

湘江水系铁锰背景值及其 形成因素的研究

赵桂久 张立成 章 申

(中国科学院地理研究所, 北京)

关键词 铁锰背景值 形成因素 湘江水系

一、湘江流域自然环境特征

湘江水系主源发源于广西临桂县龙门界, 流经广西、湖南后注入洞庭湖。干流全长856公里。主要支流有潇水、舂陵水、耒水、渌水、涟水、浏阳河等。

湘江流域出露的岩石以石灰岩、沙岩和花岗岩为主。主要地带性土壤为红壤、红黄壤和红黄壤性水稻土。土壤呈酸性反应, pH值一般在4—6之间。

湘江水系地处亚热带, 热量和水量资源丰沛。 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 年平均活动积温为5000—6000 $^{\circ}\text{C}$ 。年平均降水量1400毫米。

受湿热气候影响、地表物质(风化壳和土壤)强烈风化和淋溶, 形成明显富铝化, 铁、锰氧化物大量残积。易溶盐遭到强烈淋洗, 河水呈淡矿化水, 矿质含量100—250毫克/升。河水Eh为-40—260mV。

河水的理化性质, 深受河源区石灰岩影响, 使河水呈中性至碱性反应, pH值7.5—9.5之间, 水化学类型以重碳酸钙型为主。这一特性给湘江水系水体Fe、Mn背景的形成带来深刻的影响。

二、采样与分析方法

在湘江及其主要支流的中上游不受人为直接影响的河段, 设置28个采样点。于1983、1984年的11—12月连续两年采集河水原水和用0.45微米滤膜过滤的水样以及沉积物样品。采样用器皿均事先用浓度14%的硝酸和盐酸分别浸泡、洗净。原水直接酸化, 过滤水通过滤膜后酸化(pH在2左右)。

水样浓缩30倍, 沉积物样品用 HNO_3 — HClO_4 —HF消解提取后, 在 y_2 型火焰原子吸收光谱仪上测定。

三、湘江水系河水和沉积物中Fe、Mn背景值及其特征

湘江水系水体Fe、Mn背景值列于表1。与其他水体相比(表2、表3), 可以发现如下特征;

表 1 河水和沉积物中Fe、Mn背景值

Table 1 Background values of Fe and Mn in water and sediments of the Xiangjiang River system

元 素	样品名称	样 品 数	范 围 值	背 景 值
Fe (ppm)	未过滤水样	56	0.0216—0.8163	0.1044
Fe (ppm)	过滤水样	56	0.015—0.1152	0.037
Fe (ppm)	沉积物	56	2801—45210	17655.83
Mn (ppb)	未过滤水样	28	2.48—77.04	9.2488
Mn (ppb)	过滤水样	28	1.55—14.78	4.9978
Mn (ppb)	沉积物	28	127.9—2619	566.23

表 2 湘江水与其他河水Fe、Mn背景值比较

Table 2 A comparison of Fe and Mn background values between water of the Xiangjiang River system and other river water

元素 \ 水系	湘江水系	第二松花江 [1]	世界河流 [2]	长白山天池 [3]	世界淡水 [4]
Fe (ppb)	104.4	74	670	38.2	<30
Mn (ppb)	9.25	0.019	5	4.5	< 5

表 3 湘江沉积物与其他水体沉积物Fe、Mn值比较

Table 3 A comparison of Fe and Mn contents between sediment in water bodies of the Xiangjiang River system and other sediments

元素 \ 沉积物	湘江沉积物	碳酸盐沉积物 [5]	非污染沉积物 [6]	世界土壤 [7]	石灰岩 [8]
Fe (ppm)	17656	43000	434000	38000	3800
Mn (ppm)	566.23	95	760	850	1100

1. 湘江流域土壤与风化壳中富含Fe, 最高含量接近低品位铁矿石。但河水中Fe背景值并不比其他河流明显增高。

2. 湘江水系河水中Mn背景值较其他河水略高, 而河流沉积物中Mn含量却较其他沉积物低一些。

四、水体Fe、Mn背景值形成因素分析

(一) 影响湘江水体Fe背景值形成的因素

湘江水系河水中Fe含量并没有因风化壳富含铁而有明显增高, 说明河水中Fe背景值形成并不直接受岩石、土壤含Fe总量的制约, 而与土壤和风化壳中Fe的存在形态有关。这是因为释放出来的 Fe^{2+} 在天然环境的风化过程中, 极易被氧化, 形成难溶的高铁氧化物或水合氧化物, 很难进入水溶液。影响河水Fe背景值形成的主要因素有:

1. pH值 根据文献^[9,10]中铁的化学热力学的pH-电位图可看出, 在溶解氧较丰富的水体中, Fe^{2+} 在pH值大于5.5的纯水中就会沉淀, 因此, 在溶解氧充足、pH值在7.1—9.5之间的湘江水中, 可溶性铁的含量是低的。过滤水样中含Fe可达40ppb左右, 但这些并不是游离态铁离子, 而绝大部分是胶态的氢氧化铁。

过滤水样中 Fe 含量与 pH 呈负相关 (图 1), 显著水平 $p < 0.05$ 。从图可以看出, 尽管河水 pH 值变动幅度不大, 但它对河水 Fe 含量仍有较明显的影响。

2. Eh 地表水中含有溶解氧, 低价铁又很容易被氧化形成高价铁而沉淀, 或以胶体铁、悬浮铁等形式存在于天然水中。因此, 水体中 Eh 的变化必然要影响到水体 Fe 背景值的形成。

研究表明, Eh 与未过滤水样及悬浮物中的 Fe 含量呈显著正相关 (图 2、3、4), 即悬浮态铁随水体的 Eh 升高而升高。

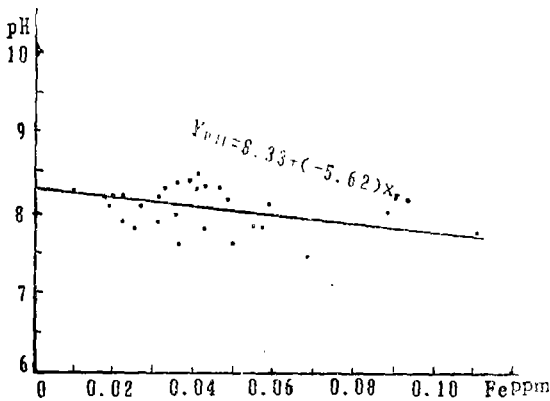


图 1 过滤水样中 Fe 含量与 pH 值的相关关系
Fig. 1 Correlation of Fe content and pH in filtered water samples

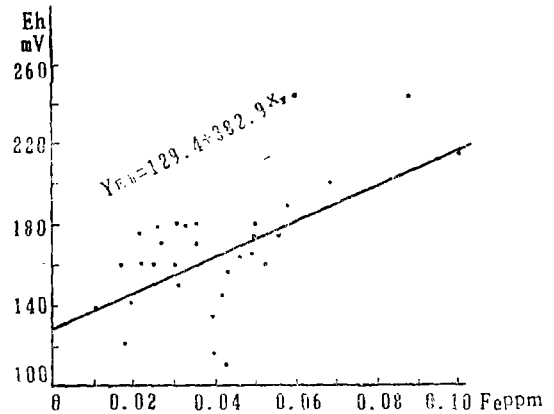


图 2 过滤水样中 Fe 含量与 Eh 的相关关系
Fig. 2 Correlation of Fe content and Eh in filtered water samples

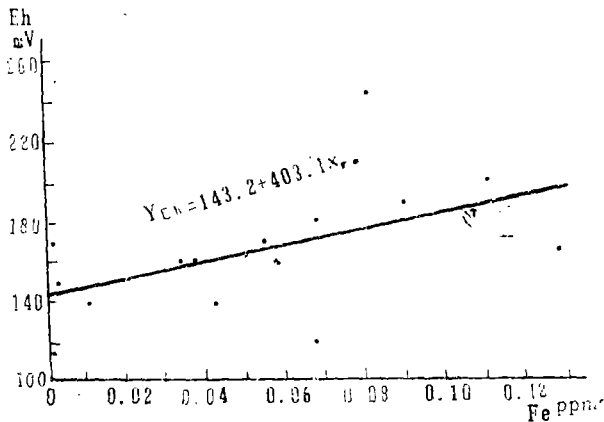


图 3 未过滤水样中 Fe 含量与 Eh 的相关关系
Fig. 3 Correlation of Fe content and Eh in unfiltered water samples

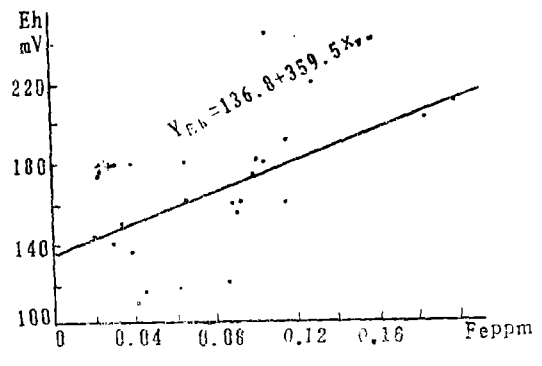


图 4 悬浮物中 Fe 含量与 Eh 的相关关系
Fig. 4 Correlation of Fe content and Eh in suspended substances

3. SO_4^{2-} 、 Cl^- 湘江水系河水中 SO_4^{2-} 的含量与过滤水样中 Fe 含量呈明显正相关 ($n=10$, $r=0.75$, $p < 0.01$, 见图 5)。而 Cl^- 与 Fe 含量相关性不如 SO_4^{2-} 明显 ($n=10$, $r=0.5525$), 说明湘江河水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的含量对 Fe 背景值有一定影响。因为铁

的硫酸盐化合物、氯化物以及 FeCl_3^- 、 FeCl_2^{2+} 、 FeCl^+ 、 FeSO_4^{1+} 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 络离子等在水中的溶解度变化较大^[10]，因此， SO_4^{2-} 、 Cl^- 也是影响河水Fe背景值的因素之一。

4. 浊度 研究表明，浊度与悬浮物中Fe含量明显相关 ($n=11$, $r=0.912$, $p<0.01$, 见图6)。因为浊度越大，水中悬浮物质就越多，因此携带的Fe也就越多。当然，与浊度相关的Fe含量是不稳定的，经过一段时间的自净后，悬浮物沉淀，水中的Fe含量也随之下降，其下降速度，与悬浮颗粒大小、水量、河水流速等有关。

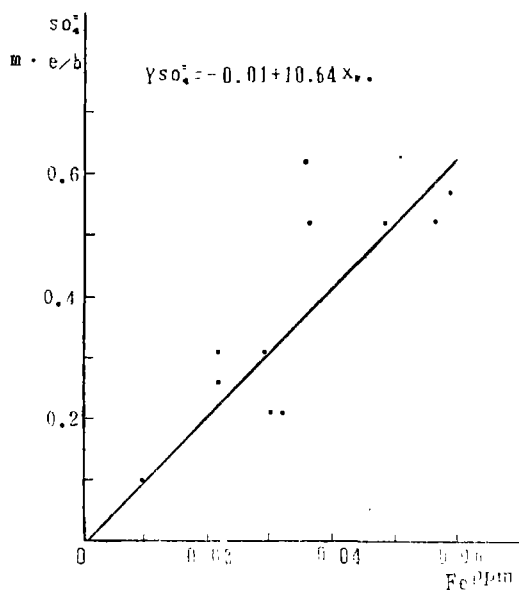


图5 过滤水样中Fe含量与原水中 SO_4^{2-} 的相关关系
Fig. 5 Correlation of SO_4^{2-} in water and Fe content in filtered water samples

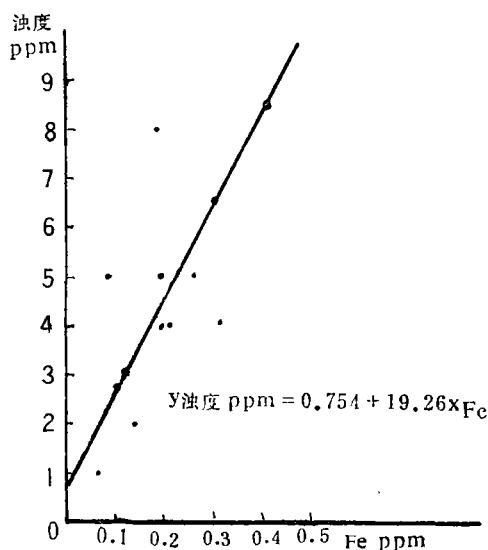


图6 悬浮物中Fe含量与浊度的相关关系
Fig. 6 Correlation of turbidity and Fe content in suspended substances

(二) 影响湘江水体Mn背景值形成的因素

湘江水系水体中Mn背景值较一般河水略高，主要是因为：

1. Mn与Fe虽属亲氧元素，但Mn与氧的亲合力低于Fe与氧的亲合力。Mn体系的标准氧化还原电位比Fe体系高，因此锰的化合物易被还原，形成易溶的低价锰，在土壤遭受淋失时而随之迁移，较Fe易于进入河流。Mn的二价氧化物比Fe的二价氧化物稳定区域大。即便在其他阴离子（如 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} ）存在时，可溶性锰的稳定区域也比可溶性铁的稳定区域大。

据文献报道，土壤 $\text{pH}=7.0$ ， $\text{Eh}=400$ 毫伏时，水溶性锰可超过100ppm； pH 为8时，即使水中溶有空气，水溶性锰可超过1ppm。只有 $\text{pH}>8.0$ 时，水溶液中的锰才被溶于水中的氧所氧化沉淀。

湘江流域分布最广的岩石为石灰岩，发育在石灰岩地区的土壤，Mn含量一般在800ppm左右，在湘江流域上游还分布一些锰矿，土壤一般呈酸性。在这种酸性土壤条件下，就可以有一部分Mn被淋溶而进入湘江水体中。

2. 锰是变价元素，它可呈2、3、4、6、7价存在于环境中。低价锰 (Mn^{2+})

可形成易溶而稳定的化合物转入水溶液，并在环境中迁移。胶体形式是锰在水体中迁移的主要形式之一。因为溶液中的锰胶体，可以电位离子吸附、离子交换吸附、水解吸附等方式使元素的离子固着于它的表面而被长距离搬运。

前已述及，在湘江水系河水pH、Eh条件下，铁主要以高铁胶体形式 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 存在。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在中性或碱性溶液中形成带负电荷的悬浮体，这样，锰可以 Mn^{4+} 的形式被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附而进行迁移。这一点，可以从未过滤水样和悬浮物中Fe、Mn明显的相关性中得到证实（见图7、8）。

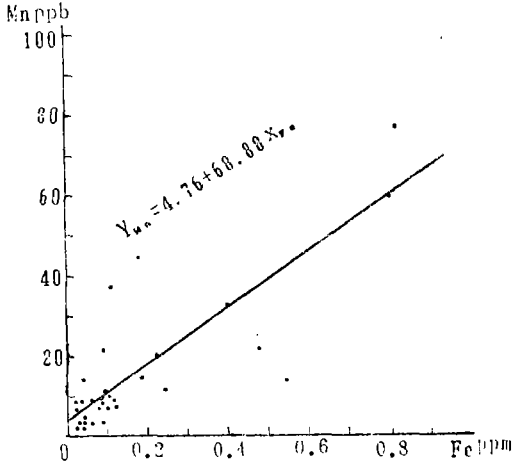


图7 未过滤水样中Mn、Fe含量的相关关系
Fig.7 Correlation of Mn and Fe contents
in unfiltered water samples

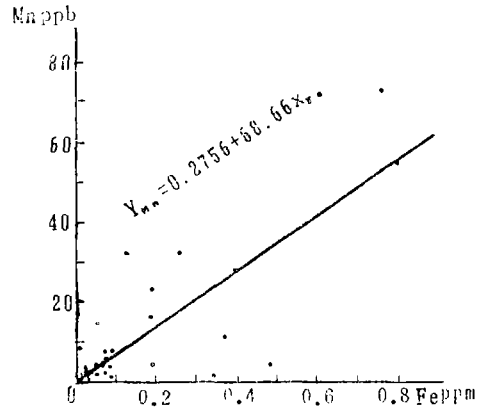


图8 悬浮物中Mn、Fe含量的相关关系
Fig.8 Correlation of Mn and Fe
contents in suspended substances

（三）沉积物中的铁和锰

1. 沉积物中Fe和Mn含量的关系 研究表明，湘江水系沉积物中Mn含量随Fe含量的升高而升高（图9）。铁锰结核是它们在沉积物中存在的一种主要形式。根据它们在水中存在的形态推论，它们在沉积物中主要以锰、铁水合氧化物胶体和无机、有机络合物的形式相伴存在。

2. 沉积物中Fe和Mn与有机质的关系 研究表明，沉积物中Fe和Mn的含量与沉积物中总有机碳的含量存在着明显的相关关系（ $n=30$, $r=0.6384$, $p<0.01$, 见图10; $n=23$, $r=0.7889$, $p<0.01$, 见图11）。可见，Fe、Mn与有机质的结合也是湘江水体中Fe、Mn的存在形式之一。

五、结 论

1. 湘江水系水体中Fe含量并没有因发源区和流经区风化壳内富含铁而有明显增高，其主要原因是湘江水系水体具中性或弱碱性反应，有利于二价铁向三价铁转化，形成高铁氧化物或水合氧化物而进入沉积相。

2. 与其他一些河流相比，湘江水体中Mn含量偏高。其原因，一是与铁相比，Mn的pH、Eh活动范围较广，在pH和Eh较高时仍有较强的活性；二是湘江流域风化壳以

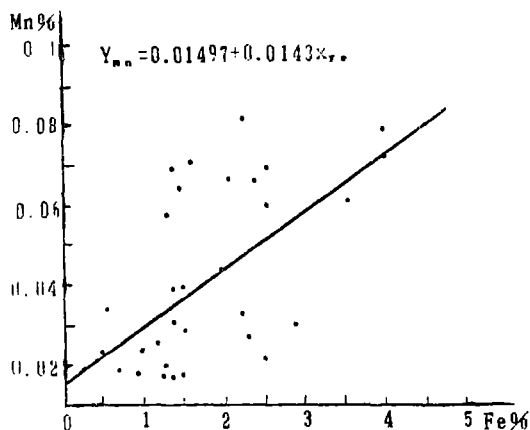


图9 沉积物中Fe和Mn含量的相关关系
Fig.9 Correlation of Fe and Mn contents
in sediments

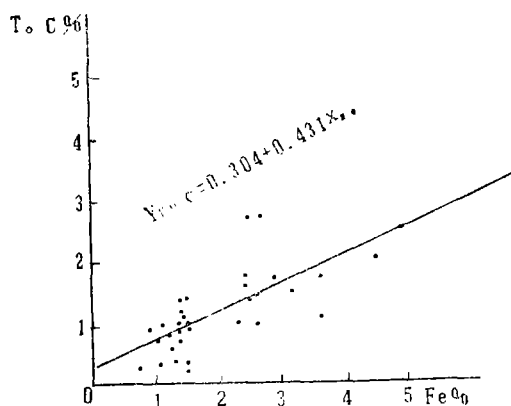


图10 沉积物中Fe含量与总有机碳含量的相关关系
Fig.10 Correlation of Fe content and
total organic carbon content in sediments

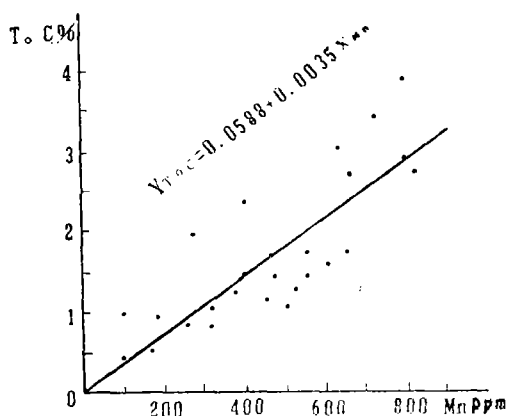


图11 沉积物中Mn含量与总有机碳含量的相关关系
Fig.11 Correlation of Mn content and total
organic carbon content in sediments

及土壤中富含Mn。

3. 湘江水系水体中Fe和Mn的主要存在形式与铁、锰氧化物悬浮态有明显伴生关系，两者含量呈明显正相关。

4. 湘江水系水体中Fe和Mn的含量与水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和有机碳含量有一定关系，但因江水属淡矿化水， Cl^- 、 SO_4^{2-} 和有机碳含量较低，因此，在Fe和Mn背景值形成过程中，它们不起主导作用。

参 考 文 献

- [1] 第二松花江环境科学论文集编委会：《第二松花江环境科学论文集》，吉林人民出版社，1982。
- [2] Ronald J. et al, 《Geochimical et Cosmochimica Acta》，43(4)，1979。
- [3] 朱颜明等：长白山天池水化学，《地理科学》，1 (1)，1981。
- [4] A.N.彼列尔曼：《后生地球化学》，科学出版社，1975。
- [5] J. 康纳等(王景华等译)：《美国大陆某些岩石、土壤、植物及蔬菜的地球化学背景》，科学出版社，1980。
- [6] H.I.GoHerman, Interactions between sediments and fresh water (A) p94—103, (B) p390—397, Amsterdam, 1977。
- [7] 重松恒信：分析化学，化学同人，1972。
- [8] 武汉地质学院地球化学教研室：《地球化学》，科学出版社，1979。
- [9] H. 莱普编：《铁的地球化学》，地质出版社，1980。
- [10] 刘英俊等著：《元素地球化学》，科学出版社，1985。

A STUDY ON BACKGROUND VALUES OF Fe AND Mn AND THEIR FORMATION FACTORS IN THE XIANGJIANG RIVER SYSTEM

Zhao Guijiu, Zhang Lichang, Zhang Shen
(*Institute of Geography, Academia Sinica, Beijing*)

Key words: Background values of Fe and Mn, Formation factors, The Xiangjiang River system

ABSTRACT

The paper discussed the background values of Fe and Mn and their characteristics in the water and sediments in the Xiangjiang River system of the subtrophics of China, and approached the environmental factors—pH value, Eh value, turbidity, and contents of SO_4^- and Cl^- , and the influence of the geochemical properties of Fe and Mn on the background values.

关于环境地图几个问题的探讨

周 鸣 刘兆永

(中国科学院长春地理研究所)

地理科学, 7(2), P156—162, 参5, 1987

环境地图是空间环境信息图形转换、储存与传递的新型专题地图。本文阐述了环境地图的性质、任务、基本类型及点、线、面状环境信息转换为图形信息传输的基本方法, 并展望了进一步发展的方向。

* * *

* * *

二氧化碳对气候的影响 及气候趋势问题

姚 檀 栋

(中国科学院兰州冰川冻土研究所)

地理科学, 7(2), P163—170, 图6, 表1, 参16, 1987

目前关于气候变化的两种不同观点反映了自然气候变化和人为活动影响两个不同侧面。人为活动影响主要是升温效应。不同时间尺度的气候变化所反应的冷暖趋势是互不协调的。人为活动的影响只是迭加在此背景之上, 从而减缓或加剧, 甚至支配气候变化。在廿一世纪以前, 气候变化不会由人为活动影响支配。

* * *

* * *

水热平衡联系方程的分析与建议

杨 远 东

(长江流域规划办公室 水文局, 汉口)

地理科学, 7(2), P171—178, 图9, 表3, 参9, 1978

在分析目前各种水热平衡联系方程的基础上, 采取了以径流系数 α 、干旱指数 β 及特征参数 θ , 来反映气候和下垫面的影响, 建立了水热平衡联系方程。方程的形式简单, 计算方便, 对于短缺资料地区估算陆面蒸发, 进行估算径流也是可行的。

湘江水系Fe, Mn背景值 及形成因素的研究

赵桂久 张立成 章 申

(中国科学院地理研究所, 北京)

地理科学, 7(2), P179—186, 图, 表, 参, 1987

本文论述了我国亚热带地区的湘江水系河水及沉积物的Fe, Mn背景值及其特征。探讨环境因素—pH值、Eh值、浊度、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 含量, 以及Fe, Mn本身的地球化学特性对背景值形成的影响。

* * *

* * *

关于人口地理学研究的进展

阵 吉 庆

(吉林大学经济管理学院, 长春)

地理科学, 7(2), P187—192, 参23, 1987

本文论述了人口地理的概念、研究内容、发展历史, 其中较详细地论述了我国人口地理学的发展情况, 以及今后人口地理学的发展趋势。

* * *

* * *