

文章编号: 0375-5444 (2000) 04-0417-11

中国东部河流颗粒物的地球化学性质

陈静生, 洪松, 王立新, 王飞越

(北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

摘要: 在中国东部 11 条主要河流及其 8 条支流采集了 42 个颗粒物样品, 筛选其中 < 63 μm 粒级部分作为研究介质。分析测定了河流颗粒物的主要地球化学性质, 包括: 16 种常量元素和微量元素含量, 粒径分布, 粘土矿物含量和组成, 铁、锰、铝、钛氧化物含量, 有机质含量和组成, pH 等; 研究了颗粒物地球化学性质的地域差异; 计算了颗粒物元素含量与若干地球化学性质之间的相关系数。

关键词: 中国; 河流颗粒物; 元素; 地球化学性质

中图分类号: P595 **文献标识码:** A

河流颗粒物主要来源于所在流域被侵蚀的土壤和岩石风化产物, 其组成和性质能在很大程度上反映流域的气候-生物-岩石组合特点^[1]。另外, 河流颗粒物是元素由陆地向海洋输送的重主要载体, 是元素陆海循环的重要环节^[2,3]。近年来, 河流颗粒物在水生生态系统中的作用和对河流水质的重要影响也已日益引起关注^[4]。

中国河流颗粒物年输移量 (3.5×10^{12} kg) 占世界河流年输移总量 (15.6×10^{12} kg) 的 22%, 黄河颗粒物年输移量 (1.6×10^{12} kg) 更是居世界河流首位。然而, 与从水力学角度进行的较深入研究相比, 长期以来对于中国河流颗粒物的地球化学和环境化学研究仅有少量报导^[5]。在国外有关世界河流颗粒物的研究中很少甚至没有考虑中国河流颗粒物^[2,3,6,7]。

本文第一作者从 1979 年即开始从事中国河流颗粒物的研究, 并于 1979、1986 和 1992 年先后 3 次对中国东部 11 条主要入海河流及其 8 条支流进行了采样和分析, 其中后两次较全面系统地研究了颗粒物的元素组成和性质。这 11 条河流从北到南依次为黑龙江 (包括支流嫩江、松花江和乌苏里江)、图们江、鸭绿江、辽河、滦河、黄河、淮河、长江 (包括汉江、赣江)、钱塘江、闽江和珠江 (包括西江、北江和东江)。上述河流分布于从寒温带到亚热带的广大区域, 具有显著不同的气候-生物-岩石组合。其流域面积占中国外河流域面积的 70% 和陆地总面积的 50%, 颗粒物年输移量 (2.2×10^{12} kg) 占全国河流年输移总量的 60% 和世界河流年输移总量的 14%。本文试图在多次研究成果的基础上综合阐述中国东部河流颗粒物的地球化学性质及其地域差异, 填补我国此研究领域的空白。

收稿日期: 1999-12-17; 修订日期: 2000-05-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (49971018) [Foundation Item: National Natural Science Foundation of China, No. 49971018]

作者简介: 陈静生 (1932-), 男, 江苏如皋人, 教授, 博士生导师, E-mail: sonyhong@263.net

1 材料与方 法

1.1 颗粒物样品的采集

1986 年 7~ 8 月和 1992 年 4~ 7 月 2 次在我国东部 19 条河流 (包括 11 条干流和 8 条支流) 采集了 42 个河流颗粒物样品。其中, 1986 年采集的是河流悬浮物样品, 1992 年采集的是可再悬浮的河流表层沉积物样品 ($< 63 \mu\text{m}$ 粒级部分)。采样点位置示于图 1。所有样品均采自远离明显污染源的相对清洁河段。采样点布设在水流流速相对滞缓的河流凸岸地段。悬浮物样品以过滤法采集, 在采样点取 20~ 50 l 表层和 中层河水现场加压过 $0.45 \mu\text{m}$ 聚脂纤维滤膜后, 收集滤膜上的颗粒物质。以塑料铲采集水下表层沉积物^[8], 采样深度控制为 0~ 2 cm。2 次采集的样品均储于聚乙烯塑料袋中运回实验室, 自然风干、搅匀后过 $63 \mu\text{m}$ 塑料筛, 取 $< 63 \mu\text{m}$ 粒级部分低温保存以备分析。

在本研究中对每一河流平均只采集了 3~ 4 个样品, 因此有必要对样品的代表性进行说明。由于 $< 63 \mu\text{m}$ 粒级部分的可悬浮性, 在被河流搬运的过程中已被混合得较均匀。Horowitz 等人 (1990) 的研究表明, 在河流断面不同采样点, 以不同采样时间间隔和不同采样方式得到的颗粒物样品, $< 63 \mu\text{m}$ 粒级部分在水中的浓度几乎相等^[9]。Martin 等 (1979)^[7]、Li 等 (1984)^[10] 和 Qu 等 (1990)^[11] 都报导了同一条河流中大多数元素在悬浮颗粒物中含量的变异系数小于 0.20。Martin 等 (1979) 在研究 Rhone 河悬浮物时发现除磷以外的常量元素含量的变异系数均小于 0.30, 微量元素的变化范围也显著低于不同河流之间的差异^[7]。Potter 等 (1975)^[12] 和 Irion (1991)^[13] 也报导了同一条河流中颗粒物粘土矿物含量的相对均一性。因此, 我们认为本文的较小样本量能满足研究的需要。

1.2 颗粒物地球化学性质测定

颗粒物样品经 $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解后以 AAS 法在 HITACHI 180-80 型塞曼原子吸收分光光度计上测定 Fe、Mn、Cu、Pb、Zn、Cd 和 Co 的总含量; 以 ICP-AES 法在 ICP-9000 型等离子发射光谱仪上测定 Al、Ca、Mg、Na、K、Ti、Cr、V 和 Ni 的含量。以中国

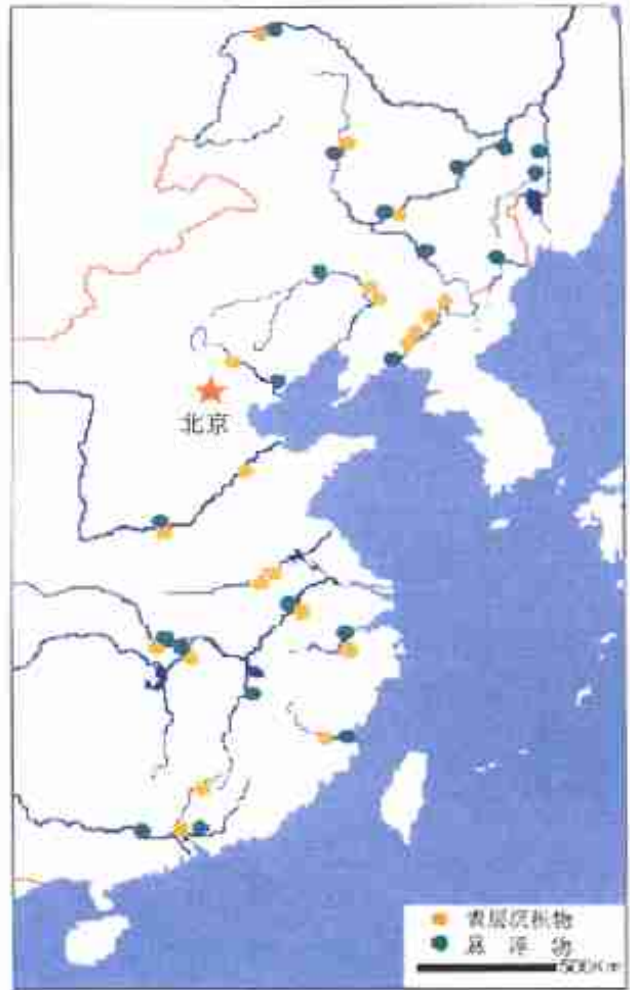


图 1 采样点分布图

Fig. 1 Sampling locations

河流沉积物参考样品 81-101 和 84-102 为质控标样, 测量相对误差小于 5%。

河流颗粒物样品的粒径分布在 Model SKC-2000 型光透式粒度分析仪上测定。颗粒物的粒度组成在粒度分析仪上测定, 以 $< 2 \mu\text{m}$ 粒级的百分含量代表粘土矿物含量。粘土矿物组成在 X-衍射仪上分析。反应性铁氧化物 (react. FeOOH)、无定型铁氧化物 (am. FeOOH) 和隐晶型锰氧化物 (crypt. MnOOH) 的含量按照 Chao (1984)^[14] 和 Horowitz 等^[15] (1987) 建议的分级提取方法测定。总有机碳 (TOC) 在 170~180 摄氏度加热条件下, 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化法测定^[16]。有机质的组成测定参照南京土壤研究所土壤有机质组成的测定方法^[17]。颗粒物样品的 pH 采用 ISO 推荐的水土体积比 (5:1), 分别以去离子水和 1M KCl 溶液为介质测定。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物元素组成

中国东部河流颗粒物中 16 种常量和微量元素含量的测定结果列入表 1。由表 1 可见, 中国南方河流颗粒物中 Al 的含量显著高于北方河流, 而北方河流颗粒物中 K、Na 的含量高于南方河流。这一变化趋势与 Martin 等 (1983) 报导的世界河流颗粒物中 Al、K、Na 含量的纬度差异是一致的^[2]。Martin 等认为热带河流颗粒物主要来源于流域土壤 (历史风化产物), 而北极地区和寒带河流颗粒物主要来源于岩石碎屑 (现代风化产物)。中国长江以南广大地区主要发育着不同富铝化程度的砖红壤、红壤和黄壤, 因而长江以南各流域的河流颗粒物中相对富积 Al, 贫于 K 和 Na。相反, 处于寒温带和温带的北方各流域的河流颗粒物中相对富积 K 和 Na 而贫于 Al。

中国东部河流颗粒物中 Ca、Mg 的含量呈现以黄河为最高, 向南北两侧降低的分布趋势。我们认为这是流域基岩背景和风化过程共同作用的结果。在黄河中下游地区广泛分布着碳酸盐含量达 5%~20% 的第四纪沉积物^[18], 加之黄河流域气候干旱, 风化淋溶作用相对较弱^[18], 故黄河颗粒物中 Ca 的含量很高。值得注意的是, 虽然南方和西南地区是中国石灰岩的主要分布区 (西江石灰岩中碳酸盐含量高达 80% 以上), 然而我们在西江下游采集的珠江颗粒物中并没有测出高含量的 Ca。其原因在于该区域气温高, 降水量大, 风化淋溶强烈, 导致水迁移性强的 Ca 大部分遭到淋溶 (Qu 等认为达 80% 以上^[11])。

河流颗粒物中 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Co、Ni 和 V 等微量元素总的分布趋势是北方低南方高, 但除 Cd、V 外最低值一般都出现在黄河、滦河等华北地区河流中。相对其他元素而言, Co、Ni 和 V 的地域差异较小, 体现了保守元素的特点。Qu 等 (1990) 认为中国南方河流颗粒物中高含量的微量元素与华南地区广泛分布的有色金属矿床有关^[11]。

在比较黑龙江、黄河、长江不同类型颗粒物元素含量时发现, 除 Mn、Cd、Cr 外, 悬浮物中其它元素含量一般高于或接近于表层沉积物 (表 2)。

在 SPSS 统计软件包上对中国东部河流颗粒物中 16 种元素的含量进行了因子分析。以主成分分析法提取了 3 个主因子 F_1 (Al, Ca, Mg, K, Na)、 F_2 (Mn) 和 F_3 (Fe, Ti), 它们的累计方差贡献率为 88.3%。其中, 第一主因子 F_1 的方差贡献率达 59.2%, 反映了土壤和岩石风化对河流颗粒物元素组成的主要影响。另外, Cu、Pb、Zn、Cd、Co、V 在 F_1 上的载荷也较大, 表明这些元素在颗粒物中的含量亦受风化作用的显著影响。

表 1 中国东部河流颗粒物的元素组成 (mg/kg)

Tab. 1 Element composition of river particulate in Eastern China

| 河 流 | 样品数 | Al | Ca | Mg | K | Na | Ti | Fe | Mn |
|------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|---------|
| 黑龙江 | 2 | 61 445 | 15 950 | 13 709 | 20 900 | 12 200 | 4 707 | 35 232 | 908.2 |
| 嫩 江 | 2 | 59 595 | 13 179 | 8 941 | 26 400 | 7 200 | 4 914 | 44 134 | 832.1 |
| 松花江 | 5 | 60 326 | 20 018 | 13 417 | 24 950 | 9 875 | 7 730 | 49 406 | 602.1 |
| 乌苏里江 | 2 | 73 000 | 27 050 | 24 750 | 27 150 | 8 650 | | 60 900 | 396.0 |
| 图们江 | 1 | 72 100 | 20 100 | 20 000 | 25 600 | 8 700 | | 69 600 | 456.3 |
| 鸭绿江 | 5 | 72 500 | 23 200 | 16 500 | 28 700 | 9 700 | | 58 700 | 403.7 |
| 辽 河 | 3 | 68 000 | 30 100 | 21 200 | 21 600 | 9 300 | | 31 562 | 456.8 |
| 滦 河 | 2 | 59 455 | 25 355 | 17 643 | 24 500 | 10 200 | 4 849 | 38 547 | 660.5 |
| 黄 河 | 3 | 54 660 | 45 860 | 23 785 | 25 100 | 14 500 | 3 992 | 28 588 | 486.3 |
| 淮 河 | 2 | 54 785 | 20 560 | 10 290 | | | 4 738 | 41 200 | 814.2 |
| 汉 江 | 2 | 64 310 | 18 985 | 16 925 | | | 5 250 | 41 100 | 595.4 |
| 长 江 | 4 | 71 873 | 30 475 | 24 839 | 21 250 | 4 946 | 6 282 | 51 307 | 599.5 |
| 赣 江 | 1 | 79 000 | 13 500 | 10 400 | 22 200 | 4 800 | | 53 100 | 572.7 |
| 钱塘江 | 2 | 74 800 | 7 281 | 11 696 | 19 200 | 5 100 | 4 631 | 33 035 | 937.6 |
| 闽 江 | 2 | 97 700 | 6 472 | 5 465 | 16 200 | 4 900 | 5 126 | 50 188 | 1 071.8 |
| 珠 江* | 4 | 94 850 | 6 725 | 8 765 | 11 250 | 6 400 | 5 769 | 50 509 | 551.8 |
| 黑龙江 | 2 | 17.0 | 32.1 | 134.5 | 0.22 | 55.4 | 15.5 | 37.6 | 87.6 |
| 嫩 江 | 2 | 22.4 | 28.7 | 151.2 | 0.14 | 54.3 | 15.5 | 37.0 | 78.5 |
| 松花江 | 5 | 30.2 | 34.5 | 155.3 | 0.15 | 53.7 | 19.3 | 35.6 | 72.7 |
| 乌苏里江 | 2 | 24.7 | 40.0 | 178.4 | 0.09 | 45.2 | 23.2 | 39.8 | |
| 图们江 | 1 | 55.0 | 34.6 | 351.0 | 0.12 | 46.6 | 24.4 | 43.6 | |
| 鸭绿江 | 5 | 42.3 | 40.0 | 231.0 | 0.15 | 44.6 | 24.5 | 40.2 | |
| 辽 河 | 3 | 56.7 | 30.0 | 151.5 | 0.12 | 34.3 | 19.6 | 38.2 | |
| 滦 河 | 2 | 20.3 | 23.8 | 57.1 | 0.15 | 55.2 | 16.6 | 37.1 | 77.6 |
| 黄 河 | 3 | 16.2 | 18.8 | 61.8 | 0.18 | 54.7 | 11.8 | 42.4 | 80.0 |
| 淮 河 | 2 | 23.1 | 23.1 | 80.0 | 0.27 | 84.8 | 23.8 | 44.1 | 88.3 |
| 汉 江 | 2 | 34.7 | 36.4 | 103.9 | 0.29 | 66.4 | 23.3 | 54.6 | 117.9 |
| 长 江 | 4 | 47.0 | 35.1 | 111.8 | 0.37 | 75.9 | 25.5 | 39.4 | 135.6 |
| 赣 江 | 1 | 73.0 | 105.3 | 324.5 | 0.26 | 46.8 | 29.8 | 37.5 | |
| 钱塘江 | 2 | 41.6 | 38.8 | 238.6 | 0.47 | 59.1 | 23.2 | 44.1 | 98.1 |
| 闽 江 | 2 | 45.0 | 76.3 | 290.6 | 0.62 | 55.9 | 21.4 | 37.9 | 106.4 |
| 珠 江 | 4 | 56.1 | 60.0 | 256.3 | 0.61 | 91.9 | 24.8 | 46.7 | 117.8 |

* 包括北江、西江和东江。

表 2 黑龙江、黄河、长江悬浮物与表层沉积物元素组成 (mg/kg)

Tab. 2 Element composition of the suspended matters and surface sediments in the Amur, Yellow and Yangtze River

| 河 流 | 样 品 | Al | Ca | Mg | Fe | Mn | Cu | Pb | Zn | Cd | Cr | Co | Ni |
|-------|-----|--------|--------|--------|--------|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| 黑 龙 江 | 悬浮物 | 67 000 | 21 000 | 18 400 | 38 600 | 824.3 | 22.4 | 27.6 | 180.2 | 0.09 | 34.5 | 15.6 | 36.3 |
| | 沉积物 | 58 900 | 10 900 | 9 017 | 31 900 | 992.0 | 11.5 | 36.6 | 88.7 | 0.35 | 76.2 | 15.4 | 38.9 |
| 黄 河 | 悬浮物 | 56 000 | 49 200 | 33 600 | 34 100 | 458.4 | 20.2 | 16.1 | 61.9 | 0.05 | 28.0 | 14.0 | 36.7 |
| | 沉积物 | 53 570 | 42 520 | 13 970 | 25 800 | 500.3 | 14.2 | 20.2 | 61.7 | 0.25 | 81.3 | 10.7 | 48.0 |
| 长 江 | 悬浮物 | 72 500 | 28 550 | 29 350 | 53 650 | 683.1 | 56.0 | 38.5 | 110.4 | 0.18 | 50.5 | 26.8 | 42.4 |
| | 沉积物 | 71 760 | | 20 140 | 43 550 | 788.8 | 26.5 | 27.4 | 79.6 | 0.45 | 133.5 | 23.0 | 39.4 |

2.2 粒径分布

颗粒物样品粒径分布的测定结果示于图 2 中。比较图 2a 和图 2b 可知, 河流悬浮物粒径分布的相对变化范围小于表层沉积物。虽然都是 < 63 μm 粒级, 但悬浮物的平均粒径 (M_z) 比表层沉积物更细, 对元素的吸附作用更强。

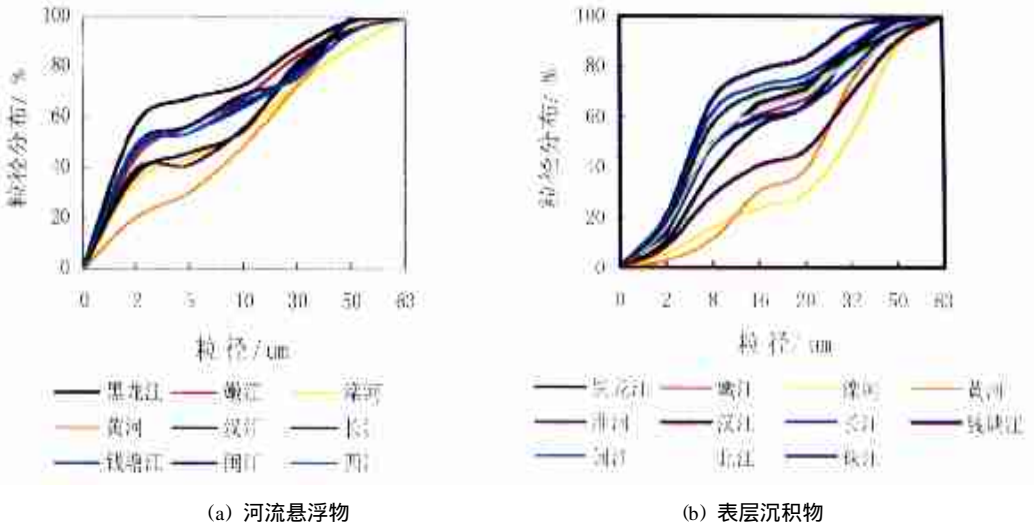


图 2 中国东部河流悬浮物 (a) 和表层沉积物 (b) 的粒径分布

Fig. 2 Grain size distribution in the < 63 μm particulate

中国东部不同河流中悬浮物平均粒径由小到大依次为黑龙江< 松花江< 乌苏里江< 鸭绿江< 赣江< 嫩江< 闽江< 珠江< 钱塘江< 图们江< 辽河< 汉江< 滦河< 长江< 黄河。表层沉积物平均粒径由小到大依次为钱塘江< 闽江< 珠江< 嫩江< 黑龙江< 北江< 长江< 汉江< 淮河< 黄河< 滦河。显然, 无论是悬浮物还是表层沉积物, 华北河流 (黄河、滦河) 和华中河流 (长江、汉江、淮河) 中颗粒物的平均粒径均大于东北河流和华南河流。

2.3 粘土矿物含量和组成

我们测定了中国东部河流颗粒物样品中粘土矿物的含量和组成 (表 3, 图 2 中 < 2 μm 粒级部分)。由于绿泥石主要是高寒地带河流颗粒物中的重要组成部分^[13, 19], 所以只分析了伊利石、蒙脱石和高岭石的百分含量, 而没有解析绿泥石的含量。

表 3 中国东部河流颗粒物中粘土矿物的含量和相对组成 (%)

Tab. 3 Clay mineral composition of river particulate

| 河 流 | 样品数 | 粘土矿物 | 伊利石 | 蒙脱石 | 高岭石 | 蒙脱石/高岭石 |
|-----|-----|------|-----|-----|-----|---------|
| 黑龙江 | 2 | 13.5 | 22 | 62 | 16 | 3.88 |
| 嫩 江 | 1 | 17.4 | 31 | 54 | 15 | 3.60 |
| 松花江 | 5 | | 27 | 60 | 13 | 4.62 |
| 图们江 | 1 | | 26 | 52 | 22 | 2.36 |
| 鸭绿江 | 1 | | 30 | 47 | 23 | 2.04 |
| 辽 河 | 1 | | 31 | 58 | 11 | 5.27 |
| 滦 河 | 1 | 5.9 | 29 | 59 | 12 | 4.92 |
| 黄 河 | 3 | 3.6 | 25 | 49 | 26 | 1.88 |
| 长 江 | 3 | 16.9 | 38 | 27 | 35 | 0.77 |
| 钱塘江 | 1 | 20.7 | 35 | 17 | 48 | 0.35 |
| 闽 江 | 1 | 25.1 | 28 | 18 | 54 | 0.33 |
| 珠 江 | 4 | 20.7 | 30 | 15 | 55 | 0.27 |

由表 3 容易看出, 中国东部河流颗粒物中伊利石百分含量的变化范围不大 (22% ~ 38%), 受流域气候的影响不明显。与世界河流相比^[12, 13, 20-24], 相对稳定的中等含量的伊利石是中国东部河流颗粒物矿物组成的突出特征。

与伊利石不同, 中国东部河流颗粒物中蒙脱石和高岭石的相对含量显著地受流域气候条件的影响。从东北到华南, 颗粒物中蒙脱石含量趋于降低, 高岭石含量趋于增加, 两者的比值趋于降低。河流颗粒物中蒙脱石和高岭石含量的这种变化趋势与中国东部土壤变化趋势接近^[25]。

2.4 铁、锰、铝、钛氧化物含量

河流颗粒物中铁、锰氧化物被认为是水体重金属最重要的吸持相之一, 但不同晶型的铁、锰氧化物对重金属的吸持能力相差很大, 因此有必要加以区分^[26]。与铁、锰氧化物相比, 颗粒物中铝、钛氧化物一般不是重金属的重要吸持相, 而更主要的是反映了颗粒物生成的区域地球化学背景。表 4 给出了中国东部河流 24 个表层沉积物样品中铁、锰、铝、钛氧化物含量的测定结果。

表 4 中国东部河流表层沉积物中铁、锰、铝、钛氧化物的含量

Tab. 4 Composition of Fe, Mn, Al, Ti Oxides of the surface sediments

| 河流 | 样品数 | FeOx (Fe%) | | | MnOx (Mn%) | | AlOx (Al%) | TiOx (Ti%) |
|-----|-----|---------------|------------|------|---------------|-------|------------|------------|
| | | react. Fe OOH | am. Fe OOH | Fer | Crypt. Mn OOH | MnT | | |
| 黑龙江 | 1 | 0.12 | 0.46 | 3.19 | 0.029 | 0.099 | 5.59 | 0.47 |
| 嫩 江 | 2 | 0.07 | 0.15 | 2.56 | 0.004 | 0.082 | 5.12 | 0.49 |
| 滦 河 | 1 | 0.06 | 0.14 | 2.68 | 0.005 | 0.055 | 5.29 | 0.48 |
| 黄 河 | 3 | 0.02 | 0.05 | 2.56 | 0.004 | 0.049 | 5.36 | 0.40 |
| 淮 河 | 2 | 0.03 | 0.32 | 4.12 | 0.030 | 0.081 | 5.47 | 0.47 |
| 汉 江 | 2 | 0.13 | 0.32 | 3.95 | 0.033 | 0.083 | 6.16 | 0.53 |
| 长 江 | 5 | 0.12 | 0.37 | 4.69 | 0.036 | 0.091 | 7.18 | 0.67 |
| 钱塘江 | 2 | 0.07 | 0.23 | 2.68 | 0.037 | 0.083 | 7.36 | 0.46 |
| 闽 江 | 2 | 0.08 | 0.49 | 4.56 | 0.033 | 0.106 | 11.94 | 0.51 |
| 北 江 | 2 | 0.07 | 0.21 | 3.55 | 0.026 | 0.085 | 9.20 | 0.52 |
| 珠 江 | 2 | 0.14 | 0.81 | 4.21 | 0.017 | 0.071 | 12.24 | 0.64 |

中国东部河流表层沉积物中铁、锰氧化物含量,除黄河最低外,总的地域变化趋势不明显,与流域风化淋溶条件的关系不显著。铝氧化物的含量则是由北向南呈增加趋势,在珠江中高达 12% (以 A1 计)。钛氧化物含量除长江和珠江相对稍高外,其它河流中含量基本接近,在 0.5% 左右。

2.5 有机质含量与组成

中国东部河流颗粒物中总有机碳 (TOC) 及富啡酸 (FA)、胡敏酸 (HA) 的含量列入表 5。

表 5 中国东部河流颗粒物中有机质的含量与组成
Tab. 5 TOC and humic substance component of river particulate

| 河 流 | 表层沉积物 | | 悬 浮 物 | | | 河 流 | 表层沉积物 | | 悬 浮 物 | | |
|------|-------|-------|-------|------|-------|-----|-------|-------|-------|------|-------|
| | TOC/% | TOC/% | HA/% | FA/% | HA/FA | | TOC/% | TOC/% | HA/% | FA/% | HA/FA |
| 黑龙江 | 2.33 | 5.88 | 0.79 | 0.77 | 1.03 | 黄 河 | 0.18 | 0.61 | 0.02 | 0.11 | 0.18 |
| 嫩 江 | 1.11 | 4.37 | 0.33 | 0.32 | 1.03 | 淮 河 | 0.33 | | | | |
| 松花江 | | 4.40 | 0.63 | 0.85 | 0.74 | 汉 江 | 0.42 | 1.18 | 0.09 | 0.19 | 0.47 |
| 乌苏里江 | | 4.20 | 0.32 | 0.41 | 0.78 | 长 江 | 0.83 | 1.16 | 0.08 | 0.21 | 0.38 |
| 图门江 | | 2.06 | 0.23 | 0.39 | 0.59 | 钱塘江 | 1.62 | 3.02 | 0.10 | 0.25 | 0.40 |
| 鸭绿江 | | 2.63 | 0.40 | 0.42 | 0.95 | 闽 江 | 2.31 | 6.21 | 0.26 | 0.78 | 0.33 |
| 辽 河 | | 2.67 | 0.24 | 0.29 | 0.83 | 珠 江 | 2.62 | 2.82 | 0.10 | 0.26 | 0.38 |
| 滦 河 | 0.44 | 3.47 | 0.30 | 0.43 | 0.70 | | | | | | |

中国东部河流表层沉积物中总有机碳含量显著低于悬浮物中的含量,而与 Suedel 等 (1991) 报导的美国大陆淡水沉积物中总有机碳的平均含量 (1.3%) 相近^[27]。河流悬浮物和表层沉积物中的总有机碳含量都是东北和华南地区较高,中部的长江、汉江和淮河较低,而以黄河为最低。这种变化趋势表明河流颗粒物中有机质含量不仅受制于水热条件,而且还受流域植被分布和有机质生产量的影响。由于黄河颗粒物约 90% 来源于中游植被稀疏的黄土高原^[28],因而颗粒物中有机质含量很低。东北河流和部分南方河流流域植被覆盖率较高,因而相应的河流颗粒物中有机质含量也高。

对比河流悬浮物中富啡酸和胡敏酸的含量可以看出,除了黑龙江和嫩江颗粒物中富啡酸含量低于胡敏酸以外,其它河流悬浮物中富啡酸含量均高于胡敏酸。胡富比 (HA/FA) 由东北向华南河流显著降低,表明了河流颗粒物中有机物腐殖化程度由北向南降低,这与中国东部土壤中胡富比的地域变化趋势是一致的^[25]。

2.6 颗粒物的 pH 和 Δ pH

中国东部河流 26 个表层沉积物样品的 pH (H₂O) 测定值在 6.4~ 8.8 之间,处于微酸性-中性-微碱性范围 (表 6)。华北和华中河流沉积物的 pH 最高,达 8.0 以上,而东北和华南河流沉积物的 pH 较低。这一 pH 范围及变化趋势与中国东部相应河水的 pH 范围及变化趋势一致^[29],反映了流域的岩石组成和降水特点。黄河、滦河及长江流域广泛分布着碱性的石灰岩,因而河流颗粒物和河水的 pH 较高。在东北和华南河流流域花岗岩广泛出露,加之降水量大,因而河流颗粒物和河水呈现中性或弱酸性^[29]。所有样品的 pH (KCl) 均小于 pH (H₂O),但变化趋势与之类似。两者的差值 Δ pH (pH (KCl) - pH (H₂O)) 是土壤学中反映土壤颗粒表面电荷的参数^[30],表 6 中 Δ pH 均小于零,表示天然河流颗粒物表面均带负电荷。

表 6 中国东部河流表层沉积物的 pH

Tab. 6 pH of the surface sediments

| 河 流 | 样品数 | pH (H ₂ O) | pH (KCl) | ΔpH | 河 流 | 样品数 | pH (H ₂ O) | pH (KCl) | ΔpH |
|-----|-----|-----------------------|----------|--------|-----|-----|-----------------------|----------|--------|
| 黑龙江 | 1 | 6.90 | 6.28 | - 0.62 | 汉 江 | 2 | 8.39 | 7.65 | - 0.74 |
| 嫩 江 | 2 | 7.70 | 7.10 | - 0.61 | 长 江 | 5 | 8.39 | 7.68 | - 0.71 |
| 松花江 | 2 | 7.37 | 6.44 | - 0.93 | 钱塘江 | 2 | 7.67 | 6.85 | - 0.82 |
| 滦 河 | 1 | 8.47 | 7.54 | - 0.93 | 闽 江 | 2 | 6.48 | 5.75 | - 0.73 |
| 黄 河 | 3 | 8.78 | 8.08 | - 0.70 | 北 江 | 2 | 7.22 | 7.05 | - 0.17 |
| 淮 河 | 2 | 8.68 | 7.75 | - 0.93 | 珠 江 | 2 | 6.78 | 6.45 | - 0.33 |

2.7 河流颗粒物元素含量与地球化学性质之间的关系

中国东部河流 26 个表层沉积物样品元素含量与沉积物若干地球化学性质之间的秩相关系数列入表 7。表中, C_r, N_i, V, A_{1r}, TOC 与其余各项进行相关分析时的样品数为 12, Cu、Pb、Zn、Cd、Co 与 pH (H₂O) 进行相关分析时的样品数为 25。

由表 7 可见, 除 N_i 外, Cu、Pb、Zn、Cd、C_r、Co、V 的含量与沉积物中铝氧化物、粘土矿物含量之间存在着极显著的正相关。我们将粘土矿物含量固定, 计算元素含量与其它地球化学性质以及表面性质之间的偏相关系数, 发现元素含量与铁、锰氧化物和 TOC 等的相关性显著降低, 但与铝氧化物的相关性仍很显著。将铝氧化物含量固定后进行类似的计算, 发现除个别情况外, 元素含量与其它地球化学性质和表面性质之间不再显著相关。由于铝氧化物更主要反映了沉积物生成的区域地球化学背景, 粘土矿物则是沉积物中铁、锰氧化物和有机质的机械基质, 以上计算充分说明, 铝氧化物和粘土矿物含量是影响我国东部不同地域河流沉积物中元素含量的最重要因素。

表 7 中国东部河流表层沉积物元素含量与地球化学性质之间的 Kendall 秩相关系数

Tab. 7 Kendall rank correlation coefficients for geochemical properties with element concentration in the surface sediments

| | Cu | Pb | Zn | Cd | C _r | Co | N _i | V |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------------|----------|----------------|---------|
| Mz | - 0.441* | - 0.376* | - 0.450* | - 0.362* | - 0.462* | - 0.471* | Δ | - 0.504 |
| Clay | 0.425* | 0.388* | 0.475* | 0.395* | | 0.512* | | * |
| Fer | 0.448* | Δ | 0.351 | 0.375* | 0.657* | 0.620* | Δ | 0.818* |
| react. FeOOH | 0.393* | 0.377* | 0.427* | 0.369* | Δ | Δ | Δ | Δ |
| am. FeOOH | 0.401* | 0.372* | 0.478* | 0.414* | Δ | 0.387* | Δ | Δ |
| Mn _T | 0.296 | 0.335 | 0.385* | Δ | Δ | Δ | Δ | Δ |
| Crypt. MnOOH | 0.314 | 0.286 | 0.348 | 0.389* | Δ | 0.362* | Δ | Δ |
| Al ₂ O ₃ | 0.697* | 0.727* | 0.576* | 0.758* | 0.687* | 0.697* | Δ | 0.727* |
| TOC | Δ | 0.636* | 0.606* | Δ | Δ | Δ | Δ | Δ |
| pH (H ₂ O) | - 0.389* | - 0.593* | - 0.559* | - 0.431* | Δ | Δ | Δ | Δ |

* : 0.01 显著性水平下显著相关; Δ: 0.05 显著性水平下不显著相关; 其它: 0.05 显著性水平下显著相关。

3 结论

(1) 中国东部河流颗粒物中 A₁ 的含量以南方河流较高, 而 K、Na 的含量以北方河流较

高; Ca、Mg 的含量以黄河为最高, 向南北两侧降低; Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Co、Ni 和 V 等微量元素总的分布趋势是北低南高, 但除 Cd、V 外最低值一般都出现在黄河、滦河等华北地区河流中。

(2) 华北河流(黄河、滦河)和华中河流(长江、汉江、淮河)颗粒物平均粒径大于东北河流和华南河流。悬浮物的平均粒径比表层沉积物细。

(3) 中国东部河流颗粒物中伊利石百分含量为 22% ~ 38%, 南北变化范围不大; 蒙脱石含量为 15% ~ 62%, 从东北到华南河流趋于降低; 高岭石含量为 11% ~ 55%, 从东北到华南趋于增加; 二者比值趋于降低。

(4) 中国东部河流表层沉积物中铁氧化物含量为 2.56% ~ 4.56%, 锰氧化物含量为 0.049% ~ 0.106%, 以黄河中为最低, 但总的地域变化趋势不明显; 铝氧化物含量为 5.12% ~ 12.24%, 由北向南呈增加趋势; 钛氧化物含量为 0.40% ~ 0.67%, 除长江和珠江中含量相对稍高外, 其它河流基本接近。

(5) 中国东部河流颗粒物中总有机碳含量为 0.18% ~ 6.21%, 以东北和华南河流较高, 中部的长江、汉江和淮河较低, 黄河最低; 除黑龙江和嫩江颗粒物中富啡酸含量低于胡敏酸以外, 其它河流颗粒物中富啡酸含量均高于胡敏酸, 胡富比(HA/FA)由东北向华南河流显著降低。

(6) 中国东部河流表层沉积物样品的 pH(H₂O)测定值在 6.4~8.8 之间, 处于微酸性-中性-微碱性范围。华北和华中河流沉积物的 pH 最高, 东北和华南河流沉积物的 pH 较低。

(7) 除 Ni 外, Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Co、V 的含量与沉积物中铝氧化物、粘土矿物含量之间存在着极显著的正相关, 铝氧化物和粘土矿物含量是影响我国东部不同地域河流沉积物中元素含量最重的要地球化学性质。

致谢: 作者感谢湖北大学附中龙泉同志为本文绘制插图。

参考文献 (References):

- [1] Golteman H L, Sly P G, Thom s R L. Study of the relationship between water quality and sediment transport: A guide for the collection and interpretation of sediment quality data[M]. Unesco, Paris, 1983. 231.
- [2] Martin J M, Whitfield M. The significance of the river input of chemical elements to the ocean[A]. In: Wong C S (ed). Trace metals in seawater[C]. Proc NATO Adv Res Inst, Plenum Press, Erice, 1983. 265-296.
- [3] Meybeck M. How to establish and use world budgets of riverine materials[A]. In: Lem an A, Meybeck M (ed). Physical and Chemical weathering in geochemical cycles[C]. Kluwer Publisher, 1988. 247-272.
- [4] Meybeck M, Helmer R. The quality of rivers: from pristine stage to global pollution[J]. *Palaeogeog Palaeoclim Palaeocol*, 1989, 75: 283-309.
- [5] Qu C, Yan R. Chemical composition and factors controlling suspended matter in three major Chinese rivers[J]. *Sci Total Environ*, 1990, 97/98: 335-346.
- [6] Gordeev V V, Lisitzin A P. Average chemical composition of suspended matter in world river and river inputs to the oceans[J]. *Dokl Akad. Nauk SSSR*, 1978, 238(1): 225-228. (In Russian)
- [7] Martin J M, Meybeck M. Elemental mass-balance of material by world major rivers[J]. *Marine Chem.*, 1979, 7: 173-206.
- [8] Thom as R, Meybeck M. The use of particulate material[A]. In: Chapman D (ed). Water quality assessments[C]. London: Chapman & Hall, 1992. 121-170.

- [9] Horowitz A J, Rinella F, Lamotte P et al Variations in suspended sediments and associated trace element concentrations in selected riverine cross sections[J] *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**: 1313-1320
- [10] Li Y H, Teraoka H, Yang T S et al The element composition of suspended particles from the Yellow and Yangtze Rivers[J] *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, **48**: 1561-1564
- [11] Qu C, Yan R. Chemical composition and factors controlling suspended matter in three major Chinese rivers[J] *Sci. Total Environ.*, 1990, **97/98**: 335-346
- [12] Potter P E, Heling D, Shimp M F et al Clay mineralogy of modern alluvial muds of the Mississippi River basin[M] *Bull. Contr. Rech. Pau. SNPA* 9, 1975: 355-389
- [13] Iron G. Minerals in rivers[A] In: Degens E T, Kempe T S, Richey J E (ed). Biogeochemistry of major world rivers[C] Chichester: SCOPE 42, John Wiley & Sons, 1991: 264-281
- [14] Chao T T. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration[J] *Journal Geochim. Explor.*, 1984, **20**: 101-135
- [15] Horowitz A J, Elrick K A. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry[J] *Appl. Geochim.*, 1987, **2**: 437-451
- [16] Gaudette H E, Flight W R, Toner L et al An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments[J] *J. Sedimentary Petrology*, 1974, **44**: 249-253
- [17] Nanjing Soil Institute. Physical and chemical analysis for soil[M] Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1978: 136-140. (In Chinese) [中国科学院南京土壤研究所编. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978: 136-140.]
- [18] Zhang J, Huang W W, Liu M G et al Drainage basin weathering and major element transport of two large Chinese rivers (Huanghe and Changjiang)[J] *J. Geographical Research*, 1990, **95**: 13277-13288
- [19] Naidu A S, Mowatt T C. Sources and dispersal patterns of clay minerals in surface sediments from the western continental shelf areas of Alaska[J] *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1983, **94**: 841-854
- [20] Quakernaat J. X-ray analysis of clay minerals in some recent fluvial sediments along the coast of central Italy[D] Ph. D. Thesis, Leiden, 1968
- [21] Muller G, Stoffers P. Mineralogy and petrology of Black sea basin sediments[A] In: Degens E T, Ross A eds. The Black Sea: Geology, Chemistry and Biology[C] AAPG Memoir., 1974, **20**: 200-248
- [22] Gac Y, Pinta M. Bilan de l'érosion et de l'altération en climat tropical humide[J] *Ser. Geo.*, 1973, **5**(1): 83-96
- [23] Eism D, van A J. Bennekom. The Zaire River and estuary and the Zaire outflow in the Atlantic Ocean[J] *Neth. J. Sea Res.*, 1978, **12**: 255-272
- [24] Mowatt T C, Naidu A S. A brief overview of the clay mineral assemblages in sediments of the major rivers of Alaska and adjacent Arctic Canada[A] In: Degens E T, Kempe T S, Gan W (ed). Transport of Carbon and minerals in major world rivers, Part 4 [C] SCOPE/UNEP 64, Mitt. Geol. Palaont. Inst., Univ. Hamburg, 1987: 269-277
- [25] Xiong Yi, Li Qingkui. Soils of China (Version II) [M] Beijing: Science Press, 1987. (In Chinese) [熊毅, 李庆远主编. 中国土壤(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1987.]
- [26] Luoma S N, Davis J A. Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments[J] *Marine Chemistry*, 1983, **12**: 159-181
- [27] Suedel B C, Rodgers Jr J H. Variability of bottom sediment characteristics of the continental United States[J] *Water Res. Bull.*, 1991, **27**: 101-109
- [28] Zhang J, Huang W W, Shi M C. Huanghe and its estuary: sediment origin, transport and deposition[J] *J. Hydrology*, 1990, **120**: 203-2233
- [29] Zhang L C, Dong W J. Geochemical characteristics of the river system in eastern China[J] *Gea. Res.*, 1990, **9**(2): 67-75. (In Chinese) [张立成, 董文江. 我国东部河水的化学地理特征[J]. 地理研究, 1990, **9**(2): 67-75.]
- [30] Arnold P W. Surface- electrolyte interactions[A] In: Greenland D J, Hayes M H B eds. The Chemistry of soil constituents[C] Chichester: John Wiley & Sons, 1978: 355-404

Geo-chemical Parameters of River Particulate in Eastern China

CHEN Jing-sheng, HONG Song, WANG Li-xin, WANG Fei-yue

(Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract A total of 42 geographically diverse particulate samples (including suspended matters and surface sediments) were collected from 19 major rivers in eastern China. The $< 63 \mu\text{m}$ size fractions were sieved for studies. The particulate samples were determined for selected geo-chemical parameters, such as element composition, grain size distribution, clay mineral composition, TOC and humic substance components.

1. The contents of 16 elements (Al, Ca, Mg, K, Na, Ti, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Co, Ni and V) in river particulate were measured. Their geographic variations were linked to the climatic features and geologic background in the river basins.

2. The grain size distribution of suspended matters has a less change range than that of surface sediments. The average grain size (M_z) of suspended matters was smaller. From north to south, the contents of Montmorillonite had a distinctive trend of decrease (62% ~ 15%) and the contents of Kaolinite had a distinctive trend of increase (11% ~ 55%). So the ratio of Montmorillonite/Kaolinite decrease gradually (3.88 ~ 0.27). The contents of TOC in particulate decrease from the Heilongjiang River (2.33% for surface sediments, 5.88% for suspended matters) to the Huanghe River (0.18% for surface sediments, 0.61% for suspended matters), then increase from the Huanghe River to the Zhujiang River (2.62% for surface sediments, 2.82% for suspended matters). The ratio of Humic acid to Fulvic acid from the north to the south decreases (1.03 ~ 0.38) except for the Huanghe River (0.18). pH (H_2O) of surface sediments varies from 6.48 to 8.78, higher in North and Central China (8.39 ~ 8.78) and lower in rivers of East-North and South China (6.48 ~ 7.70).

3. Correlation analysis reveals that there are relatively strong interrelations among the contents of Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Co, V and most of the geo-chemical properties of the particulate. The positive correlation between the contents of Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Co, V and the contents of Al oxides, and clays in the particulate is proved to be of extreme significance. Only the content of Ni shows no correlation with the geo-chemical properties.

Key words: China; river particulate; element; geo-chemical parameters