

巢湖沉积物重金属富集特征与人为污染评价^{*}

杜臣昌^{1,2}, 刘恩峰^{1**}, 羊向东¹, 吴艳宏³, 薛 滨¹

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

(2: 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(3: 中国科学院成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041)

摘 要: 本文分析了巢湖主要入湖河流河口区表层沉积物及西部湖心区沉积岩芯中 Al、Fe、Ni、Cr、Cu、Zn、Pb、Li、V 等金属元素变化特征, 采用地球化学方法对金属元素变化的“粒度效应”进行矫正, 并以 Li、V 为参照元素对矫正结果进行检验; 参考历史沉积物, 对河口区及西部湖心区沉积物重金属人为污染特征进行分析; 结合沉积岩芯²¹⁰Pb 年代结果, 估算西部湖心区近 150a 来 Ni、Cr、Cu、Zn、Pb 等重金属元素的人为污染贡献量。结果表明, 河口表层沉积物重金属污染具有显著的空间差异, 南淝河河口重金属人为污染最重, 其中 Ni、Cr、Cu、Zn、Pb 的人为污染贡献量分别为 12.2、32.2、25.3、479.9 和 76.0 mg/kg, 分别占总含量的 35%、37%、64%、92% 和 77%; 其次是柘皋河河口, 主要重金属污染元素为 Cu、Zn 和 Pb, 人为污染贡献量达 57.6、57.0 和 19.5 mg/kg, 分别占总含量的 73%、47% 和 36%; 而派河、白石山河、杭埠河等河口表层沉积物中重金属元素人为污染程度较弱。巢湖西部湖心区主要污染元素为 Cu、Zn、Pb, 人为污染开始于 1950s, 1980 年以来其人为污染贡献量显著增加, 平均为 16.2、245.6、47.8 mg/(m²·a), 分别占各元素沉积通量的 23%、61% 和 37%; Ni 人为污染开始于 1980s 初期, 人为污染贡献量平均为 12.6 mg/(m²·a), 占其沉积通量的 13% 左右; Cr 基本未受人为污染影响。西部湖心区沉积岩芯及南淝河河口表层沉积物中重金属污染程度均表现为 Zn > Pb > Cu, 而且南淝河河口沉积物重金属污染程度显著高于西部湖心区。结合主要入湖河流径流量与河口沉积物重金属污染特征, 认为巢湖西部湖心区重金属污染主要通过南淝河输入, 来自合肥等城市的废水是主要的污染源。

关键词: 重金属; 人为污染; 来源; 沉积物; 巢湖

Characteristics of enrichment and evaluation of anthropogenic pollution of heavy metals in the sediments of Lake Chaohu

DU Chenchang^{1,2}, LIU Enfeng¹, YANG Xiangdong¹, WU Yanhong³ & XUE Bin¹

(1: *State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P. R. China*)

(2: *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China*)

(3: *Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, P. R. China*)

Abstract: Concentrations of Al, Fe, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Li and V in core sediments from the central part of western Lake Chaohu and surface sediments from the mouths of six major rivers entering the lake were determined. Anthropogenic pollution characteristics of Cr, Ni, Cu, Zn, Pb were studied by referring to the historical background levels after the geochemical normalization for the compensation of “grain size effect”. Accuracy of the geochemical normalization was evaluated referring to Li and V. The heavy metals show significant spatial differences in the concentrations and pollution levels. The sediments from Nanfei River mouth are of serious pollution for Ni, Cr, Cu, Zn and Pb. Anthropogenic proportions of the five heavy metals are up to 12.2, 32.2, 25.3, 479.9 and 76.0 mg/kg, respectively, which account for 35%, 37%, 64%, 92% and 77% of their total concentrations. It also shows

^{*} 国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2008ZX07103-003)和国家自然科学基金项目(41071320、4097221)联合资助。2011-01-05 收稿; 2011-03-15 收修改稿。杜臣昌, 男, 1987 年生, 硕士研究生; E-mail: pingfandesjie@163.com.

^{**} 通信作者; E-mail: eflu@niglas.ac.cn.

clearly pollution of Cu, Pb and Zn in the sediments of Zhegao River mouth, with anthropogenic contributions of 57.6, 57.0 and 19.5 mg/kg, accounting for 73%, 47% and 36% of their total concentrations, respectively. No obvious pollution by Cr, Ni, Cu, Pb and Zn has been observed in the mouths of Pai River, Baishishan River and Hangbu River. Cu, Zn and Pb are the typical heavy metals caused by the anthropogenic pollution in the center of western Lake Chaohu. Pollution of Cu, Zn and Pb begun in 1950s, and has reached higher levels since 1980 when the anthropogenic proportions were 16.2, 245.6 and 47.8 mg/(m² · a) on average, accounting for 23%, 61% and 37% of their total sedimentation flux, respectively. Anthropogenic pollution of Ni begun in early 1980s, which was 12.6 mg/(m² · a) on average, accounting for 13% of the total sedimentation flux. No obvious pollution could be observed for Cr in the center of western Lake Chaohu. Similar ranks of heavy metals pollution have been revealed in the sediments from Nanfei River mouth and center of western Lake Chaohu, which was Zn > Pb > Cu. More serious heavy metals pollution have been found in Nanfei River than that in the central part of western Lake Chaohu, which, we speculate, should be attributed to the input of Nanfei River which carries the urban swage of Hefei city (the largest urban centre in the region) and other cities.

Keywords: Heavy metals; anthropogenic pollution; source; sediment; Lake Chaohu

重金属元素由于其难降解性、生物累积性、食物链放大等生态环境效应^[1-2],成为湖泊等水体环境中备受关注的污染物之一.以各种途径进入水环境的重金属通过吸附、络合、螯合等方式与悬浮颗粒物结合,最终埋藏于沉积物中^[3].沉积物中重金属赋存特征蕴含了人为污染的丰富信息,但由于沉积物细颗粒成分对重金属元素具有显著的“富集”效应,进行重金属污染评价时通常需要对沉积物“粒度效应”进行矫正^[4-5].地球化学矫正方法能够较好地消除或者降低沉积物“粒度效应”对重金属含量的影响,是目前重金属人为污染定量研究的主要方法之一^[4-5],在长江中下游地区湖泊沉积物重金属污染研究中也较多的应用^[6-11].在地球化学矫正方法中 Al、Fe、Rb、Cs、Li、Ti 等可被用作参比元素^[5-14],研究中通常根据金属元素之间的相关关系,选取某一种惰性元素作为参比元素进行“粒度效应”矫正,而对矫正结果缺乏必要的检验,这必然降低了人为污染判识的准确性.

巢湖为我国第五大淡水湖泊,不仅富营养化问题严重,而且重金属污染也日益突出^[6-10].Zhang 等^[7]研究认为巢湖表层沉积物中 Fe、Mn、As、Co、Cr、Cu、Ni 等存在人为污染;Zheng 等^[8]研究认为巢湖西部湖区 Pb、Cd 存在明显的人为污染;Tang 等^[9]对巢湖 10 余条小型入湖河流表层沉积物研究表明,Cd、Pb、Zn 存在人为污染.以上研究虽然均采用参比元素进行了“粒度效应”矫正,但未对矫正效果进行检验;而且研究中采用土壤或地壳中重金属含量作为背景值,但区域土壤母质、基岩与巢湖沉积物在元素赋存特征上的差异性^[15],势必会降低重金属人为污染判识的准确性.在沉积物重金属污染历史方面,贾铁飞等^[10]认为巢湖自 1860s 起 Cu、Zn 等重金属已受到人为污染的影响,与太湖流域重金属污染历史相比早了近 100 a^[11],这与巢湖流域历史时期主要以农业为主的经济类型不太吻合.本文拟通过对巢湖西部湖区沉积岩芯及主要入湖河流河口区表层沉积物重金属含量变化的分析,应用惰性元素地球化学矫正方法对重金属含量变化的“粒度效应”进行矫正与检验,采用

历史沉积物中重金属含量作为背景值,对各主要入湖河流河口区重金属污染特征进行分析;结合²¹⁰Pb 测年结果,较为系统地巢湖西部湖区重金属人为污染历史过程及主要输入途径进行研究.

1 样品采集与分析方法

在 2007 年 4 月,使用奥地利产水上采样平台在巢湖西部湖区水深 3.2 m 处采集了长约 1.5 m 柱状岩芯(图 1).沉积岩芯以 0.5 cm 为间隔分样,对岩芯上部 0~90 cm 样品重金属含量等指标进行分析.巢湖主要依靠地表径流补给,主要入湖河流包括杭埠河、南淝河、白石山河、派河、柘皋河等,其径

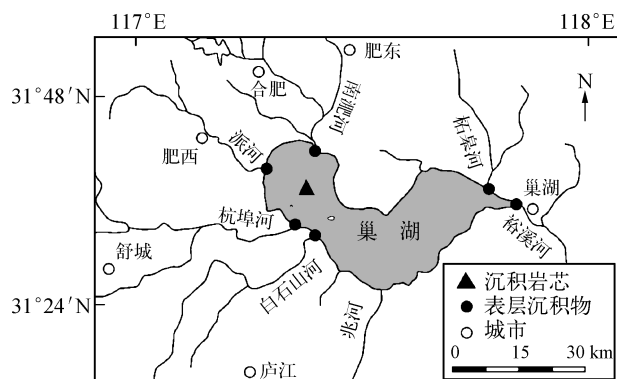


图 1 巢湖沉积岩芯及河口表层沉积物采样点位置

Fig. 1 Sampling sites for the core and surface sediments in Lake Chaohu

流量分别占到巢湖入湖水体径流补给量的 65.1%、10.9%、9.4%、4.6%、3.8%^[16],同时也可能是重金属等污染物的主要输入通道.采用改装的接杆采样器分别在上述主要入湖及出湖河流(裕溪河)河口区采集表层(0~2 cm)沉积物样品(图1).

沉积岩芯中²¹⁰Pb_{tot}、²²⁶Ra及¹³⁷Cs活度采用美国EG&G Ortec公司生产的高纯锗井型探测器(HPGe GWL-120-15)测定,根据Appleby等^[17]计算方法获得²¹⁰Pb_{ex}活度.¹³⁷Cs和²²⁶Ra标准样品由中国原子能科学研究院提供,²¹⁰Pb标准样品由英国利物浦大学做比标准,测试误差小于10%.

冷冻干燥、研磨后的沉积物样品经HCl-HNO₃-HF完全消解后,采用美国Leeman Labs Profile电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定金属元素(Al、Fe、Cr、Ni、Cu、Pb、Zn、Li、V)含量.分析过程中采用标准参考物质GSD-9进行精度比对,各元素的最大测量误差均小于5%.

沉积物样品分别经5%的HCl与5%的H₂O₂处理后,采用Mastersizer-2000型激光粒度仪进行沉积物粒度组成测定.

2 结果与讨论

2.1 沉积岩芯年代序列

巢湖沉积岩芯中¹³⁷Cs活度较低(<20 Bq/kg)^[18],与长江中下游地区其他湖泊较为一致^[19],可能与大气沉降通量较低有关^[19];沉积岩芯20.5 cm处¹³⁷Cs存在显著的1963年全球核爆试验大气沉降峰值^[18, 20].²¹⁰Pb_{ex}活度随深度增加呈指数降低^[18].巢湖沉积岩芯中¹³⁷Cs与²¹⁰Pb变化特征指示了较为稳定的沉积序列.采用复合模式(Composite model)建立沉积岩芯的年代序列^[20],年代结果见文献[18, 21].陈旭等^[21]根据平行沉积岩芯硅藻组合重建了巢湖水体总磷变化,与巢湖营养演化历史及监测结果具有很好的一致性;沉积指标变化与历史事件也具有较好的对应关系^[22],说明本次研究所得沉积物年代序列较为准确.根据²¹⁰Pb测年结果,本文主要对沉积岩芯上部0~40 cm(1850AD以来)沉积指标变化进行分析.

2.2 沉积物粒度变化

沉积岩芯粒度组成以细粉砂与粘土组分为主(<16 μm),其含量为57%~85%,而粗粉砂(16~63 μm)含量较低,为14%~43%(图2).粒度组成沿沉积剖面具有明显的三段式变化(图2):36~24 cm,沉积物粒度组成较粗,细粉砂与粘土组分含量逐渐降低,平均为65%,粗粉砂平均含量为34%;24~15 cm,细粉砂与粘土组分含量逐渐增加,而粗粉砂含量显著降低,其平均含量分别为73%和25%;岩芯上部15~0 cm,沉积物粒度组成总体较细,细粉砂与粘土组分平均含量为81%,粗粉砂平均含量为18%.整个沉积岩芯中砂(>63 μm)平均含量仅为1.5%,无明显变化规律(图2).

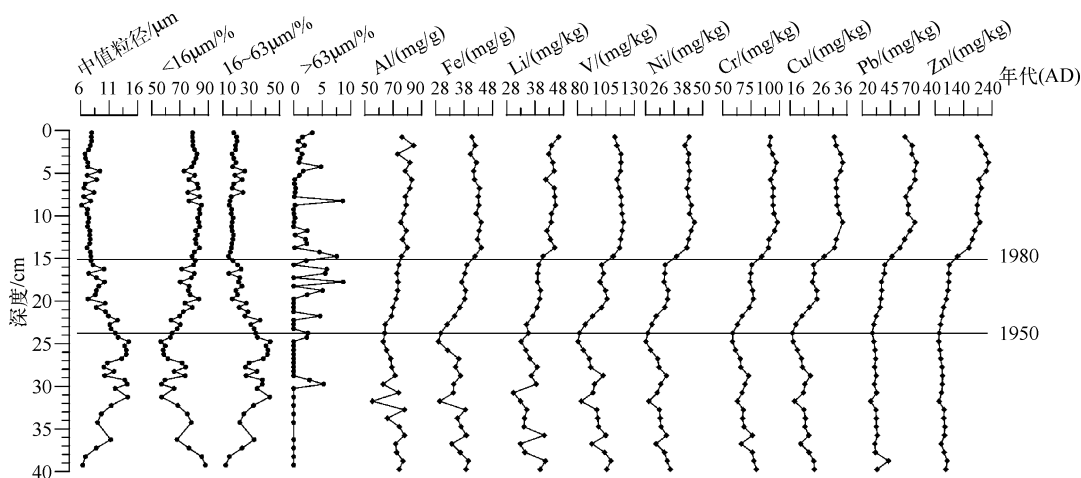


图2 巢湖西部湖区沉积岩芯粒度组成及金属元素含量变化

Fig. 2 Grain size and concentrations of the metals in core sediment from west Lake Chaohu

河口表层沉积物粒度组成与沉积岩芯相似,以细粉砂与粘土为主,其含量为35%~97%,粗粉砂含量为

3%~53%.

2.3 沉积岩芯及河口表层沉积物金属元素含量变化

沉积岩芯中金属元素 Zn、Pb 含量具有较大的变异性,最大值分别为最小值的 4.3 和 2.4 倍,变异系数分别为 0.53 和 0.32;其次是 Cu、Ni 和 Cr,变异系数为 0.23、0.19 和 0.17,而 Al、Fe、Li、V 最大值为最小值的 1.5 倍左右,变异系数为 0.09~0.12. 所有金属元素具有与细颗粒(<16 μm)含量相似的三段式变化规律(图 2),沉积岩芯 40~24 cm,金属元素含量较低,且呈逐渐降低趋势;沉积岩芯 24~15 cm,金属元素含量逐渐增加,在沉积岩芯上部(15~0 cm)达到最大值. 与其他金属元素相比,Zn、Pb、Cu 含量自下而上呈现更加显著的增加趋势.

与沉积岩芯相比,河口表层沉积物中金属元素含量具有显著的变异性(图 3),尤其是 Cu、Pb 和 Zn,其变异系数达到了 0.68、0.54 和 1.15,最大值分别为最小值的 5.5、3.5 和 9.9 倍(表 1). 南淝河河口沉积物中 Zn、Pb 含量显著高于其他河口沉积物;柘皋河河口沉积物中 Cu 的含量也相对较高,与王永华等^[23]的分析结果一致.

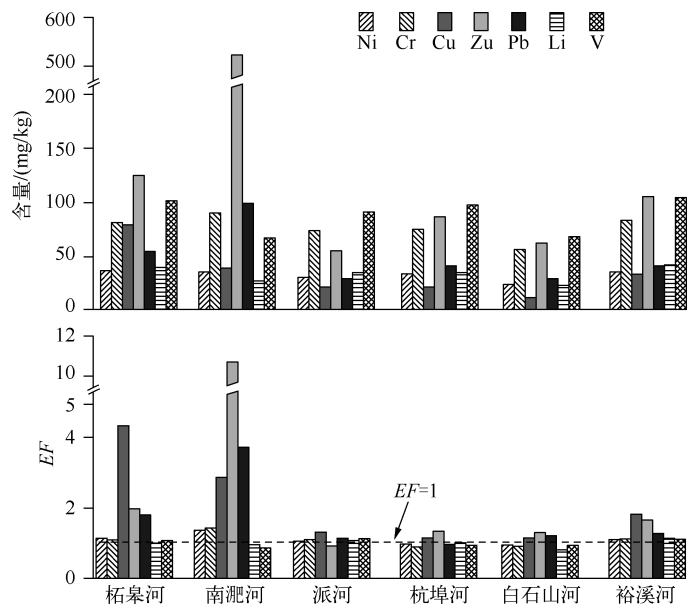


图 3 河口表层沉积物金属元素含量及富集系数(EF)

Fig. 3 Concentrations and enrichment factor of the metals in surface sediments from the river mouths

表 1 巢湖沉积岩芯、表层沉积物及背景样品中金属元素含量变化*

Tab. 1 Concentrations and statistical values of the metals in core, surface and historical sediments of Lake Chaohu

		Al	Fe	Ni	Cr	Cu	Zn	Pb	Li	V
沉积岩芯 (n=40)	含量最小值	55.48	29.08	25.25	59.13	16.78	53.00	27.57	30.45	80.81
	含量最大值	84.43	44.09	46.52	98.44	34.42	227.35	67.86	46.37	120.56
	平均含量	73.07	38.31	36.39	79.33	25.36	119.50	44.73	39.67	104.35
	变异系数	0.09	0.11	0.19	0.17	0.23	0.53	0.32	0.11	0.12
河口表层 沉积物 (n=6)	含量最小值	54.54	26.43	22.67	55.94	14.31	52.83	28.51	21.68	66.31
	含量最大值	78.33	38.85	35.29	89.83	78.82	523.37	98.79	41.89	105.14
	平均含量	66.27	33.14	31.73	76.22	34.67	157.80	48.58	33.09	88.49
	变异系数	0.13	0.16	0.15	0.15	0.68	1.15	0.54	0.23	0.19
历史沉积物背景值		48.64	21.77	20.73	51.95	11.30	40.01	20.92	24.08	65.59

* Al、Fe 含量单位为 mg/g; Ni、Cr、Cu、Zn、Pb、Li、V 含量单位为 mg/kg.

2.4 重金属元素粒度效应校正及富集系数计算

巢湖沉积物中 Al、Fe、Li、V、Ni、Cr 等金属元素均与沉积物细颗粒(<16 μm) 含量呈显著正相关,而与粗颗粒成分(>16 μm) 呈显著负相关(表 2),说明沉积物质地组成对金属元素含量具有较大影响^[4-5]. 地球化学校正与沉积物粒度筛分法是常用的重金属元素“粒度效应”校正方法,粒度筛分法选取的筛网孔径通常为 63 μm^[4],即分析 <63 μm 沉积物中金属元素含量. 这种方法显然不能消除沉积物“粒度效应”对巢湖金属元素含量的影响,而筛取与金属元素含量具有显著正相关的 <16 μm 沉积物操作上难度较大,因此本文采用地球化学方法对巢湖沉积物重金属元素的“粒度效应”进行校正.

表 2 巢湖沉积岩芯及表层沉积物中金属元素及其与粒度组成相关系数
Tab. 2 Correlation coefficients of the metals and grain size fractions in the core and surface sediments of Lake Chaohu

	Al	Fe	Ni	Cr	Cu	Pb	Zn	Li	V	<16 μm	16~63 μm
Fe	0.868 **										
Ni	0.712 **	0.898 **									
Cr	0.669 **	0.831 **	0.976 **								
Cu	0.316 *	0.490 **	0.571 **	0.624 **							
Pb	0.232	0.373 *	0.638 **	0.741 **	0.533 **						
Zn	0.412 **	0.564 **	0.792 **	0.866 **	0.654 **	0.957 **					
Li	0.706 **	0.852 **	0.823 **	0.751 **	0.407 **	0.245	0.442 **				
V	0.826 **	0.939 **	0.892 **	0.818 **	0.435 **	0.251	0.466 **	0.906 **			
<16 μm	0.610 **	0.631 **	0.603 **	0.569 **	0.296 *	0.140	0.274	0.665 **	0.713 **		
16~63 μm	-0.553 **	-0.621 **	-0.657 **	-0.668 **	-0.490 **	-0.347 *	-0.461 **	-0.620 **	-0.664 **	-0.938 **	
>63 μm	-0.296 *	-0.174	0.002	0.128	0.446 **	0.518 **	0.433 **	-0.275	-0.299 *	-0.398 **	0.056

** 代表 $P < 0.01$,极显著相关(双尾检验); * 代表 $P < 0.05$,显著相关(双尾检验).

沉积物中 Al、Fe 等常量金属元素以流域自然来源为主,其含量指示了流域物源区土壤与岩石碎屑成分供给的变化. 巢湖沉积物中 Al、Fe 与沉积物细颗粒成分具有显著的相关性,可作为参比元素对重金属元素变化的“粒度效应”进行校正^[5]. 为降低单一元素校正的误差,本文选取 Al、Fe 共同作为参比元素,目标元素 M 经地球化学校正后的富集系数(EF)计算公式为:

$$EF = ((M/Fe)_{\text{样品}}/(M/Fe)_{\text{背景}} + (M/Al)_{\text{样品}}/(M/Al)_{\text{背景}})/2 \tag{1}$$

沉积物背景值的选取对重金属富集系数计算结果具有决定性的影响. 采用地壳重金属元素平均值作为背景值对湖泊等面积较小的水体单元进行污染评价时,可能会由于流域土壤母质与地壳成分的差异而导致较大的误差^[5, 12]. 虽然未受人为污染的湖泊沉积物中重金属元素主要来自流域岩石风化物及土壤侵蚀,但同一流域内不同子流域由于基岩成分差异,土壤中重金属元素含量也会存在较大变化^[12, 15],在不清楚各子流域物源贡献量的情况下,采用流域土壤重金属元素含量作为背景值也不太妥当. 根据¹⁴C 测年结果及巢湖流域人类活动强度变化^[21],本文采用沉积岩芯 65 cm(相当于 1550 年)以下沉积物样品中金属元素含量作为参考背景(表 1),计算获得表层沉积物及沉积岩芯中金属元素的富集系数(图 3,图 4).

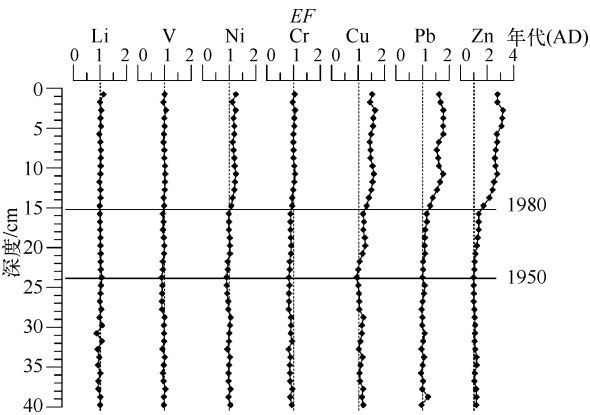


图 4 巢湖西部湖区沉积岩芯金属元素富集系数变化
Fig. 4 Enrichment factors of the metals in core sediment from west Lake Chaohu

沉积岩芯中 Li、V 富集系数变化较为稳定, 为 0.9 ~ 1.1; 1980 年之前, Ni 的富集系数为 0.9 ~ 1.1, 而 1980 年以来其富集系数为 1.1 ~ 1.3; Cr 富集系数为 0.8 ~ 1.1, 在整个沉积岩芯中较为稳定. Cu、Pb、Zn 富集系数变化较大, 1950 年之前, 其富集系数为 0.9 ~ 1.2, 1950—1980 年, Cu、Pb、Zn 的富集系数逐渐增加, 1980 年以来, 分别达到了 1.2 ~ 1.6、1.3 ~ 1.8、1.7 ~ 3.3.

表层沉积物中 Li、V 富集系数为 0.8 ~ 1.1, 与沉积岩芯中变化范围基本一致. 除南淝河之外, Cr、Ni 在其他河口沉积物中富集系数为 0.9 ~ 1.1, 而南淝河沉积物 Cr、Ni 富集系数较高, 均为 1.3. 南淝河、柘皋河、裕溪河表层沉积物 Cu、Pb、Zn 富集系数均大于 1, 其中南淝河口表层沉积物中 Cu、Pb、Zn 富集系数分别可达 2.6、3.6 和 10.0.

2.5 沉积物中重金属人为污染时空变化与来源分析

沉积物中 Li、V 等以流域自然来源为主^[14], 其富集系数变化范围可用来指示地球化学矫正的精度. 巢湖沉积岩芯及河口表层沉积物中 Li、V 富集系数为 0.8 ~ 1.1, 说明本文采用的地球化学矫正能够较好地消除沉积物质地(流域自然物源供给)变化对重金属元素含量的影响. 以往研究中通常认为重金属元素富集系数大于 1.5 反映人为污染^[9-10], 这显然低估了重金属元素的人为污染程度. 结合巢湖沉积岩芯及表层沉积物中

非人为污染元素 Li、V 富集系数变化区间, 认为富集系数大于 1.1 即表示重金属元素受到人为污染. 参考重金属富集系数与污染等级划分标准^[24], 巢湖西部湖区 1980 年以来沉积物中 Cu、Zn、Pb 达到轻-中污染级别, 南淝河河口沉积物中 Cu、Zn、Pb 达到中-重污染级别. 根据重金属元素富集系数与人为污染划分($EF > 1.1$), 计算得到各入湖河流河口表层沉积物及西部湖心区 Ni、Cr、Cu、Zn、Pb 等重金属元素的自然来源与人为污染贡献比重; 结合沉积岩芯年代结果与沉积速率变化^[20], 得到近 150 a 来巢湖西部湖心区重金属元素的沉积通量(图 5).

近 150 a 来, 巢湖西部湖区沉积物中 Ni、Cr、Cu、Zn、Pb 自然来源部分的沉积通量总体呈逐渐增加趋势, 这与流域人类活动强度的加大导致流域侵蚀作用加强有关^[18]. 1950 年之前巢湖西部湖心区 Cr、Ni、Cu、Pb、Zn 等重金属基本不存在人为污染, Cu、Pb、Zn 的人为污染开始于 1950s, 并呈快速增加趋势; 1980 年以来, 其人为污染贡献量平均为 16.2、245.6 和 47.8 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 分别占各元素沉积通量的 23%、61% 和 37%; Ni 人为污染开始于 1980s 初期, 人为污染贡献量平均为 12.6 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 占其沉积通量的 13% 左右; Cr 基本未受人为污染影响. 沉积物记录的巢湖重金属污染历史与改革开放以来巢湖流域工业经济快速发展的特点完全吻合^[25], 这与太湖重金属污染历史过程也较为一致^[11], 反映了长江中下游地区经济发展导致的重金属污染在时间上具有很强的一致性.

各主要入湖河流河口表层沉积物中, 南淝河河口沉积物重金属人为污染最为严重(图 6), 其中

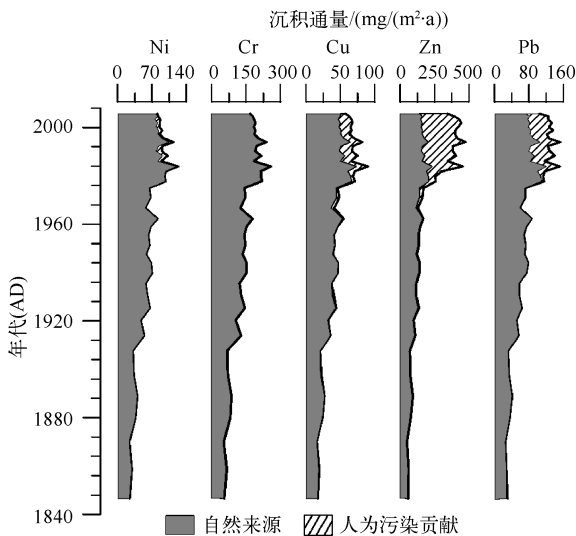


图 5 巢湖西部湖区岩芯重金属元素沉积通量变化
Fig. 5 Sedimentary fluxes of heavy metals recorded in the core sediment from west Lake Chaohu

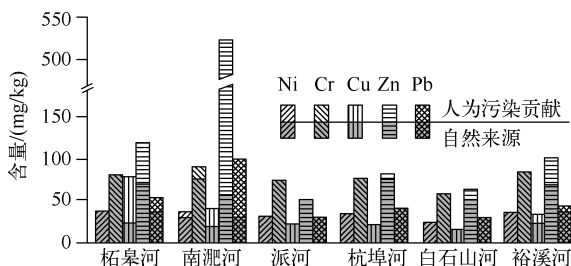


图 6 河口表层沉积物金属元素自然与人为污染贡献
Fig. 6 Concentrations of heavy metals from natural and anthropogenic sources in surface sediments from the river mouths

Cu、Zn、Pb 的人为污染贡献量达 25.3、479.9、76.0 mg/kg, Ni、Cr 的人为污染贡献量为 12.2、32.2 mg/kg, 分别占其总含量的 64%、92%、77%、35%、37%。柘皋河口沉积物主要受到 Cu、Zn、Pb 污染, 人为污染贡献量为 57.6、57.0 和 19.5 mg/kg, 分别占其总含量的 73%、47% 和 36%。裕溪河口沉积物也存在明显的 Cu、Pb、Zn 污染, 而派河、白石山河、杭埠河口表层沉积物中 Cu、Pb、Zn 等重金属元素人为污染较弱。

湖泊等水体沉积物中重金属污染来源非常广泛, 大致可分为工业来源和农业来源^[12]; 输入途径主要包括大气沉降与河流等地表径流输入^[12]。与高原湖泊相比^[26], 分布于人口密集区、工农业发达地区的湖泊重金属污染来源与输入途径较为复杂, 确定其主要污染源及输入途径是进行污染防治的关键。Tang 等对巢湖 10 余条小型入湖河流沉积物研究认为, Cd、Pb、Zn 等重金属污染主要来自农业化肥的施用^[9], Rose 等对太湖研究认为其重金属污染以大气沉降为主^[11]。巢湖主要入湖河流各子流域具有相似的土地利用类型^[27], 因此由农药与化肥等施用导致的面源型重金属污染在不同子流域土壤及河口沉积物中应具有相似的表现。同样, 重金属大气沉降也属于面源污染, 不同子流域重金属污染也应具有相似的贡献率。巢湖各主要入湖河流河口表层沉积物中除了南淝河、柘皋河与裕溪河之外, 派河、白石山河、杭埠河等基本无重金属人为污染。Zeng 等^[28]对我国土壤重金属研究认为, 由化学肥料与农药施用导致的土壤重金属污染显著低于使用工业或生活废水灌溉的土壤; 作者对巢湖烔炀河流域土壤中重金属含量分析也表明, 油菜、水稻田等农田与山区林地土壤中具有相似的重金属含量(尚未发表资料)。因此认为大气沉降及由化肥与农药等施用产生的农业面源并不是巢湖重金属的主要污染源。南淝河、柘皋河、裕溪河均流经或比邻巢湖流域主要的城镇, 其重金属污染可能与工业城市废水排放有关。对比发现南淝河与巢湖沉积岩芯重金属污染以 Zn 最为显著, 其次是 Pb 和 Cu, 而且南淝河口沉积物 Zn、Pb、Cu 污染程度显著高于巢湖西部湖心区。结合巢湖主要入湖河流空间分布、径流量与重金属污染特征, 分析认为巢湖西部湖心区重金属污染主要通过南淝河输入, 来自合肥等城市的废水是主要的污染源。

3 结论

巢湖沉积物重金属元素含量明显受到粒度组成等沉积物质地的影响, 经惰性元素校正后、采用历史沉积物作为背景值, 能够较好识别重金属人为污染。Cu、Pb、Zn 是巢湖及主要入湖河流典型重金属污染元素, 各主要入湖河流中以南淝河污染最为严重, 其次是柘皋河, 而杭埠河、白石山河、派河口沉积物重金属人为污染较弱。巢湖西部湖心区 Cu、Pb、Zn 人为污染开始于 1950s; 1980 年以来其人为污染贡献量显著增加, 平均为 16.2、245.6、47.8 mg/(m²·a), 已接近或超过其自然来源比重; Ni 人为污染输入开始于 1980 年, 人为污染平均贡献量为 12.6 mg/(m²·a), 占其沉积通量的 13% 左右; Cr 无明显的人为污染输入。巢湖西部湖区重金属人为污染主要源自南淝河, 合肥等城市的废水是主要的污染源, 而大气沉降及由农药、化肥施用导致的农业面源输入贡献不显著。

致谢: 吴敬禄研究员、张恩楼副研究员、肖霞云副研究员、潘红玺高级工程师等协助完成野外采样, 朱育新副研究员负责完成金属元素测定、夏威夷高级工程师负责完成²¹⁰Pb 和¹³⁷Cs 测定, 在此深表感谢。

4 参考文献

- [1] Armitage PD, Bowes MJ, Vincent HM. Long-term changes in macroinvertebrate communities of a heavy metal polluted stream: the River Nent (Cumbria, UK) after 28 years. *River Research and Applications*, 2007, **23**: 997-1015.
- [2] Borgmann U, Norwood WP. Toxicity and accumulation of zinc and copper in *Hyalella azteca* exposed to metal-spiked sediments. *Canadian Journal of Fisheries Aquatic Sciences*, 1997, **54**: 1046-1054.
- [3] Tessier A, Campbell PGC. Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 1987, **149**: 43-52.
- [4] Birch GF. A test of normalization methods for marine sediment, including a new post-extraction normalization (PEN) technique. *Hydrobiologia*, 2003, **492**: 5-13.
- [5] Reimann C, de Caritat P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 2005, **337**: 91-107.
- [6] 邴海建, 吴艳宏, 刘恩峰等. 长江中下游不同湖泊沉积物中重金属污染物的累积及其潜在生态风险评价. 湖泊科

- 学, 2010, **22**(5): 675-683.
- [7] Zhang M, Xu J, Xie P. Metals in surface sediments of large shallow eutrophic Lake Chaohu, China. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, **79**: 242-245.
 - [8] Zheng L, Liu G, Kang Y *et al.* Some potential hazardous trace elements contamination and their ecological risk in sediments of western Lake Chaohu, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, **166**: 379-386.
 - [9] Tang W, Shan B, Zhang H *et al.* Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Lake Chaohu Valley, East China. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**: 945-951.
 - [10] 贾铁飞, 张卫国, 俞立中. 1860s 以来巢湖沉积物金属元素富集特点及其对人类活动的指示意义. 地理研究, 2009, **28**(5): 1217-1226.
 - [11] Rose NL, Boyle JF, Du Y *et al.* Sedimentary evidence for changes in the pollution status of Taihu in the Jiangsu region of eastern China. *Journal of Paleolimnology*, 2004, **32**: 41-51.
 - [12] N'guessan YM, Probst JL, Bur T *et al.* Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments(Gascogne region, S-W France): Where do they come from? *Science of the Total Environment*, 2009, **407**: 2939-2952.
 - [13] Huerta-Diaz MA, Delgadillo-Hinojosa F, Hernández-Ayón M *et al.* Diagnosis of trace metal contamination in sediments: the example of Ensenada and El Sauzal, two harbors in Baja California, Mexico. *Marine Environmental Research*, 2008, **66**: 345-358.
 - [14] Aloupi M, Angelidis MO. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. *Environmental Pollution*, 2001, **113**: 211-219.
 - [15] 周俊, 朱江, 查世新等. 安徽省土壤微量元素状况与地质背景的关系. 南京农业大学学报, 2001, **24**(1): 59-64.
 - [16] 《巢湖志》编撰委员会. 巢湖志. 合肥: 黄山书社, 1989.
 - [17] Appleby PG, Nolan P, Gifford DW *et al.* ^{210}Pb dating by low background gamma counting. *Hydrobiologia*, 1986, **141**: 21-27.
 - [18] 刘恩峰, 薛滨, 羊向东等. 基于 ^{210}Pb 与 ^{137}Cs 分布的近代沉积物定年方法——以巢湖、太白湖为例. 海洋地质与第四纪地质, 2009, **29**(6): 89-94.
 - [19] Xiang L, Lu XX, Higgitt DL *et al.* Recent lake sedimentation in the middle and lower Yangtze basin inferred from ^{137}Cs and ^{210}Pb measurements. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2002, **21**: 77-86.
 - [20] Appleby PG. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In: Last WM, Smol JP eds. Tracking environmental change using lake sediments. Volume 1: basin analysis, coring and chronological techniques. Kluwer: Dordrecht, 2001: 171-203.
 - [21] 陈旭, 羊向东, 刘倩等. 巢湖近代沉积硅藻种群变化与富营养化过程重建. 湖泊科学, 2010, **22**(4): 607-616.
 - [22] Chen X, Yang X, Dong X *et al.* Nutrient dynamics linked to hydrological condition and anthropogenic nutrient loading in Lake Chaohu(southeast China). *Hydrobiologia*, 2011, **661**: 223-234.
 - [23] 王永华, 钱少猛, 徐南妮等. 巢湖东区底泥污染物分布特征及评价. 环境科学研究, 2004, **17**(6): 22-26.
 - [24] Sutherland RA. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 2000, **39**: 611-627.
 - [25] 屠清瑛, 顾丁锡, 尹澄清. 巢湖富营养化研究. 北京: 中国科学技术出版社, 1990.
 - [26] Yang H, Battarbee RW, Turner SD *et al.* Historical reconstruction of mercury pollution across the Tibetan Plateau using lake sediments. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(8): 2918-2924.
 - [27] 周广金, 吴连喜. 近 30 年巢湖流域土地利用变化及其驱动力研究. 东华理工大学学报: 自然科学版, 2009, **32**(2): 265-270.
 - [28] Zeng X, Li L, Mei X. Heavy metal content in Chinese vegetable plantation land soils and related source analysis. *Agricultural Sciences in China*, 2008, **7**(9): 1115-1126.