

- 923713

化学元素水环境背景值研究

(长江水系水环境化学地理、生物地球化学研究及其分析方法)

章 申 张立成 主 编
田笠卿 曾北危

湖 滋 出 版 社

923713

X132

X132
0050

0050

化学元素水环境背景值研究

(长江水系水环境化学地理、生物地球化学研究及其分析方法)

章 申 张立成 主编
田笠卿 曾北危

测绘出版社

内 容 简 介

本文集选编了近年来有关长江水系水环境研究论文 32 篇，内容包括水、悬浮物、沉积物、水生生物（鱼）的若干微量元素与稀土元素的背景浓度，地球化学特征，形成因素，水文化学，水中超痕量元素的测定技术和水背景值调查研究的质量控制方法。文集内容新颖，是一本环境研究的高层次、高水平的研究成果。适于水质调查监测、水质评价、水源保护、地球化学、化学地理、环境医学、环境生态科技人员与大专院校有关专业师生参考应用。

化学元素水环境背景值研究

（长江水系水环境化学地理、生物地球

化学研究及其分析方法）

章 申 张立成 田笠卿 曾北危 主编

*

测绘出版社出版

师大二附中工协厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

*

开本 787×1092 1/16 · 印张 18.25 · 字数 411 千字

1990 年 11 月第一版 · 1990 年 11 月第一次印刷

印数 0,001—1,100 册 · 定价：13.00 元

ISBN 7-5030-0411-8/K · 153

前　　言

水环境背景值研究是环境保护和环境科学的基础性工作,是一项重要的环保建设,可为制订国家和地方环境标准、评价环境质量、进行环境规划和环境管理提供依据,也是认识国情,直接为国土整治与规划、水资源开发利用服务。

长期以来,国内外对水环境背景值研究已做了许多工作,取得了相当大的进展,并已公布了一些河流、湖库的有关资料和数据,但很少以“水—悬浮物—生物—沉积物—形成的地球化学因素”为整体进行系统的综合研究。同时由于河、湖水中许多元素的浓度低,通常在十亿分之一或更低的数量级水平上,给研究水环境背景值带来很大难度,所以以往测定的元素较少。

长江是我国第一大河,也是世界三大河流之一,它是一条庞大的水系,贯穿和联结着我国西北、西南、华中和上海经济区,水资源极为丰富,占全国总径流量的40%,流域面积约占我国国土的五分之一。流域内自然条件复杂多样,区域差异显著,矿产和生物资源丰富,工农业发达,分布着较多的重要城镇。长江流域地域广阔,地表水类型和水化学性质变化较大,上游又是全球背景值研究的典型地区,因此长江水系水环境背景值的研究,不仅对长江水系本身的水质开发利用有意义,而且对填补世界河流水背景研究空白,深入认识未受污染地区水背景特征也具有普遍意义。

长江水系水环境背景值研究是一项内容丰富、科学技术性很强、涉及因素较多、建立在高技术和高层次上的环保科研课题,必须发挥多学科、多部门的科技协同优势,协调各科技部门的综合作用,运用现代仪器设备和精确可靠的分析测试方法,实行全程序的质量控制,获得准确可靠的数据,从而正确揭示长江水系水环境背景值的空间分异规律,以及物质在不同时间序列上变化的周期性和方向性,充分揭示水背景值成因的内外因果联系,重视它的生物活性和赋存形态。

在该项研究中我们得到了国家环保局、中国科学院、国家教委的热情关怀和指导。本文集收集了1986~1987年长江水系水环境背景值研究的部分成果,在此向一切给予本项研究工作以支持和帮助的单位和专家表示衷心感谢。由于时间较短,汇编较为仓促,本文集难免有不妥之处,敬请读者批评指正。

章申张立成
1989年12月

AB16/02

目 录

长江河源区主要河流水系水体元素背景值及其化学地理特征	张立成	董文江等(1)
乌江、赤水河水系中15种元素环境背景值研究	吴正稷	庞增铨等(13)
岷-沱江水系金属元素水环境背景值及其特征初探	杨吉忠	熊定国等(25)
金沙江中下游及南岸支流中硒的分布研究		刘嘉麒(44)
横江水及其流域地区大气、土壤、作物中氟的背景值		刘嘉麒(51)
洞庭湖水系亲铜成矿元素背景值的地球化学特征	李 健	胡冬严(56)
滇池沉积物环境背景值及其历史变化	应卫明	任天山等(64)
鄱阳湖水系河水与沉积物中稀土和稀有元素的环境背景值	李岫霞	万良碧等(78)
金沙江水系水化学特征	王晓蓉	武巧珍等(90)
嘉陵江水系水化学特征	冷孝利	袁培德等(102)
洱海等湖、库水中重金属的化学形态及其分布特征	陈喜保	章 申等(105)
长江河源区河流沉积物中重金属的形态及其地球化学特征	董文江	张立成等(114)
长江碳、氮、磷、硫输送量的研究	王明远	赵桂久等(121)
鱼体微量元素含量与其生长关系的研究	徐小清	邓冠强等(132)
土壤对水体可溶态重金属环境背景值的影响研究(I)	王晓蓉	田笠卿等(140)
土壤对水体可溶态重金属环境背景值的影响研究(II)	王晓蓉	田笠卿等(153)
长江水系水环境背景值研究的实验室分析质量保证		
	"长江水系水环境背景值研究"质控组	(166)
空气整段间隔流动注射分析——催化法测定天然水体中痕量钒		
	田笠卿 支正良等(171)	
嘉陵江水系水体环境背景值调查研究中锌污染来源及其消除方法		
	姚金玉 宋静媛(181)	
金沙江水环境背景值(过滤水、原水)的ICP-AES分析方法研究		
	戴乐美 田笠卿等(188)	
萃取色谱法富集—石墨炉原子吸收法测定天然水中超痕量重金属		
	杨 范 孟知书等(196)	
水系沉积物中微量元素的等离子发射光谱分析(ICP-AES)	戴乐美	田笠卿等(202)
水中超痕量汞的富集和测定	石威 汪炳武(208)	
痕量钼的富集及萃取光度法测定	袁秀顺 徐荃等(213)	
水生生物体中无机汞、有机汞及总汞的冷原子吸收测定法	邓冠强 官子和等(219)	

不同级别硝酸、盐酸试剂中 Cu、Pb、Zn、Co、Cr、Mn、Fe、As 含量 及其对环境样品分析的影响.....	王立军(230)
氯化物发生法—原子吸收光谱测定水生物体中硒和砷.....	惠嘉玉(236)
鱼骨中氟元素的分析.....	雷志洪 惠嘉玉等(241)
用 ²¹⁰ Pb 和 ¹³⁷ Cs 确定湖泊沉积物年代的方法	任天山 章申等(246)
离子交换法富集—石墨炉原子吸收法测定天然水中痕量重金属	廖激 金光辉等(253)
长江干流(上、中游段)水环境痕量金属元素基线值的多元统计分析	吴海龙 曾北危等(260)
EM 算法与遗失数据的修补	王继忠(279)

Foreword

Foreword	
The Background Values and Geochemical Character of Elements in the Aquatic Bodies of the Source Region of the Changjiang River Systems	Zhang Licheng, Dong Wenjian et al. (1)
A Study on the Background Values of 15 Elements in the Wujiang River and Chishui River Systems	Wu Zhengti, Pang Zengquan et al. (13)
The Primary Research of the Water Environmental Background Values and the Feature of Twelve Metals Elements in the Mingjiang-Tuojiang Rivers	Yang Jizhong, Xiong Dingguo et al. (25)
A Study on the Se-Distribution in Southern Tributaries of Middle-Lower Reach of Jinsha Jiang River	Liu Jiaqi (44)
The Background of F in the Hengjiang River Water and in the Air, Soil and Crops of the Hengjiang River Basin	Liu Jiaqi (51)
The Geochemical Character of Affinity Cuprum Mineral Elements in the Aquatic Environment Background Values of Dongting Lake Systems	Li Jian, Hu Dongyan (56)
Historical Record of Environmental Background Value for 23 Elements from Dianchi Lake Sediments	Ying Weiming, Ren Tianshan et al. (61)
Investigation on the Background Values of Rare Earth Elements in River Water and Sediment from the Boyang Lake System	Li Xiuxia, Wan Liangbi et al. (78)
Hydrochemical Character of the Jinsha River Systems	Wang Xiaorong, Wu Qiaozhen et al. (90)
The Hydrochemical Character of the Jialing River Systems	Leng Xiaoli, Yuan Peide et al. (102)
A Study on Chemical Speciation and Distribution Character for Heavy Metals in Waters of Dianchi Lake, Erhai Lake and Songhuaba Reservoir	Chen Xibao, Zhang Shen et al. (105)
The Forms and Characters of Heavy Metals in Sediments of the Source Region of the Changjiang River	Dong Wenjiang, Zhang Licheng et al. (114)
A Study of the Mass Transport Rate of Carbon, Nitrogen, phosphorus and sulphur of the Changjiang River	Wang Mingyuan, Zhao Guijiu et al. (121)
A Study on Relationship Between Trace Element Content in Fish and its Growth	Xu Xiaoqing, Deng Guanqiang et al. (132)
A Studies of the Influence of Soil on Environmental Background Values of Soluble Heavy Metals in	

water Bodies by Soils (I)	Wang Xiaorong, Tian Liqing <i>et al.</i> (140)
A Studies of the Influence of Soil on Environmental Background values of Soluble Heavy Metals in Water Bodies by Soils(II)	Wang Xiaorong, Tian Liqing <i>et al.</i> (153)
The Quality guarantee of Analysis Environmental Background value for Changjiang River System in Laboratory	
Qualily control group of background Value study of Changjiang River water environment	(166)
Catalytic Determination of Trace Amounts of Vanadium in Natural Water with an Air Segmented Flow Injection System	Tian Liqing, Zhi Zhengliang <i>et al.</i> (174)
A Study on the Sources of Zinc Contamination and Its Elimination in Surveying the Environmental Background Values of the Jialing River System	Yiao Jinyu, Song Jingyuan(181)
An Investigation of ICP-AES Method for the Determination of Environmental Background value for Jinsha River (Filtered and Original Water)	Dai Lemei, Tian Liqing <i>et al.</i> (188)
Preconcentration of ultratrace Heavy Metals from Natural Water by Extraction Chromatographic Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry	
..... Yang Peng, Meng Zhishu <i>et al.</i> (196)	
The Determination of Trace Elements in Sediments for Water System by ICP-AES Method	
..... Dai Lemei, Tian Liqing <i>et al.</i> (202)	
Enrichment and Determination of Ultratrace Amount of Mercury in Water	
..... Shi Wei, Wang Bingwu(208)	
Enrichment and Extraction-Spectrophotometric Determination of Trace Molybdenum	
..... Yuan Xiushun, Xu Quan <i>et al.</i> (213)	
The Determination of Inorganic, Organic, and Tatal Mercury in the Aquatic Biota by the Cold vapor Atomic Absorption Spectrometry	
..... Deng Guanqiang, Guan Zihe <i>et al.</i> (219)	
The Contents of Trace Elements in the Reagents of varied levels of Nitric Acid, Hydrochloric Acid and their Effects on Analysis of Environmental Samples	Wang Lijun(230)
Determination of Selenium and Arsenic in the Aquatic Organisms by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry	Hui Jiayu(236)
Analysis of Fluorine in Fish Bone	Lei Zhihong, Hui Jiayu <i>et al.</i> (241)
Determination of Sedimentation rates in Lake using ^{210}Pb and ^{137}Cs	
..... Ren Tianshan, Zhang Shen <i>et al.</i> (246)	
The Determination of Preconcentration of ultratrace Heavy Metals from Natural Water by Ion Exchange Method and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry	
..... Liao Ji, Jin Guanghui <i>et al.</i> (253)	
Multivarate Statistical Analysis of Aquatic Environmental Base Line Values of Trace Metals in the Main Stream of the Changjiang River	Wu Hailong, Zeng Beiwei <i>et al.</i> (260)
EM Algorithm and Completion of Missed Data	Wang jizhong(279)

长江河源区主要河流 水系水体元素背景值 及其化学地理特征

张立成 董文江 陈皓
赵桂久 章申 王明远

(中国科学院地理研究所)

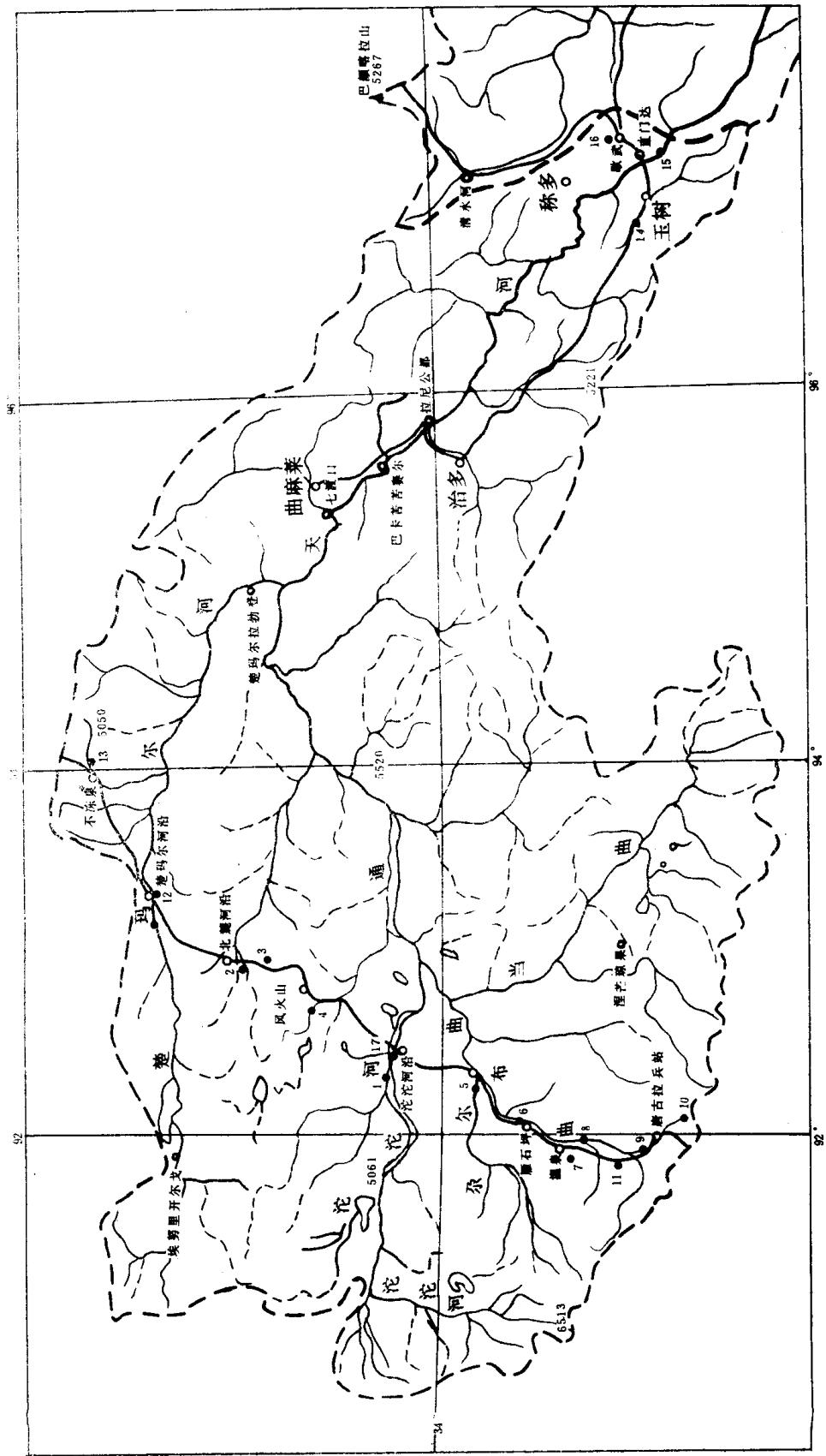
长江河源区由于生态环境条件恶劣,是世界上基本未受工农业生产污染的少数广阔地区之一,是我国最大河流的发源地,但至今研究甚少,特别缺乏有关河流水系的化学资料,本文汇总了近两年来对长江河源区主要水系的化学地理调查成果,揭示了水、悬浮颗粒物、河床沉积物的元素组成和浓度以及水体的基本理化参数,探讨了其形成和影响的地球化学因素。

由于河源区河水中的元素浓度甚低,为保证数据的精确可靠,从容器的选择处理、采样的器具、样品的保存与运输,一直到室内分析测试,都采取了质量控制措施。主要测试仪器为世界先进的自动进样、电脑控制的瓦里安原子吸收分光光度计。

一、河源区水系的化学地理环境

长江河源区位于世界上面积最大、海拔最高的高原——青藏高原,海拔高度一般在4200~5000m以上,具有独特的地理生态环境,主要特点是低温、缺氧。年均气温一般为-3~+3℃,局部年均气温为-6℃,最暖月7月平均气温低于5℃,>10℃的活动积温只有240~1000℃。长江河源区的降水量,北部为200~300mm,南部靠近唐古拉山地区为300~400mm。降水集中在6~9月,占全年降水量的75~90%,河水主要靠冰川融雪及降水补给。

河源地区的高原面上地形起伏较小,坡度平缓,滩洼地多,湖泊分布广泛,排水不畅。地质条件较简单,沱沱河以北以第三、四系地层为主,分布着深厚的粗碎屑岩、紫色与黑色砂岩、砂砾岩、砂质泥岩,并有火山岩出露,至昆仑山则有广泛花岗岩侵入。沱沱河以南广泛分布着侏罗纪和石炭至二叠纪地层,以紫色碎屑岩夹泥灰岩、砂岩为主,石灰岩分布较广,有少量燕山期灰色及灰白色粗粒黑云母花岗闪长岩出露。



1—沱沱河 2—北麓河 3—鄂毕加龙曲 4—阿尺曲 5—尔尺曲
 6—布曲(雅石坪) 7—班扎曲 8—班杂曲 9—布曲(唐站)
 10—唐古拉山湖 11—温泉 12—楚马尔河 13—不冻泉 14—各曲(玉树)
 15—通天河 16—天河 17—沱沱河井水

图1 样点分布图

长江河源区在青藏公路以西的源头主要有沱沱河、楚玛尔河、布曲、尕尔曲、北麓河等支流。沱沱河总径流量最大,年均 $8.28 \times 10^8 \text{m}^3$,其次为布曲,总径流量(雁石坪)为 $7.52 \times 10^8 \text{m}^3$ 。河源区各支流都汇入通天河。

河源区河水的矿化度、硬度和化学类型有一定的变化规律。沱沱河以北流程较长,以冰川和积雪融水补给的河流,矿化度和硬度都较高,矿化度 $600 \sim 1000 \text{mg/L}$,硬度 $11.0 \sim 19.20$ 度,多为 $[\text{Cl}]^{+}$ 型水。沱沱河的硬度高达 81.6 度。沱沱河以南和源于唐古拉与昆仑山麓的河流,矿化度和硬度都较小,矿化度多在 200mg/L 以下,硬度也多低于 10 度,多为 $[\text{C}]^{+}$ 型水。河源区河水 pH 值在 7.7~8.8 之间,偏碱性。以通天河(直门达)推断,河源区水系悬移质含量变化甚大,月均值相差 2~3 个数量级,7~8 月均值达 $1.08 \sim 1.42 \text{kg/m}^3$,11 月至翌年 3 月小于 0.05kg/m^3 ,年均值为 0.74kg/m^3 。河源区河流水体元素的含量与变化是该地区特有的水热与地质因素综合作用的结果。

二、河源区水体元素的背景值

限于采样条件,根据地理环境发生学因素,将采集的样品单元类型分为:①沱沱河及其以北河流单元(图 1),河水矿化度高,处于更干旱条件。②沱沱河以南河流单元,处地相对湿润,河水矿化度较低。③通天河(直门达)单元,处于源头水系汇入的干流下游,能综合反映上游水系的环境化学特征。④唐古拉山坡湖泊单元类型,矿化度低。⑤潜水(含温泉)单元类型,具有高矿化度,井水为硫酸盐类型,温泉富含氟。

表 1 列出了河源区各单元类型一些较大河流水体元素的天然浓度,从中可以看出元素含量变化的一些特征。

1. 河流水体同一元素的浓度变化较大

河水同一种元素的浓度相差可达 1~2 个数量级以上,主要是其中的悬浮态浓度变化较大引起的。溶解态元素的浓度变化幅度一般在同一个数量级范围内。沉积物中同一元素的浓度变化一般不超过 2~3 倍。

2. 不同河流水体元素的浓度变化悬殊

表 1 还可看出不同河流的元素的浓度相差很大,沱沱河与尕尔曲(河),河水大多数元素的浓度如 Cu、Pb、Zn、Cr、As、V、Fe、Mn 等都显著高于其它河流、湖泊。As 尤为显著,根据 1988 和 1987 两年与 1988 年一昼夜连续 5 次采样测定情况看,沱沱河含 As 量甚高,1987 年总 As 量为 $29.60 \mu\text{g/L}$,溶解态 As 量为 $28.31 \mu\text{g/L}$,1988 年 5 次测定值高达 $34.98 \mu\text{g/L}$,其中溶解态的 As 含量为 $33.40 \mu\text{g/L}$,占总 As 量高达 94%,河水中 As 的浓度稳定在 $30 \mu\text{g/L}$ 以上。冰川融雪补给的山坡湖泊和以山泉补给的短小河流,河水中元素的浓度一般都较低。通天河河水与沉积物元素的含量,多在其上游河流水体元素浓度的中值范围。河源区东部注入通天河的支流,所有元素的浓度,几乎都显著低于西部源头区的河流,但溶解态和沉积物元素的含量变化不大。

长江河源区不同环境类型水体元素背景值(单位: 水样 $\mu\text{g/L}$
沉积物 mg/kg)

表 1

元素 样品	水体	不冻	楚玛	沱沱河	尕尔曲	布曲	唐古拉	唐古拉	沱沱河	通天河	各曲
		泉河	尔河		(兵站)	山湖	温泉	沿井水	(直门达)	(玉树)	
Cu	A	1.68	2.23	7.31	23.11	3.59	2.23	0.73	3.04	6.03	0.42
	B	0.77	0.59	1.18	0.41	0.54	0.76	—	—	0.55	0.34
	C	26.88	11.25	11.85	15.50	17.86	16.06	—	—	17.26	17.26
Pb	A	4.28	14.38	20.66	57.10	4.84	5.34	4.01	0.065	2.38	0.85
	B	2.57	4.24	0.93	0.77	0.50	3.78	—	—	1.21	2.38
	C	9.51	4.75	10.43	16.9	13.76	13.20	—	—	9.82	14.33
Zn	A	3.51	3.62	25.0	32.60	5.32	1.78	1.68	5.40	11.70	3.08
	B	0.91	1.34	1.80	0.44	0.36	0.18	—	—	3.24	2.24
	C	64.78	27.40	67.18	73.12	66.11	50.76	—	—	54.10	67.78
Cd	A	0.008	0.075	0.084	0.064	0.036	0.140	0.015	0.040	0.039	
	B	0.005	0.061	0.020	0.021	0.004		—	—	0.005	
	C	0.080	0.053	0.320	0.110	0.120	0.066	—	—	0.440	0.12
Cr	A	10.01	4.51	21.06	48.84	22.06	4.97	0.45	0.208	8.52	0.93
	B	0.155	0.303	0.261	0.120	0.222	0.332	—	—	0.461	0.335
	C	42.40	14.7	28.6	23.2	34.7	30.68	—	—	37.80	77.5
Ni	A	0.871	5.60	2.89	6.05	1.46	0.43	—	2.36	0.48	0.218
	B	0.608	1.79	0.22	0.05	0.05	0.40	—	—	0.12	0.32
	C	24.69	11.95	20.40	20.40	20.44	26.81	—	—	18.32	22.56
Co	A	0.52	1.16	0.47	3.21	1.19	0.71	0.25	0.61	0.66	0.195
	B	0.50	0.32	0.16	0.17	0.32	0.26	—	—	0.56	0.169
	C	24.00	15.21	11.85	13.50	19.00	21.50	—	—	16.50	
Hg	A	0.003	0.007	0.102	0.052	0.012	0.196	0.005	0.002	0.003	0.005
	B	0.001	0.004	0.003	0.023	0.004	0.005	—	—	0.002	0.001
	C	0.01	0.015	0.015	0.012	0.069	0.017	—	—	0.011	0.020
As	A	2.107	11.01	29.60	9.12	2.40	2.11	55.43	25.60	2.34	0.72
	B	0.101	1.120	28.31	1.04	1.20	0.471	—	—	1.84	0.18
	C	13.40	6.53	29.21	15.17	49.43	49.4	—	—	15.26	
Fe	A	2425	2395	5232	9745	3651	1340	184	174	2506	184
	B	8.48	9.11	16.10	9.37	130.4	25.95	—	—	11.45	3.45
	C	18890.8	6145.2	9789	12632	20250	16501	—	—		

续表：

元素	水体 样品	水体									
		不冻泉河	楚玛尔河	沱沱河	杂尔曲	布曲(兵站)	唐古拉山湖	唐古拉温泉	沱沱河沿井水	通天河(直门达)	各曲(玉树)
Mn	A	77	92	229	500	163	92	63	172	88	7.49
	B	2.75	2.06	3.55	2.51	5.51	1.19	—	—	0.86	1.30
	C	494	279.5	377	533	459	565.5	—	—	481	5.6
Mo	A	1.22	1.83	1.12	0.111	0.67	1.08	0.86	2.87	1.33	1.49
	B	1.56	2.53	1.12	0.058	0.64	0.64	—	—	1.71	1.37
V	A	4.59	5.23	64.5	11.09	5.27	2.19	6.14	5.65	3.71	—
	B	0.14	0.13	0.43	0.21	0.21	0.39	—	—	0.18	—
Se	A	0.108	0.590	0.117	0.194	0.63	0.06	0.04	2.78	0.141	0.24
	B	0.088	0.590	0.107	0.082	0.04	0.03	—	—	0.130	0.23
F	A	0.18	0.29	0.29	0.17	0.06	0.06	4.24	—	0.18	0.18
P	A	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.05	—	0.14	0.02
N	A	10.85	10.86	10.91	10.78	10.82	10.81	10.82	—	10.80	10.81

三、长江河源区河流元素背景值的地区化学特征

(一) 河水中许多微量元素明显富积

从表 1 和表 2 列出的长江河源区河水元素的浓度值与国内外有效数据比较, 可揭示出长江河源区河水中许多元素的浓度都明显偏高。例如河水中 Fe 的全球均值为 $670\mu\text{g/L}$, 河源区(东部)河水均值为 $6283.4\mu\text{g/L}$, 变化范围为 $1983\sim 9788\mu\text{g/L}$, 即使含量最低值也超过世界均值数倍, 较我国东部非污染的河水高过 10 至 $n \times 10$ 倍。河水中 Mn 的全球均值为 $100\mu\text{g/L}^{[1]}$, 我国东部非污染的河水均值在 $10\sim n \times 10\mu\text{g/L}$ 以下, 河源区河水 Mn 的均值为 $258.6\mu\text{g/L}$, 变化范围 $77\sim 500\mu\text{g/L}$, 高于我国东部和世界河水均值。河水中 Cr 的含量一般甚低, 尤其在我国东部地区未污染的河水多在 $10\mu\text{g/L}$ 范围以下^[1], 河源区河水均值高达 $41.4\mu\text{g/L}$, 变化范围为 $4.5\sim 99.2\mu\text{g/L}$, 明显偏高。河水 As 的浓度在我国东部大多数河流中一般不超过 $1\mu\text{g/L}$, 世界淡水均值为 $2\mu\text{g/L}^{[1]}$, 河源区河水均值高达 $9.1\mu\text{g/L}$, 变化范围为 $2.1\sim 29.6\mu\text{g/L}$, 也明显偏高。世界河水中 Cu 的均值为 $5\mu\text{g/L}$, 我国东部测定值为 $1\sim 4\mu\text{g/L}$, 河源区为 $7.9\mu\text{g/L}$, 变化范围为 $1.5\sim 23.1\mu\text{g/L}$, 也明显富积。河水中 Pb 的浓度从已发表的有关数据来看, 其变化范围甚大, 世界河流均值为 $3\mu\text{g/L}$, 我国东部河水测定值在 $2\mu\text{g/L}$ 左右, 河

源区河水 Pb 的均值为 $15.7 \mu\text{g/L}$, 变化范围在 $1.36 \sim 57.10 \mu\text{g/L}$, 显然也呈偏高趋势。河水中 Zn 的深度在世界河水和地表淡水中均值皆取 $10 \mu\text{g/L}$, 我国若干河流河水中 Zn 的浓度一般不超过 $10 \mu\text{g/L}$, 河源区河水均值为 $18.6 \mu\text{g/L}$, 变化范围在 $1.3 \sim 45.7 \mu\text{g/L}$, 也偏高。其它偏高的元素还有 Ni 等。有些元素如 Hg、Cd 等并不明显富积, 而 N 和 P 的含量是极低的。

(二) 河水中的微量元素主要以悬浮颗粒态存在

表 2 还揭示出河源区河水中的微量元素主要以悬浮颗粒态存在, 特别是河水中越呈明显富积的元素, 其以悬浮态存在的量的比例越高。如 Fe 和 Cr, 以悬浮态存在的量占其总量的比例高达 99% 以上; Mn 占 98%; Zn 和 V 占 90% 以上; Cu、Pb、Ni 占 80% 以上; As 和 Co 占 70% 以上, 但沱沱河的 As 含量异常, 其溶解态的 As 占的比例达 90% 以上。Hg 占总量 65%。只有 Cr 和 Mo 占总量的比例在 50% 左右或低于此值。

(三) 河水中元素的总量与悬浮颗粒态的含量呈显著相关

表 3 的计算结果表明除 Cd 和 Mo 外, 其它元素河水中的总量与悬浮颗粒的含量呈显著相关, 显著水平 (α) 都在 1% 以下, r 趋向 1.0, 回归方程表明河水中元素的浓度随悬浮颗粒态的含量而变化。

河源区长江水系河水、沉积物元素含量(算术均值) (单位: 水样 $\mu\text{g/L}$
沉积物 mg/kg)

表 2

元素	河水含量范围		过滤水含量范围		悬浮态含量范围		悬浮态占总量%		沉积物含量范围		沉积物含量范围	
	平均值	平均值	平均值	平均值	平均值	平均值	平均值(100 目)	平均值(240 目)	平均值	平均值	平均值	平均值
Cu	1.47~23.11	0.41~1.19	0.91~9.79	72~90	11.25~20.27	19.06~25.07						
	7.91±7.19	0.92±0.43	7.12±7.11	83±12.7	17.02±4.23	22.48±2.55						
Pb	1.36~57.10	0.36~5.60	1.71~56.33	37~99	4.75~16.9	7.51~25.08						
	15.69±17.00	1.52±1.30	11.17±17.11	81.4±18.2	10.90±3.46	16.13±6.13						
Zn	1.33~45.66	0.20~1.98	2.6~41.56	63~99	27.4~68.45	31.9~121.51						
	18.66±15.94	0.81±0.58	17.84±15.85	90±13	61.1±15.8	77.26±24.25						
Cd	0.008~0.329	0.001~0.289	0.003~0.186	12~89	0.080~0.320	0.075~0.150						
	0.080±0.098	0.052±0.091	0.028±0.020	18±32	0.140±0.081	0.215±0.147						
Cr	4.51~99.4	0.108~0.549	4.21~99.10	93~99	23.2~42.4	48.6~67.8						
	41.40±36.91	0.246±0.135	41.19±36.85	99±3	31.93±5.71	59.55±10.83						
Ni	0.43~6.29	0.02~1.79	0.03~3.82	7~99	5.58~24.63	16.13~32.18						
	2.97±2.36	0.36±0.57	2.63±2.27	84~23	18.78±6.08	28.45±5.30						
Co	0.52~4.15	0.16~0.50	0.02~4.23	4~96	13.75~24.00	22.00~27.00						
	3.99±6.36	0.28±0.12	3.71±6.01	70±31	17.58±3.44	25.47±1.46						

续表 2

元素	河水含量范围	过滤水含量范围	悬浮态含量范围	悬浮态占总量%	沉积物含量范围	沉积物含量范围
	平均值	平均值	平均值	平均值	平均值(100 目)	平均值(240 目)
Hg	0.003~0.192	0.001~0.023	0.003~0.190	24~74	0.010~0.069	0.018~0.024
	0.014±0.015	0.005±0.009	0.009±0.009	65±21	0.027±0.022	0.046±0.040
As	2.11~29.60	0.101~28.31	0.67~10.72	4~95	6.53~29.24	9.92~60.11
	9.09±8.88	4.34±9.08	4.81±3.73	71±30	22.73±12.65	25.92±14.91
Fe	1983~9788	8.48~130.4	2416.5~9797	96~99.9	9789~25249	15442~46326
	6283.4±3942.7	27.95±38.99	6255.5±3919.1	99±1	14354.8±6187.8	22567.3±9513.4
Mn	77~500	2.06~8.31	74.25~497.5	96~99	239.5~546	567~825
	258.6±161.7	4.21±2.29	254.4	98±1	461.8±97.8	639.9±84.8
Mo	0.20~2.13	0.058~1.57	0.03~0.57	9~62	-	-
	0.94±0.77	0.78±0.63	0.205±0.183	30±32	-	-
V	4.59~11.09	0.13~0.46	4.14~64.07	94~98	-	-
	7.29±2.89	0.26±0.10	7.05±2.86	95±3	-	-
Se	0.055~0.614	0.024~0.590	0.02~0.25	20~85	-	-
	0.25±0.22	0.200±0.199	0.072±0.086	50±21	-	-

河源区河水中元素的总量与悬浮颗粒态元素含量相关 表 3

元素	n	r	显著水平(α)	回归方程
Cu	9	0.99	1%	$y_{Cu} = 0.987x - 0.586$
Pb	9	0.99	1%	$y_{Pb} = 1.006x - 1.613$
Zn	9	0.99	1%	$y_{Zn} = 0.924x - 0.694$
Cd	9	0.40		
Hg	9	0.97	1%	$y_{Hg} = 0.001 + 0.561x$
Cr	9	0.98	1%	$y_{Cr} = 0.998x - 0.180$
Ni	9	0.97	1%	$y_{Ni} = 0.932x - 0.137$
Mo	8	0.63		
Co	9	0.99	1%	$y_{Co} = 1.001x - 0.283$
Se	6	0.96	1%	$y_{Se} = 0.427x - 0.007$
Fe	9	0.99	1%	$y_{Fe} = 1.002x - 37.78$
Mn	9	0.99	1%	$y_{Mn} = 0.993x - 2.366$

注: y = 河水中元素的总量, x = 河水中悬浮固态量。

(四) 长江河源区水体元素背景值形成与影响因素

1. 水热因素与冰霜风化作用

长江河源区面积广阔,海拔高,常年低温,冰川广泛发育,冰蚀冰霜风化作用强烈,岩石、矿物和土被受物理风化作用被粉碎和微粒化,为河流提供了丰富的悬浮颗粒态元素的来源。低温缺氧、降水量少的气候,形成强度浅弱短暂的草甸生态环境,使化学风化作用很弱,有机质产量低、矿化作用弱而不彻底。降水和冰川融雪水的峰值季节一致,集中在6~9月,以7~8月为汛期。由于河源区地形平缓,滩洼地多,排水不畅,无论是物理风化还是化学风化的产物,都集中在汛期,通过径流向下游输送,使河流悬浮颗粒物猛增两个数量级,从3月的 0.036kg/m^3 增到7月的 1.42kg/m^3 。河水中悬移质的含量直接影响河水中元素的浓度,表3表明河水中多数元素的浓度与悬浮颗粒态元素的含量变化呈显著相关,反映了这一特点。因此清澈的溪流河水和枯平水期河水中元素的浓度明显降低,如以泉水补给为主、流程较短的敦宰加龙曲(河),河水总Fe仅 $23.4\mu\text{g/L}$,较河源区河水Fe的均值低一个数量级。沱沱河河水中总Fe在7月汛期为 $5232\mu\text{g/L}$,9月平水期含量降至 $998\mu\text{g/L}$,这些都表明河中的元素浓度受河流悬移质的影响甚大。由于河源区的化学风化作用很弱,表现为河床沉积物不稳定矿物相对富积(表4),河水偏碱性,对化学元素的负载能力很低,并趋向于负荷平衡值(图2),因此河水中溶解态元素浓度变化不显著,且其浓度甚低。

长江河源区主要河流沉积物主要矿物中重矿物的含量比例(%)

表 4

河流 矿物及含量		楚玛尔河 (青藏公路)	北麓河 (青藏公路)	沱沱河 (沱沱河镇)	杂尔曲 (青藏公路)	布曲 (雁石坪)	通天河 (直门达)	各曲 (玉树)
类 别								
不稳定矿物 (比重>2.90)	紫苏辉石	20.31		3.90			4.42	11.33
	普通辉石		5.24	1.61				
	普通角闪石	16.78	10.71	28.21	6.60	2.64	26.98	15.54
	黑云母			1.15			0.23	
	橄榄石					4.84		
	铁云母			5.13				
总量		37.09	15.95	19.54	6.60	7.48	31.63	27.07
稳定矿物 (比重<2.90)	透辉石		1.82	6.19			5.12	19.55
	阳起石	8.17	3.42	12.39	2.27	2.64	1.86	35.84
	透闪石			1.61	0.21	1.54		
	绿帘石	6.62	11.39	24.31	17.11	16.70	8.37	11.27
	黑幼帘石					2.42		
	绿泥石		0.46	0.23		0.22	0.47	0.75

续表 4

类 别	河流 矿物及含量							
		楚玛尔河 (青藏公路)	北麓河 (青藏公路)	沱沱河 (沱沱河镇)	尕尔曲 (青藏公路)	布曲 (雁石坪)	通天河 (直门达)	各曲 (玉树)
稳定矿物	磷灰石	3.97	2.96	1.61	6.80	6.15	6.74	
	砂线石		0.68	12.76			1.63	
	粉色榍榴石	5.96			4.33		4.65	
	白云母			0.23				
	符山石							
	雌黄							
	雄黄	1.1						
	总计	25.82	33.72	46.34	30.72	29.67	28.84	67.41
极稳定矿物	磁铁矿		2.51		30.52		7.20	
	赤铁矿	11.92	22.78	2.52	5.98	6.81	6.51	
	钛铁矿	6.62						0.75
	蓝晶石			1.38				
	十字石					2.20		
	榍石					2.64	0.47	
	独居石		1.14	0.91	9.67		0.23	
	矿物集合体	2.43	0.68			7.25		
风化—自生矿物	红柱石							
	总计	20.97	27.11	5.72	46.17	18.90	14.41	0.75
	无色锆石		0.46		1.44	1.32	0.47	0.50
	棕色电气石		3.87	0.91			1.86	
	尖晶石		2.28					
	金红石			1.38	4.74		0.93	
	锐钛石				6.39	7.47	0.47	
	总计		6.61	2.29	12.57	8.79	3.73	0.50
	白钛矿	1.32	2.73					
	褐铁矿	11.04	13.90	10.78	3.92	35.16	14.88	3.76
	风化矿物						4.88	
	黄铁矿						1.63	0.50
	总计	12.36	16.63	10.78	3.92	35.16	21.59	4.26

由于河源区面积广阔,区域内水热条件有一定的变化,也影响河水中元素含量的变化,主要反映在河水中悬浮态和溶解态元素的含量比例的变化上。表5列出的数值表明,河源区