

中国东部主要河流中悬浮物 及底泥的环境地球化学基本特征

陈静生 郑春江* 高广生** 程承旗

(北京大学地理系)

关键词 悬浮物 底泥 环境地球化学

内 容 提 要

本文给出了中国东部五条主要河流悬浮物、底泥的环境地球化学基本特征。结果表明：受河流流域不同的地质、地理条件制约，从北到南这些特征具有明显的区域分异规律。

黑龙江、松花江、黄河、长江以珠江分别流经温带湿润区到亚热带湿润区的不同地理带和不同的地质构造单元，是中国东部的五条主要河流。各河流流域面积分别为：长江—1,807,199km²，黄河—752,443km²，珠江—452,616km²，黑龙江—1,843,000km²（其中46%在中国），松花江—523,000km²；它们的总面积约占中国直接入海河流流域面积的90%；另外，黄河输沙量居世界之冠，高达15.93亿吨/年，长江为5.02亿吨/年，两河之和占中国河流输沙总量的79.7%。因此，开展这些河流悬浮物、底泥环境地球化学性质的研究具有重要意义。但我国目前这方面研究还较薄弱，尚欠缺系统全面的研究资料。下面根据我们近年来的某些研究结果和有限的文献资料，对上述河流悬浮物、底泥的基本环境地球化学性质作一初步讨论。

一、样 品 采 集

为保证样品的代表性及可比性，悬浮物及底泥样品分别在同一季节（7、8月）采自各河流下游感潮段以上的某一未污染河段，它们是：长江南京段，黄河花园口段，珠江广州段及松花江、黑龙江的同江段。悬浮物用0.45μ滤膜加压过滤法和蒸干法（ $T \leq 100^{\circ}\text{C}$ ）获得。底泥样品用自制采样器采集。

二、悬浮物及底泥物质组成的地域差异

1. 悬浮物、底泥的机械组成

悬浮物、底泥的机械组成反映各河流流域岩石矿物风化剥蚀程度及河流本身水动力条件，其中粘粒组分含量高低也是影响悬浮物、底泥对各种离子吸附活性的重要因素。分析表明（见表1），中国东部几条主要河流悬浮物、底泥中粘粒（ $<0.005\text{mm}$ ）含量高低为：

* 现在中国环境监测总站工作，** 现在国家计委国土整治局工作。

底泥：长江>黑龙江>黄河≥珠江>松花江

悬浮物：珠江≥松花江>长江>>黄河

表 1 河流悬浮物、底泥的机械组成 (mm)

Table 1 The mechanical composition of suspended matters and sediments in the rivers

河	样 品									
	机 械 组 成						%			
	底 泥				悬 浮 物					
流	粗砂粒	细砂粒	粗粘粒	细粉砂	粗粘粒	粘粒	<0.06	<0.01	<0.005	<0.002
	1~0.10	0.10~ 0.05	0.05~ 0.01	0.01~ 0.005	0.005~ 0.002	<0.002				
黑龙江	0.4	11.5	36.0	21	19	12				
松花江	10	27	35.5	9.5	5	13	100(89.43)	76.01	66.5	56.5
黄 河	0.65	9.3	56.5	8.5	6.5	18.5	100(74.00)	21.1	17.3	13.6
长 江	2.6	4	39	15	16	23	100(77.44)	67.6	54.5	41.9
珠 江	32.2	16.5	20	7	7	17	100(77.16)	78.0	67.9	55.2

分析方法：鲍氏比重计法。括号中为<0.06mm悬浮物颗粒占总量百分比

2. 悬浮物、底泥的矿物组成

悬浮物及底泥的 X-射线衍射和差热分析表明，各河流悬浮物、底泥主要组成矿物是蒙脱石、伊利石、高岭石及石英。其中粘土矿物的相对组成（表 2）由北向南具规律变化：

表 2 河流底泥悬浮物中粘土矿物相对含量 (%)

Table 2 The relative content of clay menirals in sediments and suspended matters in the rivers

河 流	底 泥				悬 浮 物			
	蒙脱石	伊利石	高岭石	M/K	蒙脱石	伊利石	高岭石	M/K
黑 龙 江	71	13	16	4.4	—	—	—	—
松 花 江	75	20	5	15	60	25	15	4.0
黄 河	61	27	12	5.1	44	20	36	1.2
长 江	50	37	13	3.8	14	38	48	0.3
珠 江	19	35	46	0.4	13	24	63	0.2

分析方法：X-衍射分析

（1）蒙脱石相对含量由北往南逐渐减少，高岭石则逐渐增加，M/K 比值不断降低。

（2）粘土矿物组合中，由北向南由 2：1 型矿物为主向 1:1 型矿物为主逐渐演变。中国大陆土壤中粘土矿物的组成性质具有随不同地理带规律分布的特征^[1]，显然，中国东部主要河流悬浮物、底泥中粘土矿物组成也有类似的规律。

此外，比较悬浮物及底泥的粘土矿物相对组成，底泥中的 M/K 比值明显比悬浮物中的高，反映蒙脱石在底泥中相对富集。

3. 悬浮物及底泥中腐殖质组成

采用И.В.丘林和М.М.科诺诺娃等人的分析方法^[2]，测定各河流悬浮物及底泥中腐

表3-a 河流悬浮物底泥中腐殖质含量 (%)
Table 3-a The content of humus of suspended matters and sediments in the rivers

样 品	河 流				
	黑龙江	松花江	黄河	长江	珠江
悬 浮 物	5.49	3.52	1.17	2.66	3.11
底 泥	5.92	3.47	0.47	1.46	2.74

殖质组成(表3-a,表3-b)表明,中国主要河流悬浮物、底泥中腐殖质有下列特征:

(1) 各河流悬浮物中腐殖质和底泥中腐殖质具相同含量顺序,都有北高南低特点,与土壤腐殖质在不同地理气候带分布的一般规律一致。值得注意的是,处于

表3-b 底泥腐殖质组成含量及性质
Table 3-b The component and properties of humus in sediments

河 流	腐殖质总 量占泥重 (%)	胡敏酸		富啡酸		胡敏素		胡敏酸 富啡酸 H/F	活性胡敏酸		与Ca、Mg结 合胡敏酸		胡敏酸的 光密度 E ₄ /E ₆
		占泥重 (%)	占腐殖 质总量 (%)	占泥重 (%)	占腐殖 质总量 (%)	占泥重 (%)	占腐殖 质总量 (%)		占泥重 (%)	占胡敏 酸总量 (%)	占泥重 (%)	占胡敏 酸总量 (%)	
黑 龙 江	5.91	1.34	22.7	1.23	20.9	3.34	56.5	1.09	0.54	40.0	0.81	60.0	3.45
松 花 江	3.47	0.21	6.03	0.49	14.1	2.77	79.9	0.43	0.072	34.2	0.14	65.8	3.53
黄 河	0.47	0.17	3.67	0.11	24.5	0.33	71.9	0.15	0.085	50.0	0.086	50.0	3.82
长 江	1.46	0.068	4.68	0.21	14.0	1.19	81.3	0.33	0.034	49.5	0.0345	50.0	4.04
珠 江	2.74	0.10	3.74	0.32	11.8	2.31	84.4	0.22	0.068	66.7	0.034	33.3	4.11

暖温带以南的黄河、长江、珠江中腐殖质含量高低顺序恰与此规律相反,显然与它们各自所流经的流域植被分布、有机质来源有关。黄河中腐殖质含量明显低于其它河流,很大程度上是其大部分流域植被稀疏、土壤松散、水土严重流失的结果。

(2) 富啡酸是腐殖质中活性相对较大的组分,其绝对含量多少,是影响悬浮物和底泥对重金属吸附能力大小的重要因素。从表3-b可知,富啡酸在底泥中含量大小:黑龙江>松花江>珠江>长江>黄河。

(3) 胡敏酸的光密度E₄/E₆比值:黑龙江>松花江>黄河>长江>珠江,由北往南依次递减。

(4) 胡敏酸与富啡酸比值(H/F),除黄河外,从北向南逐渐减少。

(5) 活性胡敏酸由北向南增加,钙镁胡敏酸则减小。

E₄/E₆, H/F及活性胡敏酸、钙镁胡敏酸、富啡酸含量等都反映腐殖质缩聚程度(腐殖化程度)。它们的变化规律表明,各河流腐殖质腐殖化程度高低为:黑龙江>松花江>黄河>长江>珠江。与中国东南季风区由北向南土壤中腐殖质演化规律^[1]一致。

三、悬浮物及底泥对重金属吸附作用的地域差异

1. 悬浮物、底泥的阳离子代换量

阳离子代换量是衡量悬浮物、底泥对重金属离子吸附能力大小的重要参数。由表4可知,中国东部主要河流的阳离子代换量为:

悬浮物:松花江>黑龙江(由于黑龙江样品是采用沉降法提取,故胶体微粒有部分损失,结果可能偏低)长江>珠江>黄河。

底泥：黑龙江>松花江>长江>珠江>黄河

对比表 1、表 3 可知阳离子代换量和粘粒、腐殖质含量高低顺序基本一致（仅长江与珠江的顺序有颠倒）。

表 4 河流底泥悬浮物阳离子代换量
(m.e/100g)

Table 4 The cation exchange capacity of suspended matters and sediments in the rivers

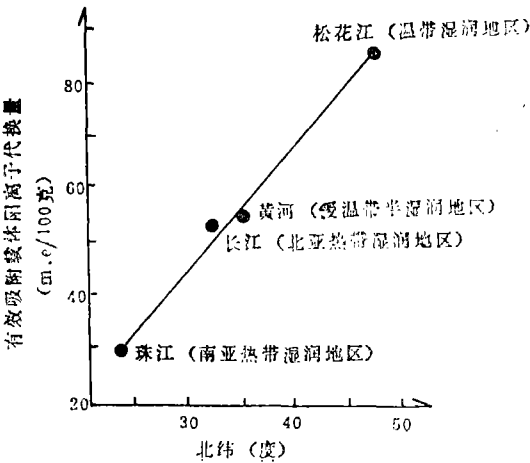
样 品	河 流				
	黑龙江	松花江	黄河	长江	珠江
	代 换 量				
悬 浮 物	33.8	51.5	8.3	23.4	17.5
底 泥	29.8	14.1	8.1	12.3	9.1

中国东部几条河流悬浮物的有效载体阳离子代换量与相应流域代表性土壤的粘土矿物类型、硅铝率和胡敏酸/富啡酸之比有良好的相关关系（表 5），并和前面讨论的河流中粘土矿物、腐殖酸组成性质具地带性分布规律一样，有效载体阳离子代换量也有很好的地带性分异规律（见图 1）。

表 5 有效吸附载体阳离子代换量与流域土壤的粘土矿物类型、
硅铝率和胡敏酸/富啡酸的对比

Table 5 The cation exchange capacity of the effective adsorbed supporters, the kind of clay menirals and ratio of Si/Al and humic acid/fulvic acid

河 流 名 称	松 花 江	黄 河	长 江	珠 江
有效吸附载体阳离子代换量 (m.e/100克)	85.84	56.11	53.12	30.05
粘土矿物类型	水云母—蒙脱石	水云母—蛭石	水云母—蛭石—高岭石	高岭石
硅铝率 (Si/Al)	3.54	3.22	2.70	1.89
胡敏酸/富啡酸	2.17	2.51	0.44	0.19



2. 底泥对镉的吸附

各河流底泥样品不同组分对镉的吸附实验结果表明：

（1）底泥全样品对镉的吸附量大小有下列顺序：长江>松花江>黑龙江>黄河>珠江。底泥矿物质部分对镉的

图 1 有效吸附载体阳离子代换量的地带分异规律

Fig. 1 The regional differential rules of the cation exchange capacity of the effective adsorbed supporters

吸附量：长江>黄河>松花江>黑龙江>珠江。长江底泥对镉的高吸附特征，与其粘粒组分含量在几条河流中最高相吻合。

(2) 底泥粘粒对镉的吸附量大小顺序：松花江>黑龙江>黄河>长江>珠江，与相应河流粘土矿物组成的M/K比值大小顺序完全一致（见表2）

(3) 腐殖质对镉的吸附量占底泥总吸附量的百分比大小：黑龙江>松花江>珠江>长江>黄河。各河流底泥腐殖质本身对镉的吸附量大小：松花江>黑龙江>长江>珠江，都具有北高南低的地域差异特征，说明腐殖质在北方河流底泥中对重金属吸附作用占有较为重要的地位。

表 6 河流底泥各组分对镉的吸附（毫克/克）

Table 6 Volume of Cd adsorbed by each component of sediments in the rivers

样 品	河 流				
	黑 龙 江	松 花 江	黄 河	长 江	珠 江
	吸附值（毫克/克）				
底泥全样品	3.26	3.32	2.92	3.51	2.05
底泥矿物*	1.92	2.26	2.94	3.23	1.48
底泥粘粒	19.5	23.7	17.5	16.2	12.0
底泥腐殖质	27.8	32.5	—	22.33	21.5

实验条件：初始浓度 Cd: 10mg/l pH: 6.5~7.5

* 除去有机质部分

表 7 底泥矿物质部分及腐殖质部分吸附镉的分配

Table 7 The partitioning of Cd adsorbed between clay minerals and humus in sediments

河 流	全底泥总吸附量 (毫克/克)	矿 物 质 部 分		腐 殖 质 部 分	
		吸 附 量 (毫克/克)	占总吸附量 (%)	吸 附 量 (毫克/克)	占总吸附量 (%)
黑 龙 江	3.26	1.93	49.4	27.8	50.5
松 花 江	3.32	2.26	65.9	32.5	34.1
黄 河	2.92	2.94	99.8		
长 江	3.51	3.23	90.7	22.3	9.28
珠 江	2.05	1.48	71.2	21.5	28.8

3. 悬浮物、底泥对镉吸附等温线

根据等温吸附试验结果，绘制了吸附等温线（见图2），并分别采用Langmuir式和Freundlish式进行拟合。Langmuir式为：

$$Q = \frac{Q_m C}{a + C}$$

其中：Q为吸附量（m•e/g）；Q_m为饱和吸附量（m•e/g）；C为平衡浓度；a为吸附系数。

Freundlish式为：
$$Q = KC^{\frac{1}{n}} \text{ 或 } \log Q = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

其中：K和n为经验系数；n>1；因K值一定程度上反映吸附质在吸附剂和溶剂间

的分配，故又称作吸附分配系数。

用最小二乘法归纳求得的各特征值列于表 8，从相关系数知，悬浮物对镉离子吸附等温线与Langmuir式和Freundlish式均为显著相关（相关水平0.01）。

由饱和吸附量 Q_m 和吸附分配系数 K 可明显看出，各河流悬浮物的吸附能力与阳离子代换量有较好的相关性，同样具有明显的地域分异特征。

另外， Q_m 及 K 值大小排列：黑龙江>松花江>长江>珠江>黄河，说明北方河流悬浮物对镉离子有较高的吸附容量，而南方河流悬浮物对镉的吸附容量相对较低。

河流底泥对镉的吸附同样有这种地域分异特征（见表 9 及图 3）。

表 8 悬浮物对镉离子吸附等温线的特征值

Table 8 The characteristic values of Cd adsorption isotherm of suspended matters

悬 浮 物	pH	特 征 值							
		Freundlis式			Langmuir式			阳 离 子 代 换 量 ($m\cdot e/g$)	Q_m 阳 离 子 代 换 量
		$\frac{1}{n}$	K	相 关 系 数	Q_m ($m\cdot e/g$)	a ($m\cdot e/l$)	相 关 系 数		
黑 龙 江	6.6	0.356	0.300	0.930	0.254	0.066	0.983	—	—
松 花 江	6.6	0.375	0.297	0.994	0.254	0.075	0.981	0.52	0.49
长 江	7.0	0.357	0.178	0.994	0.164	0.092	0.994	0.24	0.71
珠 江	6.7	0.340	0.158	0.999	0.158	0.110	0.998	0.17	0.92
黄 河	6.9	0.334	0.097	0.999	0.100	0.128	0.991	0.08	1.25

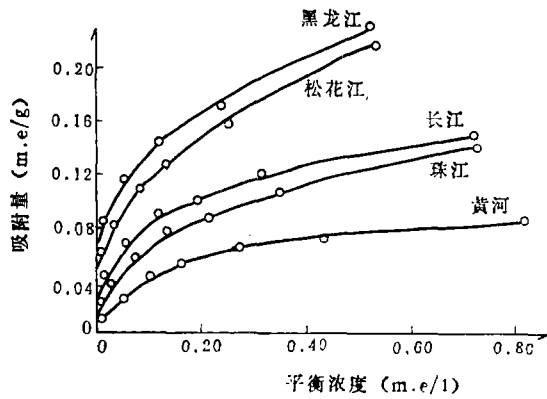


图 2 悬浮物对镉离子的吸附等温线（温度 $25\pm 1^{\circ}C$ ；悬浮物含量 $2g/l$ ）

Fig. 2 The Cd adsorption isotherm of suspended matters

表 9 底泥粘粒对镉离子吸附等温线特征值

Table 9 The characteristic values of Cd adsorption isotherm of sediments

特 征 值	黑 龙 江	松 花 江	黄 河	长 江	珠 江
Q_m ($m\cdot e/g$)	30.6	38.9	26.1	21.3	16.3
a ($m\cdot e/l$)	1.88	1.52	2.32	1.24	1.69
相关系数	0.998	0.98	0.988	0.999	0.972

四、悬浮物中化学元素分布的地域差异

有关中国主要河流悬浮物、底泥的元素含量资料还只有零星的报道。现有的三条江的资料^[6]初步显示(见表10、表11),悬浮物中化学元素含量受流域地质地理条件制约。

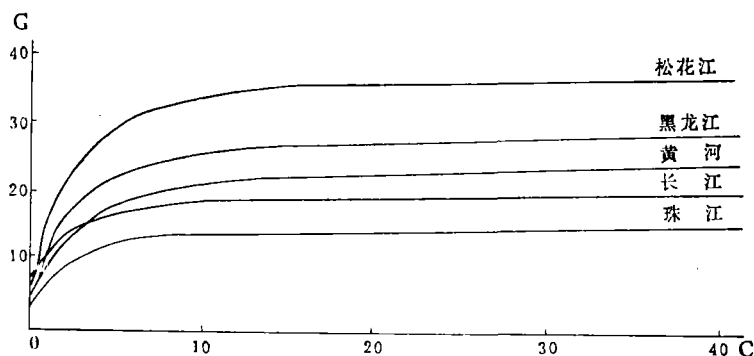


图3 底泥粘粒吸附等温线

Fig. 3 The Cd adsorption isotherm of clay particle of sediments

表10 悬浮物中常量元素含量表(%)

Table 10 The concentration of the major elements in suspended matters

元 素	河 流				
	黄 河 (利津)*	长 江 (大通)	珠 江		
			西江 (高要马口)	北江 (三水)	东江 (博罗)
含 量 (%)					
Al	3.13	5.23	6.88	5.77	7.25
Ca	4.36	2.93	1.26	0.99	0.081
Fe	2.82	4.41	5.36	5.02	4.52
K	2.06	2.42	2.00	2.20	2.34
Mg	1.12	1.35	0.45	0.71	0.27
Na	1.35	0.73	0.19	0.33	0.16

* 括号中为采样站 分析方法：原子吸收光谱法

1. 悬浮物中常量元素分布特征

悬浮物中常量元素含量见表10,由表可知,铝、镁在悬浮物中的含量为:黄河<长江<珠江,钙、钠则相反。镁含量也是珠江最低。而钾含量在几条江悬浮物中变化不大。

黄河泥沙的主要来源是中游的黄土高原。珠江流域50%左右分布石灰岩。长江流域辽阔,集水面积居世界第11位,岩石组成十分复杂。鉴于如上特点,分别用黄土、地壳平均岩石及碳酸盐沉积岩近似代表三条河流流域的岩石成分,与各河流悬浮物常量元素对比表明(图4):

(1) 各元素在河流悬浮物中含量大小序列与各流域代表岩石元素含量顺序相差很大,有的元素甚至顺序相反,反映表生地球化学过程对悬浮物中元素含量有较大影响。

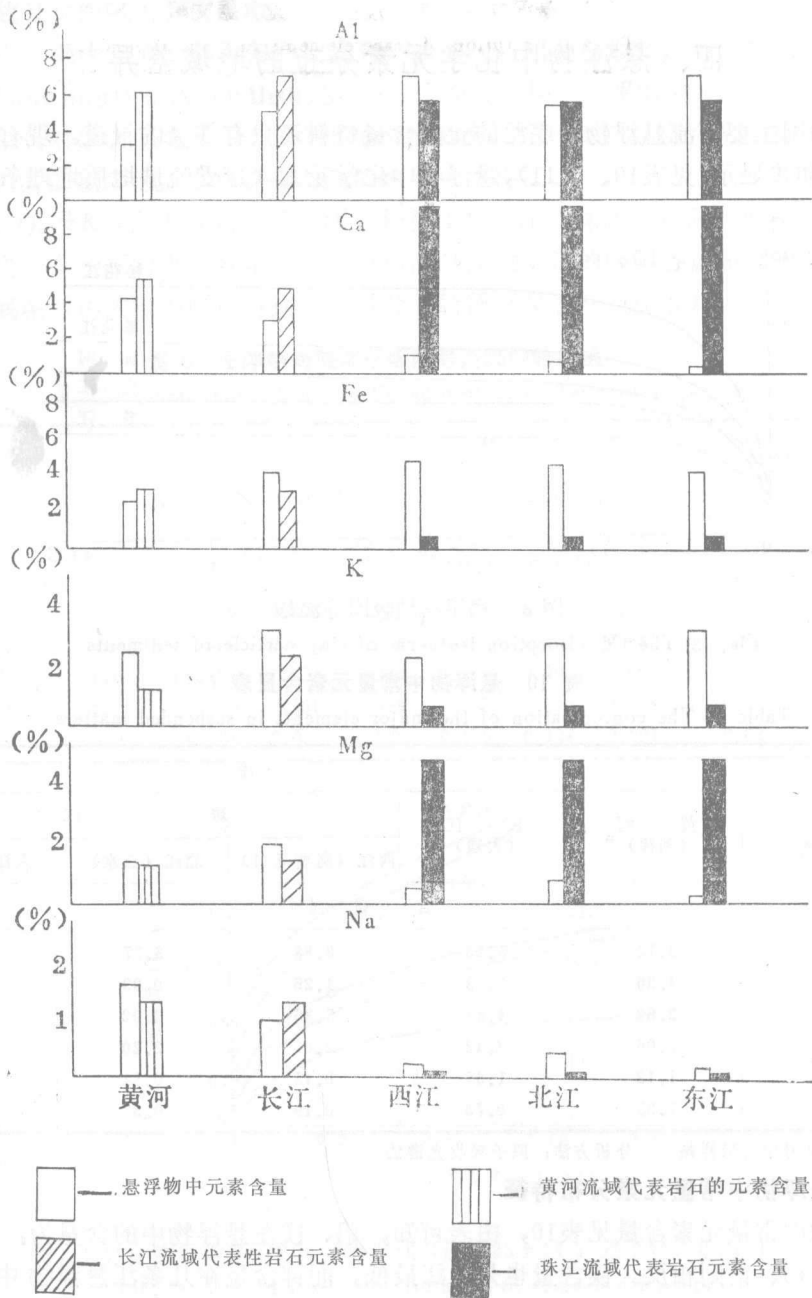


图4 各河流悬浮物元素含量与相应流域代表岩石元素含量的比较

Fig. 4 The comparison of the content of major elements in suspended matters and that in relative basin's rocks

(2) 各河流悬浮物中常量元素含量与相应流域的代表基岩元素含量相比, 明显有由北向南差异性增大的特征。考虑到黄河、长江、珠江分别处于干旱的温带、湿润的北亚热带和南亚热带, 岩石风化及元素淋溶程度自北向南增强, 其差异性特征就容易解释了。

2. 悬浮物中微量元素分布特征

表11 悬浮物中微量元素含量一览 (据文献^[6])

Table 11 The concentration of trace elements in suspended matters

元 素	河 流				
	黄 河 (利津)	长 江 (大通)	珠 江		
			西江 (高要马口)	北江 (三水)	东江 (博罗)
含 量 ppm					
As	12.2	13.4	30.3	25.3	32.5
Ba	574	634	465	455	759
Cd	0.07	0.26	1.88	1.76	1.09
Ce	64	83	121	101	178
Co	11.8	19.5	20.7	20.7	15.5
Cs	6.5	8.8	11.1	9.2	15.8
Cu	14.4	45.6	56.6	47.0	24.3
Eu	1.2	1.6	2.0	1.9	2.1
Hf	5.4	5.2	6.5	7.3	5.9
Hg	0.02	0.21	0.14	0.18	1.6
La	32	44	59	53	84
Lu	0.40	0.48	0.60	0.56	0.84
Nd	33	48	54	50	77
Pb	5.7	16.0	38.7	67.0	84.3
Rb	95.7	128	141	130	209
Sb	1.3	1.5	6.1	4.3	4.3
Sc	11.5	16	19.2	17.9	17.9
Sm	6.1	7.7	10.8	10.2	14.9
Ta	0.58	0.83	1.22	1.22	1.88
Tb	0.77	0.86	1.37	1.14	1.73
Th	10.3	13.1	20.7	16.6	36.9
U	2.2	2.7	4.6	4.1	8.6
Yb	2.2	2.6	3.4	3.3	4.5
Zn	80	123	1230	1600	2350
Mn	245	722	950	850	605

分析方法：Cu、Pb、Zn、Cd—原子吸收光谱法，其它元素—中子活化法，* 括括号中为采样站

从表11可见，悬浮物中绝大部分微量元素都有南高北低的分布特点，即珠江>长江>黄河。其中Cu、Pb、Cd、Zn、Hg、As等成矿元素的这种地域性分布特征尤为显著。显然，除了表生地球化学作用外，还和区域性的元素背景差异有关。中国内生金属矿床分布图表明，三江流域中铅、锌矿点密度以珠江流域最高，长江干流次之，黄河流域最低，汞、铜矿点也是黄河流域最少。此外，华南是著名的稀有及多金属元素丰产区。无疑这是造成悬浮中大部分微量元素南高北低的重要原因。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤所：《中国土壤》，1979年，科学出版社。
- [2] M.M.科诺诺娃：《土壤有机质》（周孔恺译），1966年，科学出版社。
- [3] 中国科学院南京土壤所：土壤理化分析，1978年，科学出版社。
- [4] 国家地图集编纂委员会：中华人民共和国自然地图集，1965年。
- [5] 高广生、陈静生：我国主要河流悬浮物样品对镭离子的吸附作用，环境化学 No. 4，1983年。

〔6〕 屈翠辉等：黄河、长江、珠江下游控制站悬浮物的成分及制约因素的研究，科学通报，No 7，1984。

THE MAIN ENVIRONMENTAL GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SUSPENDED MATTER AND SEDIMENTS IN MAIN RIVERS IN EAST CHINA

Chen Jingsheng Zheng Chunjiang Gao Guangshing Cheng Chengqi
(Department of Geography, Beijing University)

Key words: suspended matters; sediment; environmental geochemistry

ABSTRACT

The basic environmental geochemical characteristics of suspended matter and sediments in five main rivers—the Hailongjiang River, the Songhua River, the Huanghe River, the Changjiang River and the Zhujiang River—in east China studied by the authors include followings: the physical composition of suspended matter and sediments, the composition and properties of organic matter and clay minerals, the ion exchange capacity of suspended matter and sediments, the adsorptive power of Cd, and the contents of various elements in suspended matter. The results show that controlled by the geographic and geological conditions in basins of the rivers mentioned above, the environmental geochemical characteristics present specific differential rules. 1) The sequence of contents of clay particles ($<0.005\text{mm}$) in sediments is the Changjiang River $>$ the Heilongjiang River $>$ the Huanghe River $\gg$ the Zhujiang River $>$ the Songhua River; in suspended matter is the Zhujiang River $\gg$ the Songhua River $>$ the Changjiang River $\gg$ the Huanghe River. 2) The ratios of K/M (K:Kaolinite, M:Montmorillonite), E_4/E_6 (E: Optical density of humic acid), H/F (H:Humic, F:Fulvic) increase gradually from north rivers to south ones. 3) The cation exchange capacity and adsorptive power of Cd on the bulk sediments, clay particles and humic matter are higher in north rivers than that in south rivers. 4) Q_m K (both are characteristic value of adsorption isotherm) and other parameters show that the adsorptive power of sediments and suspended matter for the heavy metals is ions the largest in north rivers. 5) The concentration of most trace metals, such as Cu, Pb, Zn, Cd, As, Hg in the suspended matter are the highest in the Zhujiang River. One of the reasons is that many large metalliferous ores distribute on the Zhujiang River basin.