

武汉东湖间隙水的地球化学*

杨 汉 东

(中国科学院测量与地球物理研究所, 武汉 430077)

提 要

本文报道了东湖沉积物的 pH、Eh 状况和原因, 沉积物间隙水的化学特征。在东湖间隙水的地球化学过程中, CaCO_3 与 MgCO_3 的过饱和度之比为 44.6, 有利于 CaCO_3 的沉积, CaCO_3 的形成趋势大于 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 硫体系优势场表明硫多数以 SO_4^{2-} 形式存在, 溶解在间隙水中的 SiO_2 大多数为无定形硅, 硅酸盐在沉淀时可吸附金属离子, 使金属离子在沉积物中富集, 净化水体。

关键词 沉积物, 间隙水, 地球化学

武汉东湖是长江中游的一个重要内陆水体, 景色优美, 且与工农业生产和人民生活息息相关, 具有显著的综合性功能。东湖周围及其环境状况复杂, 对沉积物的成岩作用和间隙水元素的地球化学过程均有很大影响。

本文作者于 1989 年 4 月对东湖有代表性区域沉积物间隙水的主要化学成分以及沉积物的氧化还原状态进行了初步研究, 揭示了武汉东湖沉积物间隙水中钙、镁碳酸盐的地球化学平衡机制, 硫体系的优势场和硫化物的溶解、沉淀作用, 硅酸盐对金属离子的净化机理, 阐明了沉积物间隙水中所进行的若干成岩反应及有关元素的地球化学过程。

采 样 及 实 验

(一) 站位与采样

东湖由若干个相连或阻隔的中小湖泊组成, 湖水面积 27.9km^2 , 其中郭郑湖和汤林湖为两个较大的湖泊, 面积约占东湖总面积的三分之二, 其底质状况有代表性^[1]。本次调查在郭郑湖布置八个站, 汤林湖布置二个站, 共十个站位。如图 1 所示。用箱式采泥器取样, 泥样取出后, 除去与湖水接触的表面, 用聚乙烯袋装满扎口, 即刻上岸测定 pH、Eh, 并用离心法取得沉积物间隙水, 定量滤纸过滤。

(二) 底质性质及间隙水化学分析

沉积物 pH、Eh 分别用玻璃电极、铂电极作指示电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 在

* 本文得到王德铭、梁彦龄、蔡述明教授的指导; 农生文、蔡庆华、刘瑞秋同志在采样和分析中给与帮助; 张晓阳同志为插图复墨, 均此致谢。

1989 年 10 月 12 日收到。

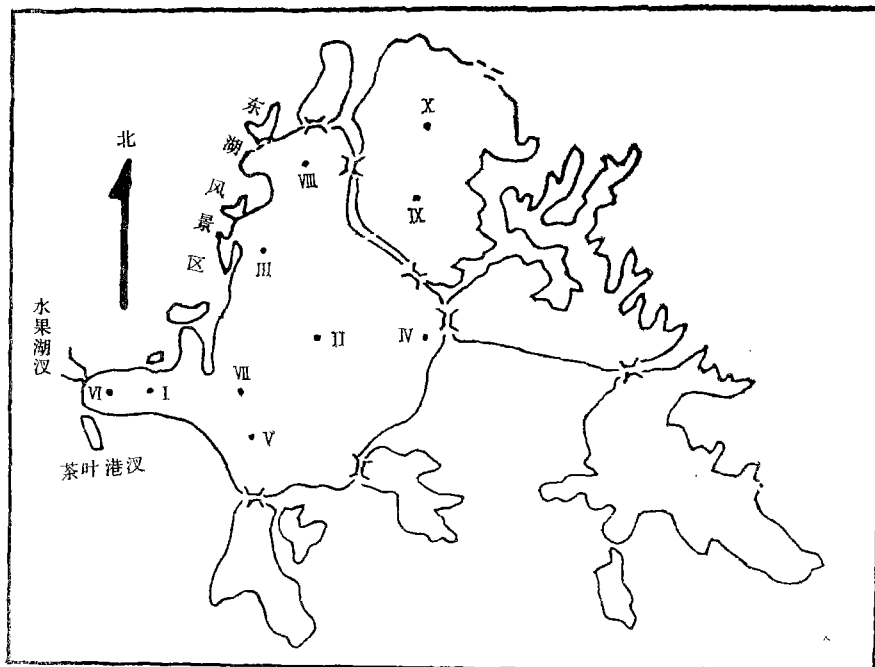


图 1 东湖取样站位的分布

Fig. 1 Distribution of sampling stations in Lake Donghu

pHS-3 型酸度计上测定,间隙水中 Cr、Cu、Zn、Cd、Fe、Mn、Ca、Ni、Co、Mg 用 ICP 发射光谱法测定,Cl⁻、SO₄²⁻ 用 ILC 测定,SiO₂ 用钼黄比色法测定,S²⁻用醋酸锌固定后,用碘量法测定。

沉积物性质及间隙水的地球化学特征

五十年代初期,东湖周围人口较少,各项事业初创,进入的污水量较少,水质较好。在以后三十多年中,湖区周围工农业等的飞速发展,各种污染物质日益增长,使得东湖水质每况愈下。湖泊状况的发展过程在沉积物中有着明显的反映。从表 1 可看出,各站位的沉积物性状有些差异,II、III、V、VII、VIII 站表层沉积物为黄稀泥,次表层以下为青色或黑色软泥,I、VI 站沉积物则为黑泥,这与其还原性质有关。图 2 说明沉积物表层的氧化还原性质。湖泊周围部分的氧化还原电位较湖中部小的原因是由于人类活动所致,如 I、VI 站位于水果湖、茶叶港相连的区域,大量生活废水和科研实验室废水从这里流入湖内,部分污物在这里沉积,水中营养物质还未扩散到湖中时,就被生物摄取,生物死亡后,造成大量有机物质沉淀、积累和还原。

1964 年以前,东湖各湖区水生植物资源非常丰富,但 1965 年后,水生植物资源遭到破坏^[2],从沉积物状况可看到,部分区域,次表层沉积物有植物碎屑,表层沉积物无明显的植物生长痕迹,可以推断,表层沉积物的形成是在 1965 年以后。1964 年以前形成的沉积

表1 东湖沉积物性质

Tab. 1 Characteristics of the sediments in Lake Donghu

站位 Station	水深(m) Depth	透明度(cm) Transparency	沉积物			Sediments
			厚度(cm) Thickness	pH	Eh(mv)	状态 State
I	2.8	50	0—4	7.83	135	青泥 Blue soil
			4—28	7.64	71	黑泥 Black soil
			28—42.5	7.40	88	青泥,较多植物碎屑 Blue soil with some plant detritus
II	4.2	90	0—14	8.17	288	黄稀泥 Soft yellow soil
			14—30	8.30	136	青黑泥夹黄泥,较多植物根系 Blue-black soil+interlayer yellow soil with some plant roots
III	4.0	90	0—6	8.10	272	黄稀泥 Soft yellow soil
			6—21	7.97	146	青泥夹黄泥,较多植物碎屑 Blue soil+interlayer yellow with some plant detritus
V	2.6	75	0—15	7.29	241	黄稀泥 Soft yellow soil
			15—28	7.32	161	黑泥,有植物碎屑和泥炭 Black soil with some plant detritus and peat
VI	2.3	47	0—30	7.10	96	黑泥 Black soil
			30—42	6.85	108	青泥,较多植物碎屑 Black soil with some plant detritus
VII	3.8	75	0—15	7.24	242	黄稀泥 Soft yellow soil
			15—29	7.07	208	黑泥,有植物碎屑和泥炭 Blue soil with some plant detritus and peat
VIII	3.2	115	0—9	7.25	206	黄稀泥 Soft yellow soil
			9—20	7.62	148	黑青泥夹黄泥,大量植物碎屑 Blue-black soil+interlayer yellow soil with abundant plant detritus
			20—28.5	7.60	130	青泥,根系丰富 Blue soil with abundant plant roots
IX	3.0	115	0—8	7.20	161	青黄泥 Blue-yellow soil
			8—22	7.11	112	黑泥,草根丰富 Black soil, abundant roots
X	3.8	115	0—5	7.30	261	青黄泥 Blue-yellow soil
			5—23.5	6.97	213	黑泥,较多植物碎屑 Black soil with some plant detritus
			23.5—37.4	7.25	176	青黑泥,根系丰富 Blue-black soil with abundant plant roots

物,由于有大量有机物质存在,这些物质在分解过程中致使该阶段沉积物的氧化还原电位

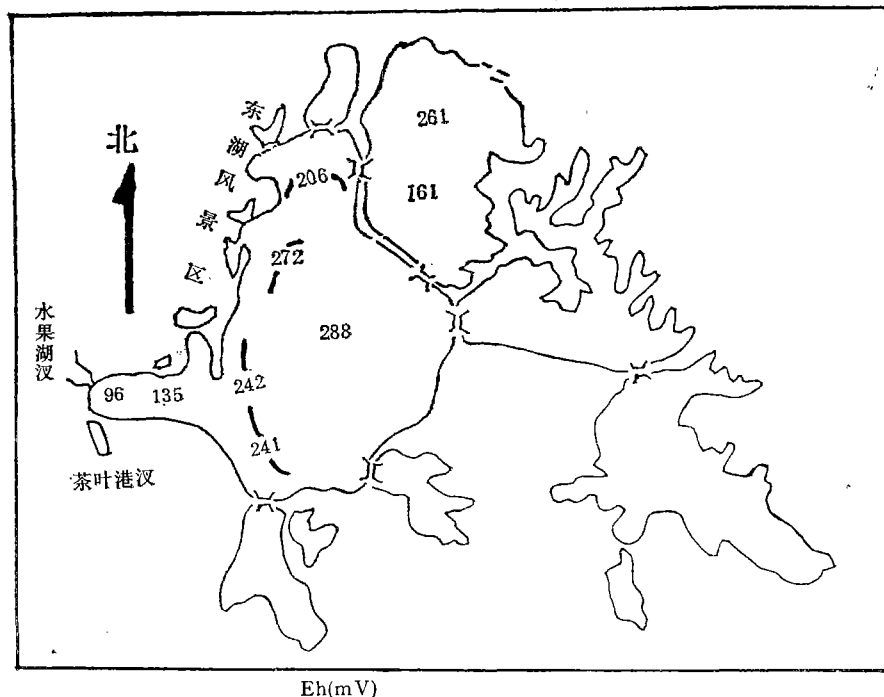


图2 东湖表层沉积物的 Eh 分布
——等电位线

Fig. 2 Distribution tendency of Eh of the surface sediments in Lake Donghu.
(——The same electric potential line)

降低。东湖沉积物呈弱碱性,其 pH 值略低于湖水¹⁾。

间隙水的地球化学特征如表 2,所分析的元素含量顺序大致为 $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cr}$,就湖面站位点来说,元素浓度有自湖岸向湖心逐渐减小的趋势,某些离排污口近的站位如 VI、I、VIII 站等,浓度含量一般来说相对较高,第 IV 站元素浓度高于其他站的原因可能与站点离人工堤较近有关。作者在进行此项工作时对相应站位点的湖水状况进行了考察¹⁾,所分析元素中,除了 Cd、Ni、Co 因含量较低不能比较外,其他元素在间隙水中的浓度均高于湖水中相应元素的浓度。间隙水中元素浓度与湖水中相应元素浓度的比值 R 的大小顺序为 $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mg} \doteq \text{Ca} = 1.40$

$$R = \frac{\sum \text{各站位间隙水某元素含量}}{\sum \text{各站位湖水相应元素含量}} \quad (1)$$

造成间隙水中元素浓度大于湖水中相应元素浓度的原因是沉积物元素向间隙水的释放,以及沉积物在由水体向下沉降时,沉降颗粒表面对元素的吸附,致使沉积物中元素含量大于水中的含量,而沉积物又与间隙水的溶解平衡所致。这样间隙水中进入地球化学过程的元素浓度就高于湖水中的元素浓度。所测定的非金属离子和原子团的 R 值大小顺

1) 杨汉东,1989。武汉东湖的水化学(手稿)。

表 2 间隙水的化学成份 (ppm)

Tab. 2 Chemical composition of the interstitial water of the sediments in Lake Donghu (ppm)

站位	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	SiO ₂	Ca	Mg	Fe	Mn	nZ	Cu	Cd	Ni	Co	Cr	[Ca ²⁺]/[Mg ²⁺]*
I	26.53	38.33	1.90	14.0	51.57	10.38	5.01	1.05	0.39	0.16	0.01	0.01	<DL**	<DL	3.02
II	26.94	38.33	1.47	12.0	49.27	8.01	2.07	1.09	0.45	0.14	0.01	<DL	0.01	<DL	3.72
III	23.78	33.75	2.03	12.4	52.31	8.05	1.81	0.72	0.24	0.13	0.01	0.01	0.01	<DL	3.93
IV	26.63	12.92	2.11	30.0	80.70	17.07	16.97	2.01	0.20	0.14	0.02	0.03	0.02	0.01	2.86
V	23.47	33.33	1.33	15.6	51.27	9.15	3.54	1.32	0.30	0.16	0.02	0.03	0.01	0.01	3.40
VI	23.67	48.33	2.17	12.4	62.72	11.29	4.02	0.93	0.22	0.15	0.02	0.02	0.01	0.01	3.35
VII	25.10	40.83	2.10	12.6	45.98	8.24	3.12	1.07	0.30	0.18	0.03	0.01	<DL	0.01	3.39
VIII	24.08	21.67	1.82	16.8	63.20	10.09	4.10	0.97	0.25	0.16	0.01	0.01	0.01	0.01	3.81
IX	20.41	3.33	1.75	19.2	84.08	11.26	15.74	1.28	0.26	0.17	0.03	0.01	0.01	0.01	4.54
X	21.63	12.50	1.47	26.2	93.25		10.45	1.54	0.50	0.14	0.02	0.01	0.01	<DL	

*: 钙、镁摩尔浓度之比。The molar ratio of calcium to magnesium.

**: 浓度小于检测限,未检出。Undetected.

序为 $\text{SiO}_2 > \text{Cl}^- > 1 > \text{S}^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ 。

间隙水中碳酸盐的平衡

东湖沉积物中碳酸盐沉积较丰富,部分地区甚至主要为石灰性沉积物^[3]。

对于东湖沉积物间隙水中碳酸钙和碳酸镁的相对稳定性状况可作如下分析。

由于东湖间隙水中离子强度不大,考虑为稀溶液,可近似用极限公式:

$$\lg r_i = -0.5Z^2 \sqrt{I} \quad (2)$$

由此可近似认为 $r_{\text{Ca}^{2+}} = r_{\text{Mg}^{2+}}$

碳酸钙的过饱和度值为:

$$\frac{S_{\text{CaCO}_3}^I}{S_{\text{CaCO}_3}(t^0)} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}](r_{\text{Ca}^{2+}} \cdot r_{\text{CO}_3^{2-}})}{S_{\text{CaCO}_3}(t^0)} \quad (3)$$

碳酸镁的过饱和度值为:

$$\frac{S_{\text{MgCO}_3}^I}{S_{\text{MgCO}_3}(t^0)} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}](r_{\text{Mg}^{2+}} \cdot r_{\text{CO}_3^{2-}})}{S_{\text{MgCO}_3}(t^0)} \quad (4)$$

291—298K 时, $S_{\text{MgCO}_3}(t^0) = 3.5 \times 10^{-8}$; $S_{\text{CaCO}_3}(t^0) = 2.9 \times 10^{-9}$

东湖间隙水中 Mg^{2+} 平均浓度 $[\text{Mg}^{2+}] = 4.28 \times 10^{-4} \text{mol}$; Ca^{2+} 平均浓度 $[\text{Ca}^{2+}] = 1.58 \times 10^{-3} \text{mol}$ 。

碳酸钙的过饱和度与碳酸镁的过饱和度比值为:

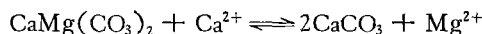
$$\frac{[\text{Ca}^{2+}]/S_{\text{CaCO}_3}(t^0)}{[\text{Mg}^{2+}]/S_{\text{MgCO}_3}(t^0)} = 44.6 \quad (5)$$

碳酸钙的过饱和度是碳酸镁过饱和度的 44.6 倍,由此结果并结合间隙水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 性质的相似性可知,在东湖间隙水所具有的条件下,方解石 (CaCO_3) 比菱镁矿

(MgCO_3) 更易生成。

由表 2 中钙、镁浓度的比值, 可以分析东湖沉积物通过间隙水的地球化学过程而产生的白云石与方解石之间的平衡及转化。

对于反应:



平衡常数 K 是以 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 的浓度比以及白云石和方解石的溶度积来限定的:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Mg}^{2+}]} = \frac{K_{\text{CaCO}_3}^2}{K_{\text{白云石}}} = \frac{10^{-8.4 \times 2}}{10^{-16.7}} \approx 1 \quad (6)$$

李延等^[1]曾报道了海水中钙、镁的比值为 0.19 左右, 内陆水钙、镁比值一般较海水中为高, 但内陆水体由于区域环境条件的限制而有差异。Hsu^[4] 曾研究过 Florida 的井水, 其钙与镁的浓度比值为 1.2 左右, 与 K 值相近, 说明当地孔隙中的水可能与方解石和白云石两相都处于平衡。对于东湖的间隙水, 钙、镁浓度比值较大, 为 3.5 左右, 说明间隙水对方解石呈过饱和状态, 有利于方解石的形成和白云石向方解石的转化。据文献[4]报道, 白云石和方解石有一种与许多金属离子生成固体溶液的倾向, 方解石趋向于在其结构中容纳 Mg^{2+} 而生成镁方解石。东湖 IX 站钙、镁浓度比最高, 是因为该站是石灰性软泥沉积物, IV 站钙、镁比值低于其他站可能是该站距人工堤较近的缘故。东湖底质中有一部分区域是石灰性沉积物, 这与上述理论推算结果相符合。

硫体系及金属硫化物

东湖水系受某些含硫化合物的污染较严重, 并不断加剧。据武汉市环保局 1983 至 1984 年统计¹⁾, 每日纳入东湖水系的硫化物为 261.59kg, 1978 年检出的 SO_4^{2-} 为 20.7ppm²⁾, 而作者于 1989 年 4 月对东湖水质所作调查, SO_4^{2-} 含量已平均达 39.09ppm, 且沉积物间隙水的 SO_4^{2-} 浓度也已达平均 28.3ppm (区域差异较大)。硫的化合物已经影响到沉积物的间隙水, 并参与了间隙水的地球化学过程。

由东湖沉积物间隙水的测定结果, 可设其中总溶解硫化化合物浓度为 4×10^{-4} mol, 结合表 3 作出东湖沉积物间隙水中硫体系 Eh-pH 状况下的优势场图来, 如图 3。从图中可以看出间隙水中硫体系在优势场中的存在形态。根据对沉积物 pH、Eh 的测定结果, 可知间隙水 pH 在 7.0 至 8.3 之间, Eh 在 70mv 至 290mv 之间, 处于 SO_4^{2-} 的优势场内, 即东湖间隙水中硫的化合物有以 SO_4^{2-} 形式存在的环境优势。

金属硫化物一般是难溶于水的, 在所考察的东湖间隙水中, 金属离子 M^{n+} 和硫离子 S^{2-} 的表观溶度积一般要大于其相应的 K_{sp} 值。这是因为所测定的二价硫离子不是全以 S^{2-} 形式存在 (图 3 所示)。另有一些原因如在形成硫化物的地球化学过程中, 生成不溶性硫化物的金属离子具有生成硫络合物的趋势, 可以认为, 某些金属离子如 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等的硫化物发生地球化学沉积时, 在含有过量硫化氢的溶液中进行, 金属离子处于溶

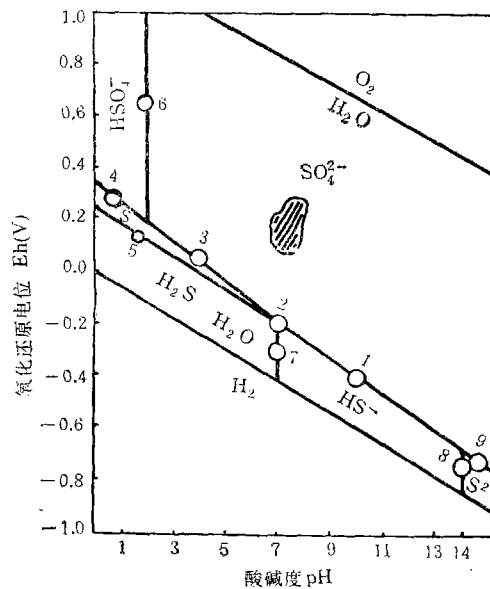
1) 武汉市环境保护局管理处, 1984。东湖水系调查综合报告。

2) 华中师范学院编, 1980。武昌东湖环境质量评价研究。

表3 硫体系的反应平衡

Tab. 3 Chemical reactions balance in sulphureous system

序号 Number	化学反应 Chemical reaction	Eh 与 pH 的关系 Relationship between Eh and pH
1	$\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eh} = 0.252 + 0.00741\lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HS}^-]} - 0.066\text{pH}$
2	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eh} = 0.303 + 0.00741\lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} - 0.074\text{pH}$
3	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{S(s)} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eh} = 0.356 + 0.00981\lg [\text{SO}_4^{2-}] - 0.079\text{pH}$
4	$\text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{S(s)} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eh} = 0.336 + 0.00981\lg [\text{HSO}_4^-] - 0.069\text{pH}$
5	$\text{S(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{S(aq)}$	$\text{Eh} = 0.142 - 0.0301\lg [\text{H}_2\text{S}] - 0.059\text{pH}$
6	$\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$\lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \text{pH} - 2.0$
7	$\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$\lg \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \text{pH} - 7.0$
8	$\text{HS}^- = \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$\lg \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \text{pH} - 14$
9	$\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}$	$\text{Eh} = 0.149 + 0.0741\lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} - 0.059\text{pH}$

图3 东湖间隙水中硫体系的优势场 ($\Sigma\text{S} = 4 \times 10^{-4}\text{mol}$)

图中数字与表3中数字对应 优势场

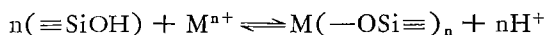
Fig. 3 The dominant fields of sulphureous system of the interstitial water in Lake Donghu.

The numbers are correspond to the numbers in table 3. 优势场 dominant field

解的 $M(HS)_m^{(n-m)}$ 络合物状态^[4]。Costant 等曾研究了三角洲间隙水和表层水的某些特性,认为有的金属离子在间隙水中可大量地与有机配体形成有机络合物,从而大大减少游离态的金属离子浓度^[5],使得金属硫化物的表观 K_{sp} 增大,也就使得金属离子可以较稳定存在于水中而不很快以沉积物形式沉积下来。东湖水中有机质丰富,可提供多种大量的有机配体,对金属硫化物的溶解有促进作用。

硅酸盐及其净化作用

二氧化硅主要以无定形硅和石英形式存在,二氧化硅溶于水后与水结合常以通式 $xSiO_2 \cdot yH_2O$ 表示,其组成随形成条件而变,具有多种形式,当有其他金属离子或基团进入组成中时,就可形成相应的硅酸盐矿物(如粘土矿物等)。已知无定形硅和石英在水中的溶解度分别为 $100-140mg SiO_2/L$ 和小于 $4mg SiO_2/L$,以 SiO_2 形式计算的东湖间隙水中硅酸盐均在两者之间,可见溶于间隙水中的 SiO_2 基本上以无定形硅形式存在。对于东湖这样 $pH < 9$ 的水环境,溶解硅几乎全部以基本不离解的单体硅酸 $Si(OH)_4$ 形式存在^[1]。此外,如硅铝酸盐类的粘土矿物等,在有水存在时,其表面一般覆盖着表面羟基($\equiv SiOH$; $\equiv AlOH$)^[4],由于其表面布满 OH 基,可以参与 H^+ 迁移和金属离子结合作用。对于硅的这类络合反应可以写成通式^[6]:



硅酸盐在水中形成和沉淀的过程中,通过上述机制,使得金属离子在沉积颗粒表面吸附,最后被带到沉积物中富集起来,这也是东湖底质间隙水中某些金属离子的浓度大于湖水中相应离子浓度的重要原因之一。

参 考 文 献

- [1] 李 延、胡兆彬、朱校斌,1983。长江邻近海域沉积物间隙水的地球化学。海洋与湖沼,14(5): 460—472。
- [2] 陈洪达、何楚华,1975。武昌东湖水生维管束植物的生物量及其在渔业上的合理利用问题。水生生物学集刊,5(3): 410—420。
- [3] 龚伦杰、官子和、黄耀桐等,1965。武昌东湖底质的类型及其分布。海洋与湖沼,7(2): 181—194。
- [4] 汤鸿霄等译 (W. 斯塔姆、J. J. 摩尔根著),1987。水化学,203—460。科学出版社。
- [5] Costant, M. G., Van den Berg, and Sirchai Dharmvanij, 1984. Organic complexation of zinc in estuarine interstitial and surface water samples. *Limnol. Oceanogr.* 29 (5), 1025—1036.
- [6] Dugger, D. L., Stanton, J. H., Irby, B. N. 1964. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel. *J. Phys. Chem.* 68 (4):757—760.

GEOCHEMISTRY OF INTERSTITIAL WATER IN LAKE DONGHU, WUHAN

Yang Handong

(*Institute of Geodesy and Geophysics, Academia Sinica, Wuhan 430077*)

Abstract

Measurements were made on the pH and Eh of the sediments, and Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , SiO_2 , Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Ni, Co and Cr of interstitial water of the sediments in Lake Donghu. The pH and Eh of the sediments were related to the degree of water pollution and conditions of aquatic organisms. The average concentrations (ppm) of the chemical components were: Cl^- , 25.02; SO_4^{2-} , 28.33; S^{2-} , 1.82; SiO_2 , 17.12; Ca, 63.84; Mg, 10.39; Fe, 6.68; Mn, 1.20; Zn, 0.31; Cu, 0.15 and Cd, 0.02, respectively. Ni, Co and Cr were undetected in some samples. In the geochemical processes of interstitial water in the sediments of Lake Donghu, the oversaturation ratio of CaCO_3 to MgCO_3 is 44.6, the molar ratio of calcium to magnesium in 9 samples was about 3.5. The system of " CaCO_3 — $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ — MgCO_3 " was controlled by CaCO_3 . In the sulphureous system of interstitial water of the sediments in Lake Donghu, SO_4^{2-} was in the dominant field; the soluble concentrations of some metallic sulfides were greater than the related K_{sp} . The soluble SiO_2 in the interstitial water was mostly in the form of amorphous silica. Hydroxyl on the surface of silicate can absorb metal ions when the silicate is in sedimentation. In this way, metal ions can be accumulated into the sediments for the purification of water.

Key words Sediment, Interstitial water, Geochemistry