的主要过程是颗粒沉降对痕量金 属的载带,而痕量金属在颗粒表面的解吸或在颗粒 与水间的重新分配可能是次要的。

#### 参考文献

- 1] 叶青超,地理学报,37(4),349(1982).
- [2] 陆俭益,海洋工程,3(2),51(1985).
- [3] 庞家珍,司书亨,河流泥沙国际学术讨论会论文集, 417-427页,光华出版社,北京,1980年.
- [4] 秦蕴珊,李凡, Proc. Int. Symp. Sedimentation on the continental shelf with special reference to the East China Sea, pp. 1, 83-92 China Ocean Press, Beijing, 1983.
- [5] 黄薇文等,环境科学,6(4),29(1985).
- [6] 李静等,山东海洋学院学报,12(5),105(1985).
- [7] 黄薇文等,山东海洋学院学报,15(1),137(1985).
- [8] 南京大学地质系岩矿教研室,粉晶X射线物相分析, 240页,地质出版社,1980年.
- [9] Gibbs, R. J., Geological Society of American Bulletin, 88, 829-843(1977).
- [10] Tessier, A. et al., J. Earth Sci., 17,90(1980).
- [11] 杨作升等,山东海洋学院学报,15(2),121(1985).
- [12] 刘宝珺等,沉积岩石学 497 页,地质出版社, 1980年.
- [13] Preslay, B. J. et al., Water, Air and Soil Pollution, 13(4), 481(1980).
- [14] 林植青等,海洋与湖沼,13(6),523(1982).
- [15] Aston, S. R. et al., Marine Pollution Bulletin-12(9), 308(1981).
- [16] 中国科学院南京土壤研究所,中国土壤,729页,地 质出版社,1978年.
- [17] 刘东生等,黄土的物质成分与结构, 132页,科学出版社, 1966年.

# 西安市地面沉降调查与预测

#### 沈景文

(陕西省环境保护科学研究所)

城市地面沉降预测,是国家下达的 2000 年环境 预测内容之一. 本文是笔者承担的 2000 年陕西省 地下水环境预测中的一部分.

### 一、地面沉降的发生与发展

西安自1959年开始,发现了有微弱的地面沉 降,1971年以后沉降速率逐渐加快。1978年开始 沉降速率达到 50--60mm/a,特别是以东北郊胡家 庙为中心的沉降速率竟高达 80mm/a.尔后,西安 市的地面沉降持续按此速率,并有增无减,继续发 展.

至 1978 年 10 月整个城市地面下沉,以东北郊、 东南郊和南郊为最烈,依次可以圈出三个沉降中心。 又按 1977 年 3 月至 1978 年 10 月一年半时间内的