



罗纳河中悬浮物质的痕量元素的研究*

王琦 于志刚[†] 吴莹[†] 张经[†]

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

[†](青岛海洋大学海洋化学系 青岛 266003)

提要 于 1989 年 5 月—1990 年 4 月间,在罗纳河下游近河口处进行每月一次为期 12 个月的样品采集工作,并且样品用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 湿法消化后,用原子吸收分光光度法测定了悬浮颗粒物中的 Co, Cr, Cu, Mn 和 Pb 含量。结果表明,在不同月份之间悬浮物中的痕量元素组成具有显著地差别,其中一些元素的浓度随流量的增加而减少,而另外一些似乎与流量之间没有显著的关联。在稳定体系的假设下,所估计的人文活动对痕量元素的贡献可占观测浓度的 10%—50%。当与其它河流对比时,发现罗纳河中的颗粒态痕量元素的浓度明显高于那些受人文活动影响较小的体系,而与北美的河流系统接近,表明罗纳河流域的人文活动对河流中颗粒态痕量元素的影响是显著的。

关键词 罗纳河 悬浮物 痕量元素

学科分类号 P734.4

罗纳河是一个受人文活动影响的河流,它所携带的无机与有机污染物对近岸地区的生态系统与环境构成了潜在的威胁。目前人们对罗纳河口的生物地球化学过程的认识大都来自于不同季节或年份对河口的野外调查,真正对河流本身化学成分的观测明显欠缺 (Morley *et al.*, 1990; Seyler *et al.*, 1989; Regnier *et al.*, 1991)。本文报告罗纳河下游近入海口处的连续观测河流成分的变化结果,以期了解人文活动对罗纳河流中颗粒态痕量元素的影响。

1 样品的采集与实验方法

采样点设在罗纳河下游距河口约 30km 处的布约水泵站附近的主航道上,样品从 1989 年 5 月—1990 年 4 月每月采集一次,其中在 1990 年 3 月下旬增加一次调查。在早期的报道中,曾对罗纳河中的采样位置,流域盆地的地质特征与河流悬浮物的矿物组成特点等做了介绍 (王文正等, 1994)。痕量元素的样品利用橡皮艇采于主流,采样位置设定在逆水船首的前方,以减小船体的污染,并且避开附近的排污。在不具备使用橡皮艇的条件下,则由实验人员在 1m 水深处采集。采样时带长袖 (30cm) 一次性塑料手套,样品瓶预先

* 国家自然科学基金资助项目, 49576297, 49525609 号。王琦, 男, 出生于 1943 年 8 月, 副研究员, Fax: 0086-0532-2870882

收稿日期: 1996-03-18, 收修改稿日期: 1997-09-12

仔细地用 HNO_3 与 HCl 清洗、浸泡,最后用 Milli-Q 水冲洗,保存在双层塑料袋中。水样在水面下 50—60cm 处采集,然后样品瓶封在双层塑料袋中。样品在 100 级洁净工作台用 Nuclepore 滤膜在高纯氮加压下过滤,尔后悬浮物样品在低温 (0—4℃) 保存。

实验室中悬浮物用 $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 在聚四氟乙烯密闭系统中消化,然后蒸至近干,并用 HCl 溶解,以 Milli-Q 水稀释到 10—20ml。溶液用 PE-4100ZL 电热原子吸收分光光度计测定 Co, Cu, Cr 和 Pb, 仪器工作条件与参数列于表 1 中。Mn 采用 PE-374 火焰原子吸收分光光度计测定。在实验中将加拿大 MESS-1 标准与样品在相同的条件下消化分析以检验样品消化与分析的质量。

表1 PE-4100ZL 电热原子吸收测定元素的工作条件

Tab.1 Electrothermal atomic absorption spectrometry (Model: PE-4100ZL) for the determination of trace elements

元素	Cu	Co	Cr	Pb
波长(nm)	324.8	242.5	257.9	283.3
狭缝(nm)	0.7	0.7	0.7	0.7
灯电流(mA)	12	10	10	8
进样量(μl)	20	20	20	20
干燥温度(℃)	110	110 130	110 130	130 150
升温时间(s)	5	5 10	5 5	10 5
保持时间(s)	25	25 30	30 30	35 30
灰化温度(℃)	1 200	1 400	1 500	850
升温时间(s)	10	10	10	10
保持时间(s)	30	30	30	30
原子化温度(℃)	2 400	2 400	2 300	2 300
升温时间(s)	0	0	0	0
保持时间(s)	5	5	5	5
气流(ml/s)	原子化停气	原子化停气	原子化停气	原子化停气
清除温度(℃)	2 500	2 500	2 400	2 400
升温时间(s)	1	1	1	1
保持时间(s)	3	2	2	2

2 结果

表 2 中列出罗纳河中 5 种颗粒态痕量元素在 1989—1990 年间不同月份采样时的浓度。

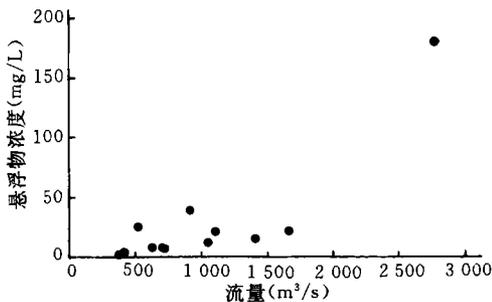


图1 罗纳河中悬浮物的浓度与流量的关系

Fig.1 Relationships between suspended matter and water discharge for the Rhone River

显然,在不同季节河流中颗粒态痕量元素的浓度的差别是显著的。在整个观测期间,河流的月平均水量变化在 380—2 800 m^3/s 范围,日流量最高可达 4 000—5 000 m^3/s 。悬浮物的浓度变化达 2.5—160 mg/L ,相差达 64 倍。而在所测定的痕量元素中,高与低值之间相差约 3—4 倍。

悬浮物的浓度在 1989—1990 年观测时间较低,特别是由于干旱水量减少时其浓度低到 2.5 mg/L ; 在流量为

表2 罗纳河颗粒态痕量元素的浓度($\times 10^{-6}$) (1989—1990)Tab.2 Concentrations of particulate trace elements for the Rhone River ($\times 10^{-6}$) (1989—1990)

样品号	时间 年.月.日	平均流量 (m^3/s)	Co	Cr	Cu	Mn	Pb
0	1989-05-19	1 410	16.02	125.00	63.15	1 052	58.91
3	1989-06-28	710	16.50	101.40	105.40	1 446	40.66
7	1989-07-17	630	13.76	92.06	98.41	1 126	43.37
8	1989-08-24	730	12.65	79.59	124.50	1 367	45.49
9	1989-09-25	520	15.42	128.40	85.59	1 423	37.05
10	1989-10-21	420	13.26	100.00	178.60	1 142	55.09
11	1989-11-22	920	15.49	186.20	70.99	1 209	88.41
12	1989-12-19	1 670	16.73	197.20	81.12	1 398	47.16
13	1990-01-22	380	33.90	231.30	212.50	2 000	78.43
14	1990-02-23	2 790	13.88	127.50	38.77	1 192	31.57
15	1990-03-23	1 060	18.93	146.00	74.60	1 236	40.23
16	1990-03-29	/	14.84	101.40	62.85	1 085	30.62
17	1990-04-12	1 110	14.75	169.20	51.57	1 314	29.80

500—1 500 m^3/s 时,悬浮物的浓度相应增加(20—40 mg/L),但没有与流量之间存在显著的关联。然而在汛期,当流量 $> 2 500\text{m}^3/\text{s}$ 河流中悬浮物的浓度可达 150—2 00 mg/L (图 1)。

Co 在悬浮物中的浓度,其中 90% 在 $10—20 \times 10^{-6}$ 之间。当流量 $< 400\text{m}^3/\text{s}$ (旱季),颗粒态 Co 的含量可达到 30×10^{-6} 以上。在所观测的时间尺度,并未发现 Co 在悬浮物中的浓度与流量间有显著的相关性。事实上,当罗纳河的流量在 500—2 500 m^3/s 范围内颗粒态 Co 的浓度基本稳定。

悬浮物中 Cr 的含量落在 $80—230 \times 10^{-6}$ 之间,其中 80%—85% 的观测季节,颗粒态 Cr 的浓度为 $100—200 \times 10^{-6}$ 。类似地当罗纳河的流量 $< 400\text{m}^3/\text{s}$ 时,悬浮物中 Cr 的含量显示出迅速增加的趋势。但就总体而言,颗粒态 Cr 与流量之间的线性相关性并不明显,例如当流量 $> 1 500\text{m}^3/\text{s}$ 时,颗粒态 Cr 的浓度仍可维持在 $> 150 \times 10^{-6}$,相对较高。

在罗纳河中,颗粒态 Cu 的浓度为 $35—220 \times 10^{-6}$,其中 75% 的样品中 $\text{Cu} < 100 \times 10^{-6}$ 。与 Co, Cr 不同的是颗粒态的 Cu 在罗纳河中随流量的增加而显著地呈双曲线型下降。例如当汛期流量增至 $> 2 500\text{m}^3/\text{s}$ 时,Cu 的浓度减至 $< 40 \times 10^{-6}$,而在旱季当流量锐减到 $< 400\text{m}^3/\text{s}$ 时,颗粒态 Cu 的浓度达到 210×10^{-6} 。

在所研究的元素中,Mn 的浓度显著地高于其它微量成分,浓度的变化范围是 $1 000—2 000 \times 10^{-6}$,其中在 $> 90\%$ 的观测时间,颗粒态 Mn 的浓度 $< 1 500 \times 10^{-6}$ 。与 Cu 类似,颗粒态 Mn 的浓度随流量的增加而减少。在汛期流量 $> 1 500\text{m}^3/\text{s}$,Mn 的浓度趋于 $1 000 \times 10^{-6}$ 。而当枯水季节流量很小(约 $400\text{m}^3/\text{s}$)时,颗粒态 Mn 的浓度可达 $2 000 \times 10^{-6}$ 。

在罗纳河中颗粒态 Pb 的含量仅高于 Co,较 Cr, Cu 和 Mn 均低。在观测期间,Pb 的浓度为 $30—90 \times 10^{-6}$,其中在 75% 的样品中 Pb 的浓度 $< 50 \times 10^{-6}$ 。悬浮物中 Pb 的浓度表现随河水流量增加而减少的趋势,但元素对流量的依赖性并不象 Cu 与 Mn 那样显著,优于 Cr 而与 Co 类似。

3 讨论与结语

3.1 颗粒态元素的电热原子吸收分析

应用 PE-4100ZL塞曼效应原子吸收对悬浮颗粒中的 Co, Cu, Cr, Mn 和 Pb 进行了分析, 由于该仪器采用了目前国际上最先进的横向石墨管加热、纵向塞曼效应扣背景的功能, 与其它仪器相比具有灵敏度高、稳定性好、扣背景能力强等优点。经对上述几种元素的分析, 以及与加拿大 MESS-1标准样对照结果令人基本满意。对比表明, Cr, Cu, Mn 的测定值与推荐数据十分接近且精密度较好, Co 的测定结果偏高 10%, 相反 Pb 的数据偏低, 约为推荐数据的 90%(表 3)。

表3 加拿大MESS-1 标准样测定结果

Tab.3 Determination of trace elements using the Canadian Mess-1 standard sample

元素	MESS-1 标准 ($\times 10^{-6}$)	测定值 (n=3) ($\times 10^{-6}$)
Co	10.8 \pm 1.9	13.2 \pm 1.0
Cr	71 \pm 11	71.4 \pm 1.5
Cu	25.1 \pm 3.8	27.0 \pm 0.6
Mn	513 \pm 25	522 \pm 11.6
Pb	34.0 \pm 6.1	25.8 \pm 2.1

3.1.1 分析条件的选择 在诸多分析条件中, 灰化温度的选择是影响准确度的重要因素。图 2 为各元素灰化温度曲线。显然在测定的元素中 Pb 的灰化温度较低, 当灰化温度

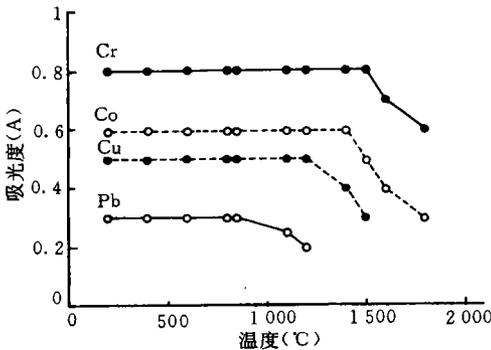


图2 PE-4100XL原子吸收分光光度计测定元素的灰化温度(纵坐标只表示吸光值的相对变化)

Fig.2 Charring temperature (vs.relative absorption) for PE-4100XL GFAAS

>800 $^{\circ}$ C 时, 原子吸收信号显著降低, 表明在灰化过程中有元素损失。相对地 Cr 的热稳定性较强。当灰化温度达 1500 $^{\circ}$ C 时, 仪器输出信号仍保持稳定, Cu 与 Co 的灰化温度介于上述两者中间(图 2)。一般地, 当灰化温度较低时, 待测元素在灰化过程中不易与基质成分相分离, 化学和光谱学的干扰较严重。升高温度可以使基体干扰减轻, 但同时亦可能引起待测元素的损失。

3.1.2 干扰及排除方法 在测定过程中发现碱金属对测定 Co 有干扰, 金属氢氧化物盐类对测定 Pb 有显著干扰, 而对 Cu 和 Cr 的干扰较轻。加入基体改进剂是排除干扰的有效方法之一。加入基体改进剂之后由于化合物组成及形态的改变, 灰化温度可提高

表4 各元素测定时加入的基体改进剂及加入量

Tab.4 The composition of the matrix modifiers for element determination by PE-4100ZL

元素	加入的基体改进剂及加入量
Co	0.015 mg $Mg(NO_3)_2$
Cu	0.005 mg Pd+0.003 mg $Mg(NO_3)_2$
Cr	0.015 mg $Mg(NO_3)_2$
Pb	0.05 mg $NH_4H_2PO_4$ +0.003 mg $Mg(NO_3)_2$

近一倍,而不致引起待测信号衰减,能使基体及其有机物充分的与被测元素分离,从而有效地减少和完全排除干扰。表 4 为各元素测定时选择的基体改进剂的种类与加入量。

3.2 痕量元素的背景与人文活动的影响

作为近似,河流中颗粒态痕量元素的浓度 C_m 可表述为流域盆地中风化与侵蚀过程产生的碎屑物质的背景值 (C_n) 与人文活动引起的污染物排放 (P) 之和。这样整个河流对颗粒态痕量元素的输送量可表示为: $C_m \times Q = C_n \times Q + P$ 。其中 Q (单位: g/s) 为河流中悬浮颗粒物的输沙率 (物质流率)。上式经变换后可写为: $C_m = C_n + P/Q$ 。在稳态下,污染物的排放量 (P) 为一定值。这时若以观测到的元素浓度 (C_m) 对输沙率的倒数作图,应为一一直线。直线与 Y 轴的截距为河流中颗粒态元素的背景浓度 (C_n), 而直线的斜率则表示人文活动对痕量元素向河流排放量 (P) 的估计 (表 5)。

表5 颗粒态痕量元素 (C_m) 与输沙率倒数之间 ($1/Q$) 的相关分析结果

Tab.5 Results of regression analysis for the relationships between particulate trace elements and the reciprocal of sediment discharge (and the estimated background concentration and the anthropogenic impacts of on the element concentration)

元素	$C_m^{1)}$ ($\times 10^{-6}$)	P ($\mu g/s$)	r^2
Co	12	20×10^3	0.59
Cr	130	90×10^3	0.10
Cu	50	170×10^3	0.87
Mn	1300	1300×10^3	0.49
Pb	35	50×10^3	0.23

1) 估计的背景浓度 (C_m) 和人文活动有关的元素输入量 (P) 计算过程请参阅正文 3.2 中的公式

5 种颗粒态痕量元素随输沙率 ($1/Q$) 的依赖性见图 3。可知,一些元素象 Cu, Co 表现出与 $1/Q$ 之间较好的线性相关性。在 $P=0.05$ 的条件下,线性相关系数 $r^2 > 0.50$ 。另外一些元素,象 Cr, Pb 与 $1/Q$ 之间的统计线性关系较差 ($r^2 < 0.25$), 而 Mn 则介于上述两类之间 ($r^2 = 0.49$)。根据图 4 中元素的分布特点,对 C_n 与 P 做出了估计,结果见表 5。显然,在罗纳河中污染物的排放对颗粒态元素的贡献可以从 $< 10\%$ 增到 $75\% - 80\%$ 。例如当考虑罗纳河中痕量元素的平均浓度时,人文活动的影响占整个颗粒态 Co, Pb 输送的 30% , 对 Cr 与 Mn 大约为 5% , 相对地背景浓度占整个观测值的约 50% 或更多。

应该指出,正如图 3 所表示的那样,本例中所有的颗粒态痕量元素与输沙率的倒数之间都不满足严格的线性关系。这表明关于体系处于稳态的假设在罗纳河中并不严格成立,或者影响体系中颗粒态痕量元素的因素中除了背景浓度与人文活动的效应之外,尚有其它来自天然和人文过程有关的正的 (增加) 或负的 (减少) 影响因子,这些因素在目前的研究中尚无法量化。

从构造地质与岩石学的角度出发,罗纳河流域盆地可分为位于东北部的阿尔卑斯山与西部的中央高原两个区域,而且两地间在降水强度与汛期长短都存有差别。没有理由认为来自这两个地区的风化产物中的元素浓度背景相同。X-射线衍射分析的结果表明,在观测期间,悬浮物中的主要矿物成分 (石英、长石、方解石、粘土等等) 在不同月份间具有显著的差别 (王文正等, 1994)。显然那些主要与硅酸盐类结合的痕量元素将会由于悬浮

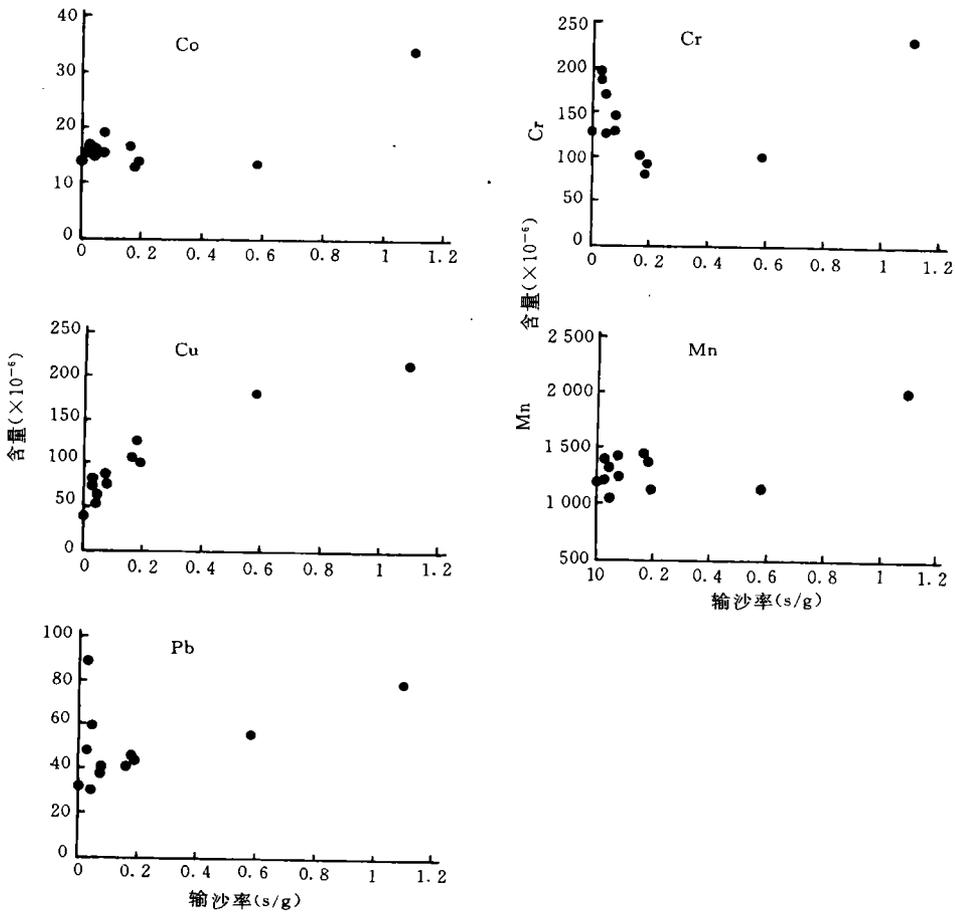


图3 罗纳河中颗粒态痕量元素的浓度与输沙率的倒数(s/g)之间的关系

Fig.3 Relationships between particulate trace elements concentration and the reciprocal of sediment discharge in the Rhone River

物中碳酸盐与碎屑有机物的增加而被稀释,反之亦然。

此外,河流与流域盆地中发生的其它一些事件也对悬浮物中痕量元素的浓度有直接或间接的影响,其中包括大气沉降的输入、植被的破坏、河流沉积物的再悬浮等等。针对罗纳河的野外调查正好处于历史上的枯水期,1989—1990年度的流量只占历史上多年平均流量的60%—70%,而且不同月份间流量与含沙量的差别很大。长期的干旱可使风化产物与其它来源的碎屑物质在流域盆地中或河流的上游积累或停滞,它们在随之而来的汛期期中为河流携带入海。河水的泛滥不仅侵蚀漫滩上的堆积物,而且使河床中的沉积物再悬浮,这也许造成了当罗纳河的流量增加时,悬浮物的浓度增加的现象(图1)。可以认为在罗纳河中,无论颗粒态痕量元素的背景浓度(C₀)或人文活动的排放(P)都可能具有季节性的变化,并且后者随着流量具有不同程度的稀释,其中人文活动的影响可能对颗粒态痕量元素引起正(增加)或负(减少)的反馈效应。

3.3 不同河流之间颗粒态痕量元素的浓度对比

在图 4 中将罗纳河中颗粒态痕量元素的浓度与来自其它河流的研究成果进行讨论,其中包括中国的珠江 (Martin *et al*, 1993)、长江与黄河 (Zhang, 1995), 北美的圣·劳伦斯河 (Yeats *et al*, 1982) 与密西西比河 (Trefry *et al*, 1986), 以及流入北冰洋的勒拿河 (Qu *et al*, 1990)。这些河流流经北半球的亚热带、温带以及寒带地区, 覆盖了宽阔的流量与泥沙谱, 其中流量为 $1\ 000\text{--}3\ 000\text{m}^3/\text{s}$, 含沙量为 $1\text{--}10^4\text{mg}/\text{L}$ 。在所对比的系统之间, 罗纳河中的颗粒态痕量元素的浓度显著地高于中国的黄河与长江。罗纳河中的颗粒态 Cu 与 Pb 分别为勒拿河的 2—3 倍或更多, 后者被认为是一个受人文活动影响很小的河流系统 (Martin *et al*, 1993)。就总体而言, 罗纳河中的颗粒态痕量元素的浓度与圣·劳伦斯河和密西西比河更为接近, 可能表明在工业化程度更为发达的欧洲与北美, 人文活动对河流中颗粒态痕量元素的污染程度更为显著一些。应该指出的是, 人文活动对河流中痕量元素的污染程度因元素而异, 并且与元素在固-液相之间的分配系数有关。推论可能是对那些

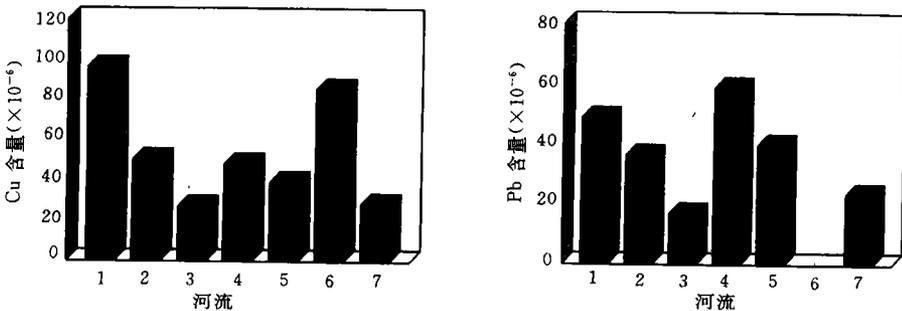


图 4 不同河流之间颗粒态痕量元素浓度的比较

Fig.4 Comparison in particulate trace elements among some world rivers

1. 罗纳河; 2. 长江; 3. 黄河; 4. 珠江; 5. 密西西比河; 6. 圣·劳伦斯河; 7. 勒拿河

天然本底浓度低、与人文活动(例如工业化)关系密切、且与固体之间存在较强亲合能力的元素, 通常在颗粒态的浓度更高 (Zhang, 1995)。

当考虑所估计的背景浓度时, 罗纳河中的 Cu (50×10^{-6}), Mn ($1\ 300 \times 10^{-6}$) 和 Pb (35×10^{-6}) 与其它受人文活动冲击较小的河流之间更为接近, 例如罗纳河中 Cu 与 Pb 的背景浓度与长江和珠江的值基本一致, 但仍然较黄河与勒拿河更高 (图 4)。

通常, 在进行天然水中痕量元素的生物地球化学研究时, 由于采样与分析过程中的不确定性反映在浓度数据中的误差可达 10%—20%, 特别是在痕量分析的环境与设备不完全具备时, 这种不确定性增加。缺乏实验室之间的互校与对国际标准样的分析使得不同河流之间颗粒态痕量元素的对比更为困难。在图 4 所列的河流中, 一部分数据来自于对河流下游与河口的一次或两次调查的结果(例如勒拿河)。当用这样的数据来描述一个河流的总体轮廓时可能部分地失真。以罗纳河为例, 在不同季节, 甚至同一季节的不同流量时, 颗粒态痕量元素的浓度变化可达 50%—100%。这种情况对于温带和亚热带地区的河流尤为普遍, 那里存在着明显的枯水期和丰水期或旱季与雨季之间的轮回。

4 小结

在河流的下游靠近河口的地段选点进行长期的观测, 可能是研究河流入海物质输送

通量的一个比较好的方法。于1989—1990期间在罗纳河的下游,按月采集悬浮物质并分析其中5种痕量元素的浓度。结果表明,在罗纳河中颗粒态痕量元素的浓度出现明显地月份之间的差别。一些元素随着流量的增加而显著地减小。另外一些则与河水流量之间不存在显著地统计关联。在有限的数据库下,目前尚未能对罗纳河中颗粒态痕量元素的季节性变化作出定量化的解释。

在体系处于稳态的假设下,估计了罗纳河中颗粒态元素的背景浓度和人文活动的贡献。就平均浓度而论并假设元素满足高斯分布,人文活动的贡献大约可占观测到的颗粒态痕量元素的10%—50%,风化过程的贡献占50%—90%。这两部分的贡献除一部分流入罗纳河流域,其余都经罗纳河进入地中海。

不同河流之间元素浓度的差别是显著的。在所对比的系统中,罗纳河的颗粒态痕量元素的浓度较那些受人文活动影响较小的河流更高,而与北美的一些河流相似。除了河流间的元素背景浓度存在显著差别外,人文活动对罗纳河中一些痕量元素在颗粒态的积累也是重要的。

致谢 Drs L Godin 教授和许卉在野外与实验室的工作给予帮助,谨志谢忱。

参 考 文 献

- 王文正 张 经, 1994. 欧洲罗纳河和中国几条主要河流悬浮物的矿物学组成分析. 海洋与湖沼, 25: 319—328
- Martin J M, Guan D M and Elbas-Poulchet F *et al*, 1993. Preliminary assessment of the distributions of some trace elements (As, Cd, Cu, Fe, Pb and Zn) in a pristine aquatic environment: The Lena River estuary (Russia). *Mar Chem*, 43: 185—199
- Morley N H, Burton J D and Statham P J, 1990. Observation dissolved trace metals in the Gulf of Lions. *Wat Poll Res Reports*, 20: 309—328
- Qu C H and Yan R E, 1990. Chemical composition and factors controlling suspended matter in three major Chinese rivers. *The Sci Total Environ*, 97 / 98: 335—346
- Regnier P, Chou L and Wollast P, 1991. Trace metals in the suspended particulate matter of the NW Mediterranean Sea. *Wat Poll Res Reports*, 28: 321—328
- Seyler P, Elbas-Poulchet F and Guan D M *et al*, 1989. Preliminary results on trace elements distribution in the Gulf of Lions (TVRO cruise, July 1987). *Wat Poll Res Reports*, 13: 207—222
- Trefry J H, Nersen T A and Trocine R P *et al*, 1986. Trace metals fluxes through the Mississippi River and delta systems. *Rap. Proc-Verb Reun Coun Int Exnl Mer*, 186: 277—288
- Yeats P A and Bowers J M, 1982. Discharge of metals from the St. Lawrence River. *Canadian J Earth Sci*, 29: 982—992
- Zhang J, 1995. Geochemistry of trace metals from Chinese river / estuary systems: an overview. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci*, 41: 631—658

