

太湖表层沉积物重金属元素的来源分析*

刘恩峰^{1,2} 沈吉¹ 朱育新¹ 夏威夷¹ 朱广伟¹

(1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

提 要 根据太湖 MS 岩芯重金属元素与 Al 的线性回归分析及元素/Al、V/Al 比率散点图变化规律, 讨论了太湖沉积物中重金属元素的来源特征。结果表明: 20 世纪 20 年代中期以前, 重金属元素主要为自然来源; 20 年代中期 - 70 年代中期, 尽管沉积物中 Al、Fe、Zn、Mn、V、Cr 等重金属元素含量随沉积物粒度变粗而明显下降, 但除 Hg 受到一定程度的人为污染之外, 其它重金属元素仍以自然来源为主, 物源有所变化; 70 年代末期以来, 沉积物中重金属元素人为污染逐渐加重, Pb、Cu、Zn、Hg、As 等元素既有流域母质来源, 又受到一定程度的人为污染。

关键词 太湖 重金属 来源特征

分类号 P343.3

湖泊沉积物中的重金属元素主要来源于流域岩石风化物、土壤及人为污染源等, 不同来源的重金属往往叠加在一起^[1], 给湖泊底泥污染评价带来了一定的难度。沉积物中重金属元素自然来源的改变及人为污染都可造成沉积物中元素含量的变化, 并且沉积物粒度的变化也会影响重金属含量, 已有的判别重金属来源的方法, 如重金属浓度校正^[2,3], 聚类分析法^[4]等, 很难同时排除重金属元素自然来源变化及沉积物粒度对重金属含量的影响。Al、V 在表生带中溶解度较小, 通常未作远距离搬运, 风化过程中会很快从溶液中沉积下来, 不易受到人类活动的污染^[5], 被广泛用于区分河流及海岸沉积物自然及人为物质来源^[6-8]。本文采用 Al、V 与重金属元素的比率散点图, 可有效地区分由于重金属元素自然来源的改变或人为污染所造成的重金属含量的变化, 并可排除沉积物粒度的干扰。

太湖沉积物中有机质含量 (0.69% - 2.74%) 及碳酸盐含量相对较低^[9], 对重金属含量影响较小^[10,11], 因此, 重金属含量主要受沉积物粒度及重金属来源的影响。太湖流域土壤及岩石风化物中 Al 的平均含量相似, 分别为 8.87%、7.84%; 而 V 的平均含量差别较大, 分别为 109 mg/kg、72.5 mg/kg。本研究表明, 太湖沉积物岩芯中 Al、V 与细颗粒含量具有良好的相关性, 通过判识 Al、V 与其它元素之间的关系, 可以识别自然沉积过程中沉积物来源和粒度变化引起的沉积物中重金属含量的波动, 以及重金属元素的人为污染来源^[10,12]。

1 样品采集与测试

1.1 样品采集

2002 年 10 月, 利用重力采样器在太湖马迹山附近 (N31°22'55.7", E120°07'56.0") 采集

* 中国科学院知识创新工程项目 (KZCX1-SW-12-I)、南京地理与湖泊研究所创新项目 (CXNIGLAS-A02-05)、国家自然科学基金 (40203007) 联合资助。

2003-07-10 收稿; 2003-09-20 收修改稿。刘恩峰, 男, 1976 年生, 博士研究生, E-mail: efliu@niglas.ac.cn.

了深 50 cm 的柱状沉积岩芯 MS, 所采沉积物柱原状保存, 上层未受扰动. 沉积岩芯直接带回实验室后, 按 0.5 cm 间隔精细分样, 用于元素、粒度和测年分析.

1.2 样品测试

样品中重金属元素含量由中科院南京地理与湖泊研究所湖泊沉积与环境开放实验室采用 ICP-AES 测定. Hg 和 As 由中科院南京土壤研究所分析测试中心采用 HG-AFS 原子荧光光谱仪测定. 样品粒度分析采用英国 Malvern 公司生产的 Mastersizer2000 型激光粒度仪. ^{137}Cs 定年采用美国 OTEC 公司生产的高纯锗井型探测器与 OTEC919 型谱控制器构成的高纯锗低本底 γ 谱仪(外加 α 探头)进行测定.

2 结果与讨论

2.1 沉积岩芯年代序列的建立

^{137}Cs 作为人为活动(核试验)释放后通过大气扩散而沉降到地表的放射性核素, 有 50 年左右的时间意义^[13,14], 已广泛用于湖泊及海洋现代沉积物定年. MS 沉积岩芯 ^{137}Cs 具有明显的 1952 年初始值(图 1), 由此计算出岩芯 0-9 cm 的平均沉积速率为 1.7 mm/a. 按照平均沉积速率计算, 1963 年及 1986 年峰值分别对应于 ^{137}Cs 的上部峰值及下部峰值, 中间峰值相当于 1974-1975 年, 与其他研究中的 1975 年峰值相对应^[14]. 说明太湖沉积物虽然受到一定程度的悬浮扰动, 但仍有较好的测年可信度. 结合沉积特征沉积年代采用外推法, 13 cm 相当于 20 世纪 20 年代中期.

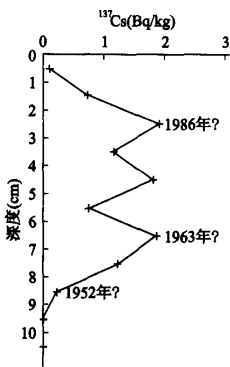


图 1 Ms 岩芯 ^{137}Cs 测年结果
Fig. 1 ^{137}Cs dates in the sediments of core MS

2.2 粒度及重金属元素含量变化特征

粒度分析结果表明, MS 岩芯以细粉砂和粘土为主, 含量为 60% - 70%. 粒度变化曲线总体上可分为四段: 0-13 cm, 47-50 cm 沉积物粒度较粗, 25-47 cm 粒度略粗, 13-25 cm 粒度较细. Al、Fe 等元素与粒度变化规律相似, Cu 含量变化不大, 表层沉积物 Zn、Pb、Hg、As 含量与 Al、Fe 相比明显增加(图 2).

2.3 表层沉积物中重金属元素的来源分析

湖泊自然沉积过程中, 沉积物中重金属元素与 Al 具有一致的变化趋势; 当沉积物元素来源发生变化后, 部分元素变化趋势将发生改变^[15]. MS 岩芯中重金属元素含量与 Al 之间的线性关系用 $y = ax + b$ 表示, x 为样品中 Al 的含量, y 为相应样品目标元素计算含量值, a , b 为常数项. 元素与 Al 之间的线性关系如表 1 所示. Fe、Mn、V、Cr 等元素与 Al 有较好的线性关系, Zn 与 Al 的线性关系略差, As、Hg 与 Al 的线性关系较差, Cu、Pb 与 Al 无线性关系. 笔者认为, 沉积物人为污染及其自然来源变化可能是导致 Zn、As、Hg、Cu、Pb 与 Al 的线性关系较差的主要原因. 为了进一步证实笔者的推断, 拟通过元素比率散点图进一步分析.

根据 MS 沉积岩芯重金属元素线性回归分析结果及前人研究成果^[16-18], 沉积物中 Al、V 未受到人为污染, 主要是自然来源. 为了进一步探讨 Fe、Mn、Cr、Pb、Cu、Zn、As、Hg 等元素的自然物源变化及人为污染程度, 用 V/Al 比率作为自然变化的背景, 目标元素与 Al 的比值来

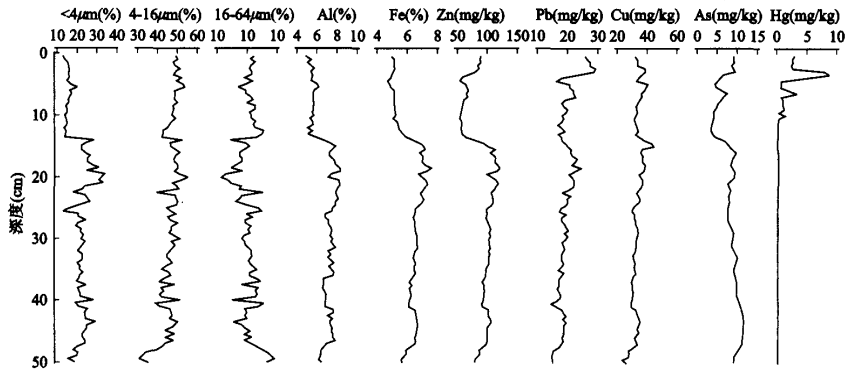


图 2 MS 岩芯粒度及主要重金属元素变化曲线

Fig. 2 Grain sizes distribution and heavy metal elements concentration curves of sediments in core MS

表 1 MS 岩芯沉积物目标元素与 Al 线性回归计算结果*

Tab. 1 Results of linear regression between target elements and Al of sediments in core MS

元素	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
Fe	0.738	-0.824	0.886
Mn	353.973	-1455.040	0.921
V	13.153	15.015	0.858
Cr	11.426	-4.329	0.876
Zn	17.544	-27.953	0.787
As	1.299	-0.916	0.315
Hg	-0.911	6.992	0.195
Cu	0.429	30.454	0.015
Pb	-0.342	21.862	0.013

* Fe、Al 为重量百分比,其余元素为 mg/kg, *R*² 为相关系数。

反映来源的变化。

以 V/Al 比值作为横坐标,目标元素/Al 比值作为纵坐标,得到元素比率图(图 3)。可以分为两种类型,一是 Fe(Cr、Mn 与 Fe 类似),坐标点都落在了 95% 置信区间内,并且元素的比值间具有较好的线性关系。二是 Pb、Cu、Zn、As、Hg,90% 以上的坐标点都在 95% 置信区间内,少数坐标点位于 95% 置信限上方。8-100 号样品坐标点在 Pb 比率图中位于 95% 置信区间内,且呈线性分布,1-7 号样品坐标点偏离分布趋势线;Cu 除 5-10 样品外,其余样品坐标点呈两个群组分布;Zn 元素 1-7 号样品坐标点偏离元素比率分布趋势线,其余样品坐标点也呈两个群组分布;As 元素样品坐标点在 95% 置信区间内呈离散态分布,虽然只有 1、3 号点位于 95% 置信限上方,但 1-6 号样品坐标点变化趋势与其它点存在明显不同;Hg 比率图中,大部分样品坐标点位于基线下方,位于基线上方的坐标点呈离散态分布。Abraham^[10]、

Liu^[12]认为元素比率变化受沉积物自然物源变化及人为污染的共同影响,位于 95% 置信限区间内呈线性或群组式分布的样品点以自然物源变化为主,坐标点位于 95% 置信区间以上或偏离坐标点线性变化趋势的样品受到人为污染。根据元素与 Al、V 比率分析结果,太湖沉积物主要污染元素为 Pb、Cu、Zn、Hg、As 等,与范成新^[16]等人对宜溧河流域研究结果、张于平^[17]、

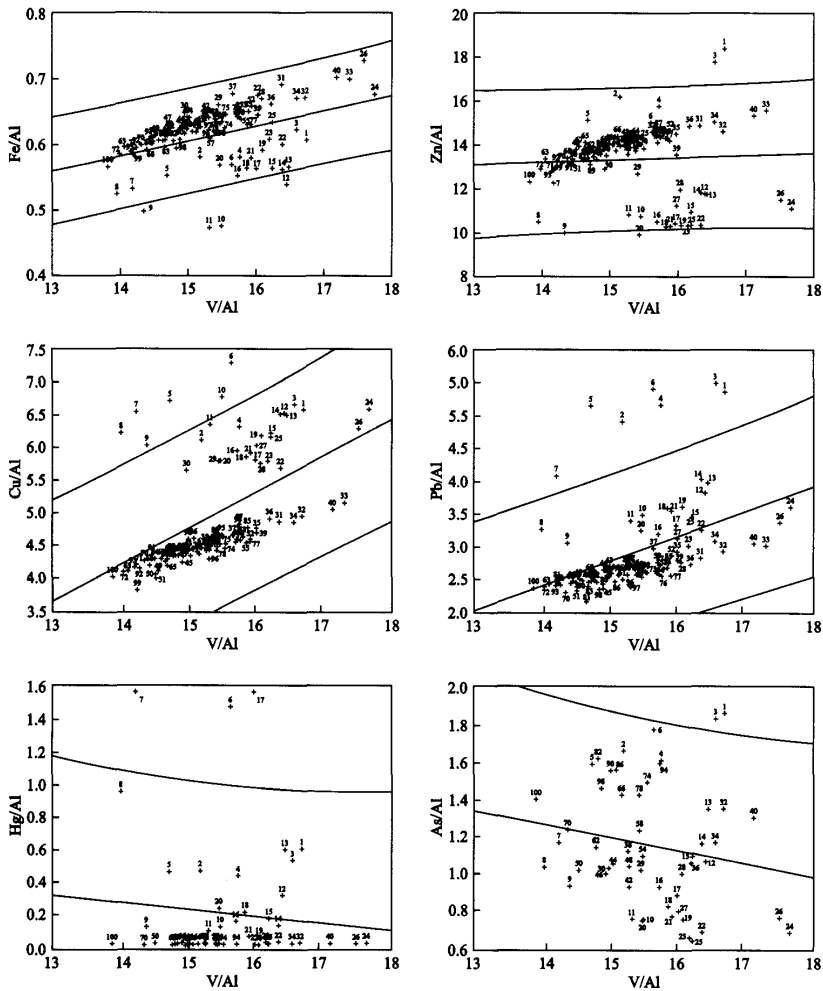


图3 MS岩芯沉积物目标元素/Al与V/Al比率散点图(平行线的上线及下线代表95%置信限,中线为基线;1-100号坐标点分别表示0-50cm样品)

Fig. 3 Scatter plots of elements/Al to V/Al of sediments samples from core MS (The upper and lower parallel lines represent the 95% confidence limits, the middle line represent the linear regression equation; the coordinates of 1 - 100 represent respectively the 0 - 50 cm specimens)

袁旭音^[18]对太湖的研究结果较一致。

Fe、Cr、Mn 等元素与 Al 的相关性较好,在比率图中样品坐标点沿基线呈线性分布,可认为未受到人为污染,属于自然沉积。考虑到太湖为浅水湖泊,沉积物受到扰动后可能使元素含量发生变化。结合 ¹³⁷Cs 曲线判断,沉积物 0-13 cm 不存在“兜底翻”式的扰动。因此,沉积物的再悬浮可能会对元素含量的变化幅度有一定影响,但元素比率图中 0-13 cm 样品坐标点偏离坐标点主线,应主要是由于沉积物元素来源变化引起的,即沉积岩芯自 13 cm 开始,沉积物的物源与底部相比发生了变化,与 20 世纪 20 年代人类活动强度增大一致^[19],与沉积岩芯 13 cm 以上粒度明显变粗相对应。

Pb、Cu、Zn 受到物源变化及人为污染共同影响,位于 95% 置信区间以上或偏离坐标点变化趋势的样品是受人为污染;其余偏离主线但呈组团分布的样品是自然物源变化造成的,即 20 年代中期-70 年代中期,Pb、Cu、Zn 等元素含量的变化是由自然物源改变造成的。

Pb 污染既有污水排放,又有相当一部分为大气沉降引起。3.5 cm 以上的沉积物受到 Pb 污染,根据沉积速率判断,底泥 Pb 污染开始于 70 年代末期,与太湖流域经济发展历史较吻合。一方面,与汽车及太湖航船使用含铅汽油有关^[20];另一方面,Pb 污染以工业污染源为主,燃煤^[21]、电镀工业、生产合成橡胶和 PVC 工等都可造成 Pb 污染。

Cu 污染主要与太湖流域电镀工业有关,开始于 70 年代中期。Cu 是生物所必需的营养元素,具有生物累积效应,而且 Cu 具有较强的有机结合能力^[22],这可能是造成底泥 2-5 cm Cu 污染的主要原因。

沉积物 0-3.5 cm 受到一定程度的 Zn 污染,开始于 70 年代末期。

Hg 的分析结果表明,0-10 cm 沉积物样品 Hg 偏离下部样品分布趋势线,含量与下部相比可高出 1-2 个数量级(图 2),污染较严重,约开始于 40 年代。Hg 除了与工业污染有关外,还与生物累积效应有关。Hg 在生物(微生物、藻类、水草等)的作用下富集^[18],可能是造成沉积岩芯 Hg 污染历史较长,表层 Hg 严重污染的主要原因,也是导致整个沉积岩芯 Hg 与 Al 之间线性关系较差的原因之一。

As 的比率图坐标点分布较分散,可能与多种因素共同作用有关,有待进一步探讨,但 1-6 号坐标点与下部坐标点分布趋势不同,说明表层沉积物 1-3 cm 受到一定程度的 As 污染,开始于 80 年代中期。

3 结论

20 世纪 20 年代中期以前,太湖沉积物中金属元素主要为自然沉积,元素含量具有一致的变化趋势,Al、V 与目标元素间具有较好的线性关系。20 年代中期-70 年代中期,受到人为污染的影响,Hg 含量逐渐增加,开始于 40 年代,由于生物生物累积效应,Hg 污染较重;Al、V、Fe、Cr、Mn、Zn、As 等元素含量减少,Cu、Pb 含量变化不大,除了水动力作用影响之外,沉积物中元素自然来源变化是元素组合及含量发生变化的主要原因,但其具体物源变化还有待进一步研究。70 年代中期以来,Pb、Cu、Zn、As、Hg 等元素含量增加,为自然来源及人为污染源共同沉积,Cu、Pb、Zn 污染开始于 70 年代中期-末期,As 污染开始于 80 年代中期。太湖重金属元素来源变化及污染历史与流域人类活动强度及工业发展历史较吻合,反映了湖泊

沉积环境对区域环境的响应。

致 谢 薛滨副研究员、姚书春参加野外采样,刘兴起博士后、杨丽原博士提出宝贵意见,在此表示感谢!

参 考 文 献

- 1 Mogollon J L, Bifano C, Davies B E. Geochemistry and anthropogenic inputs of metals in a tropical lake in Venezuela. *Applied Geochemistry*, 1996, **11**: 605 - 616
- 2 陈静生,陶澍,邓宝山等. 水环境化学. 北京:高等教育出版社,1987:183 - 188
- 3 刘素美,张经. 沉积物中重金属的归一化问题——以 Al 为例. 东海海洋, 1998, **16**(3): 48 - 55
- 4 王国平,刘景双. 向海湿地元素地球化学特征与高分辨沉积记录. 地理科学, 2003, **23**(2): 208 - 212
- 5 刘英俊,曹励明,李兆麟等. 元素地球化学. 北京:科学出版社,1984:16 - 19, 62 - 64
- 6 Covelli S, Fontolan G. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*, 1997, **30**: 34 - 45
- 7 Summers J K, Wade T L, Engle V D, et al. Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the Gulf of Mexico. *Estuaries*, 1996, **19**: 581 - 594
- 8 Colizza E, Fontolan G, Brambati A. Impact of a coastal disposal site for inert wastes on the physical marine environment, Barcola - Bovedo, Trieste, Italy. *Environmental Geology*, 1996, **27**: 270 - 285
- 9 孙顺才,黄漪平主编. 太湖. 北京:海洋出版社,1993:224
- 10 Abraham J. Spatial distribution of major and trace elements in shallow reservoir sediments: an example from Lake Waco, Texas. *Environmental Geology*, 1998, **36**: 349 - 363
- 11 Li X D, Wai O W H, Li Y S, et al. Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River Estuary. *Applied Geochemistry*, 2000, **15**: 567 - 581.
- 12 Liu W X, Li X D, Shen Z G. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environmental Pollution*, 2003, **121**: 377 - 388
- 13 朱立平,陈玲,李炳元等. 西昆仑山南红山湖沉积反映的过去 150 年湖区环境变化. 中国科学, 2001, **31**(7): 601 - 607
- 14 万国江,林文祝,黄荣贵等. 红枫湖沉积物 ^{137}Cs 垂直剖面的计年特征及侵蚀示踪. 科学通报, 1990, **35**(19): 1487 - 1490
- 15 Chih-An Huh. Fluxes and budgets of anthropogenic metals in the Santa Monica and San Pedro Basins off Los Angeles - review and reassessment. *The Science of Total Environment*, 1996, 47 - 60
- 16 范成新,朱育新,吉志军等. 太湖宜溧河水系沉积物的重金属污染特征. 湖泊科学, 2002, **14**(3): 236 - 241
- 17 张于平,瞿文川. 太湖沉积物中重金属的测定及环境意义. 岩矿测试, 2001, **20**(1): 34 - 36
- 18 袁旭音,陈骏,季峻峰等. 太湖沉积物和湖岸土壤的污染元素特征及环境变化效应. 沉积学报, 2002, **20**(3): 427 - 434
- 19 张学恕. 中国长江下游经济发展史. 南京:东南大学出版社,1990:267 - 288
- 20 Evans R D, Rigler F H. Calculation of the total anthropogenic lead in sediments of a rural Ontario lake. *Environmental Science and Technology*, 1980, **14**: 216 - 218
- 21 郭瑞霞,杨建丽,刘东燕等. 煤热解过程中无机有害元素的变迁规律. 环境化学, 2002, **23**(5): 100 - 104
- 22 Li Xiangdong, Shen Zhenguo, Onyx W H Wai, et al. Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, **42**: 215 - 223

Source Analysis of Heavy Metals in Surface Sediments of Lake Taihu

LIU Enfeng^{1,2}, SHEN Ji¹, ZHU Yuxin¹, XIA Weilan¹ & ZHU Guangwei¹

(1: Nanjing Institute of Geography & Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P. R. China;

2: Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, P. R. China)

Abstract

Heavy metals of natural and anthropogenic sources are mixed in lake sediments, and it is difficult to discern. Based on linear regression analysis results and element chemical properties, Al and V are selected as the concentration normalizing elements. The natural and anthropogenic sources contributing to the elemental concentrations in core MS of Lake Taihu are analyzed in terms of element-to-Al ratio versus V-to-Al ratio. Results show that heavy metals were from natural sources before mid 1920s. The heavy metals, such as Al, Fe, Mn, V, Cr, Pb, Cu, Zn and As, were from changed natural sources, and Hg originated from human pollution partly between mid 1920s and 1970s. The heavy metals, such as Pb, Cu, Zn, Hg, As, are contaminated by human pollution since mid 1970s. The source characters of heavy metals are correspondent with the human activities and economic development in Lake Taihu drainage basin.

Keywords: Lake Taihu; heavy metals; source characters