

文章编号: 1000-0550(2008) 05-0844-06

兰州市宛川河中段表层沉积物中重金属元素迁移富集特征¹

刘 艳¹ 张成君¹ 雷国良² 杨奇丽¹ 欧文佳¹ 漆 燕¹ 缙晓辉¹

(1. 兰州大学资源环境学院环境科学研究所 兰州 730000

2 兰州大学西部环境教育部重点实验室 兰州 730000)

摘 要 通过对兰州市宛川河中段双店子河段表层沉积物元素分析, 结合有机质含量和粒度测试, 运用聚类分析和相关分析的方法, 研究了重金属元素在河流表层沉积环境中的分布及迁移富集等地球化学行为与特征。结果表明 Zn 元素在研究河段有轻度污染; 相关分析表明重金属元素含量与沉积物粒度之间无显著相关性, 重金属元素主要是在固-液平衡体系中、通过多相化学反应形成沉淀。污染源分析表明, 造纸污水的排放是造成研究区域中上游河段有机质含量较高的主要原因, 大分子有机物质的存在不仅改变了此段河流沉积物粒度的变化, 且有机质对重金属元素的富集有一定减缓作用。

关键词 河流沉积物 环境地球化学 重金属 有机质 粒度

第一作者简介 刘艳 女 1983 年出生 在读硕士 环境地球化学 E-mail: y_liu06@lzu.cn

通讯作者 张成君 E-mail: cjzhang@lzu.edu.cn

中图分类号 P595 **文献标识码** A

河流沉积物是河流生态环境中各种重金属元素和有机物质的主要归宿, 同时它也是重金属元素和有机物质的一个即时“储存库”^[1-3], 它可以真实的反映重金属元素和有机物质在河流生态系统中的迁移富集等环境地球化学信息。研究表明, 有机质含量和沉积物粒度是制约金属元素分布、迁移富集的重要因素^[1, 4-8]。尽管随着粒度的减小, 金属元素富集浓度会逐渐增加^[9], 而有机质对金属元素的制约作用远大于粒度对它的影响^[10], 例如, Pb 和 Zn 的富集浓度在粒度 1 000~250 μm 和 250~64 μm 的范围内较高, 但当粒度减小时, Pb 和 Zn 的富集浓度并没有增加, 而当挥发性固体含量从 0.5% 增长到 25% 时, Pb 和 Zn 在沉积物中的平均含量却增长了四分之一^[11]; 但同时, 当沉积物中挥发性固体含量小于 10% 时, 金属元素的粘合能力就有可能受到限制^[8]。有机质对金属元素富集的制约作用是由于金属离子可与 -OH、-NH₂、-COOH 等结合生成较稳定的金属-有机物^[12], 这种金属-有机物在水介质条件发生改变时又可以分解, 将金属离子释放到水中, 但这种分解作用的释放率远小于金属-有机物的合成率^[10]。相对于沉积物而言, 这种金属-有机物对金属元素的富集有一定的减缓作用, 但远小于它对金属元素富集的促进作用。显然, 由于研究区域不同, 不同类型的

河流沉积物中重金属元素的分布、迁移富集特征也有显著的差异。本文以兰州市宛川河双店子河段为研究区域, 探讨重金属元素在河流表层沉积环境中的迁移富集规律及其影响因素。

1 研究区域概况

研究样品采集于兰州市榆中县宛川河流域双店子镇至许家台镇河段(图 1)。宛川河属黄河支流。采样河段属宛川河中游地区。宛川河主要由南部马衔山山区降水、坡面径流和地下水补给汇集而成。上游山区水量丰富; 中下游进入北部榆中盆地腹地平原地区, 降雨和地下水补给减少, 水量较小, 甚至断流, 且河水流速较慢, 水动力较弱; 宛川河下游向北汇入黄河。采样地区周围多分布农田、村庄或少量荒地, 河岸两边植被稀少, 地表多为黄土。采样河段人为活动频繁。在采样区域附近有榆中县三角城造纸厂和榆中县双店子镇北山水泥厂等企业分布。

2 样品采集和分析

2.1 样品采集

2006 年 4 月在兰州市榆中县宛川河中游双店子镇附近、以双店子镇北山水泥厂为起点、依次由南向北共采集河流表层沉积物样品 25 个, 采样点平均间

¹ 国家自然科学基金(批准号: 40773064)资助

收稿日期: 2007-11-08 收修改稿日期: 2008-02-25

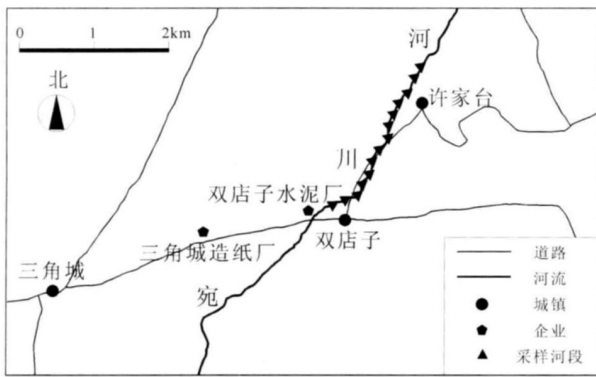


图 1 采样地点示意图

Fig. 1 Map of sampling locations

距约 50 m。

2.2 分析方法及样品预处理

元素分析采用 X 荧光光谱法。将样品在低于 50℃ 的温度条件下烘干,称取 4 g 左右样品 (> 200 目筛),用中国科学院长春光学精密仪器机械与物理研究所生产、型号为 YYJ-40 半自动压样机 (SPECTROPRESS) 压片。X 荧光测试仪器为 PW 2403 型 (荷兰产) X 射线荧光光谱仪,工作状态下仪器稳定后温度 $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$,测试操作软件为 SuperQ。

总有机碳 (TOC) 测定采用重铬酸钾氧化-外加热法^[13]。沉积物粒度用 Winner2000 型激光粒度分析仪 (中国济南产) 测定;测试分散介质为水,分散剂为六偏磷酸钠,超声时间设置为 60~120 s。测试时待 D_{50} 数据稳定后,保存瞬时值 8~10 个,最后取其平均值。

3 结果与讨论

3.1 元素含量及相关分析

样品经过 X 荧光光谱法进行元素分析后选择 9 种对环境影响较大的重金属元素进行研究 (表 1),结果表明元素平均含量从小到大依次为 $\text{As} < \text{Co} < \text{Pb} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Cr} < \text{V} < \text{Zn} < \text{Ba}$ 。

根据元素分析结果,对 9 种重金属元素的含量进行相关分析 (表 2),结果表明在 99% 的置信水平上, Pb 与 Zn 的相关系数大于 0.9, Cr 与 Ni 的相关系数大于 0.8,即 Cr 与 Ni 之间、Pb 与 Zn 之间存在显著的正相关性,这与前人的研究结果相似。Fulya Y cesoy 等在对黑海南部海底表层沉积物中重金属地球化学的研究中报道,由于陆源沉积和地球化学侵蚀的作用,造成研究区域 Cr、Ni、Pb、Zn 元素的异常,在 Cr 与

Ni 之间、Pb 与 Zn 之间存在显著的正相关性,并且怀疑汇入黑海的一条河流下游地区存在相关矿床^[5]。Yu Wenjin 等在对中国江苏王岗潮汐平原 Pb、Cu、Zn 元素富集特征的研究中指出,在 Pb、Cu、Zn 元素之间存在显著的正相关性,并且当地 Pb、Cu、Zn 元素本底也存在异常^[14]。在本次研究中,由于甘肃省内多处地区都存在金属矿藏,距兰州较近的白银市就有 Pb、Zn 矿存在,因此 Cr 与 Ni、Pb 与 Zn 之间显著相关可能也是由于研究区域附近 Cr、Ni、Pb、Zn 元素地球化学本底异常所致。

表 1 重金属元素含量

Table 1 The contents of heavy metals

元素	含量范围 / 10^{-6}	平均含量 / 10^{-6}	变异系数 /%
As	6.0~17.6	10.9	32.1
Co	6.9~22.7	14.4	31.9
Pb	12.9~64.1	26.6	48.5
Ni	11.2~65.6	30.7	36.2
Cu	13.2~62.8	35.0	34.6
Cr	59.4~200.6	89.1	29.6
V	56.5~118.2	93.8	17.4
Zn	62.9~480.5	141.0	80.2
Ba	147.8~552.6	450.0	18.9

表 2 重金属元素相关系数

Table 2 Correlation coefficients of heavy metals

	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
As	0.635	0.875	0.226	0.717	0.634	-0.010	0.879	-0.100
Ba		0.776	0.031	0.407	0.416	-0.160	0.783	-0.230
Co			0.224	0.478	0.610	-0.310	0.899	-0.370
Cr				0.329	0.802	0.192	0.301	0.177
Cu					0.517	0.639	0.711	0.566
Ni						0.032	0.600	-0.070
Pb							0.038	0.980
V								-0.020

3.2 有机质对沉积物粒度的影响

有机质是反映土壤和沉积物营养程度的重要指标^[15],是影响河流生态环境的重要因素之一。图 2a 为样品有机质含量分布图,可以看出有机质含量在采样区域的中上段有两个较高点,分别是 8 号样品和 12 号样品。粒度分析在沉积物研究中应用广泛^[16]。样品粒度测试结果 (图 2b) 表明中值粒径除 8 号样品和 12 号样品大于 $1.5 \mu\text{m}$,其它样品都在 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 之间。鹿化煜等和王德杰等的研究表明,将沉积物样品用 H_2O_2 处理后去除有机质,可使沉积物粒度减小^[17,18],说明沉积物中有机质的存在对沉积

物粒度的变化有显著影响。

通常情况下,沉积物粒度越小比表面积越大,其对有机质的吸附能力也越强。图 2a、b 的结果表明,8 号样品和 12 号样品的粒度显著增大,同时其有机质含量也随之有显著增加,这与通常情况正好相反。对沉积物二氧化硅含量变化趋势(图 2c)的分析结果表明,8 号样品和 12 号样品中二氧化硅含量较其它样品显著减少。通常颗粒物中二氧化硅的含量越高,说明该颗粒物中所含砂粒的比例越大,所含粘土的比例越小,粒径也越大。因此,8 号样品和 12 号样品的粒度显著增大显然不是受颗粒物的影响所致,而可能与有机质的影响有关。在采样区域中上段有三角城造纸厂地下排污管注入造纸废水,导致此河段中大分子有机物显著增多,这些大分子有机物改变了沉积物的粒度;并且采样区中段河道弯曲,河水流速较慢,也有利于大分子有机物的沉降。大分子物质的存在反映了此段河流属于还原性介质。

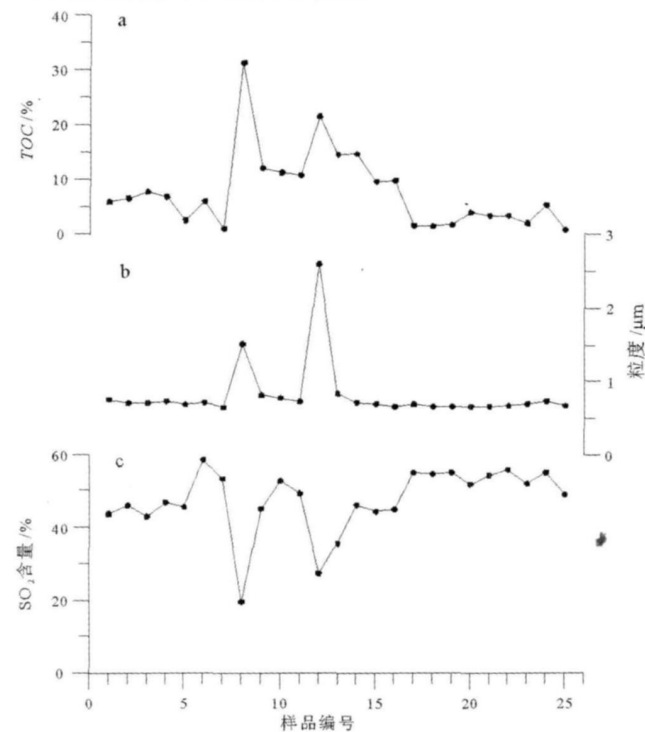


图 2 TOC、粒度和 SiO_2 含量变化趋势

Fig 2 Change trends of TOC, particle size and SiO_2 contents

3.3 金属元素的富集规律

地质累积指数是用来评价沉积物中重金属污染的常用指标^[19],其计算方法如下^[20]:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 B_n)$$

式中: C_n 为被测样品中重金属元素平均含量, B_n 为所测元素的地球化学平均背景值,系数 1.5 为校正系数。地质累积指数可分为 7 个级别,1~7 级表示污染程度由无到极强,不同的级别也代表着不同的重金属污染程度:1 级表示未污染 ($I_{geo} < 0$); 2 级表示轻度污染 ($0 < I_{geo} \leq 1$); 3 级表示偏中度污染 ($1 < I_{geo} \leq 2$); 4 级表示中度污染 ($2 < I_{geo} \leq 3$); 5 级表示偏重度污染 ($3 < I_{geo} \leq 4$); 6 级表示重度污染 ($4 < I_{geo} \leq 5$); 7 级表示严重污染 ($I_{geo} > 5$)。由于兰州市地处黄土高原区,故本文采用兰州市黄土地球化学平均背景值^[21]为标准,计算地质累积指数并对污染程度分级(表 3),结果表明除 Zn 元素有轻度污染外,其他元素均未受污染。

表 3 重金属元素的地质累积指数及其分级

Table 3 The I_{geo} and rank of heavy metals

元素	地球化学平均背景值 / 10^{-6}	实测平均含量 / 10^{-6}	I_{geo}	污染程度
As	12.5	10.9	-0.8	未污染
Co	11.8	14.4	-0.3	未污染
Pb	19.5	26.6	-0.1	未污染
Ni	33.8	30.7	-0.7	未污染
Cu	29.5	35.0	-0.3	未污染
Cr	75.0	89.1	-0.3	未污染
V	68.2	93.8	-0.1	未污染
Zn	70.9	141.0	0.4	轻度污染
Ba	556.0	450.0	-0.9	未污染

将每个样品中各种重金属元素含量相加得到重金属含量,其与 TOC 含量的相关性分析(图 3 左)表明,二者之间相关性较差。选择 As、Pb 元素,分析其与 TOC 的相关性(图 4),结果也无显著相关。但从整体看,重金属含量的分布有微弱下降的趋势,说明有机质对重金属元素富集的影响有限,但其对重金属元素的富集有一定的减缓作用。对重金属含量与粒度的相关性分析(图 3 右)表明除少数样品外粒度随重金属含量的变化很小,即重金属含量与粒度也无显著相关性,选择其中的 As、Pb 元素,分析它们与粒度之间的相关性(图 4),结果同上。由于颗粒物对重金属元素的吸附与颗粒物粒度密切相关,因此采样河段重金属被颗粒物吸附的可能性较小。重金属元素可能主要是在固-液平衡体系中、通过多相化学反应形成沉淀。在这个平衡体系中,还原性介质有利于平衡体系向沉淀作用发生的方向进行。

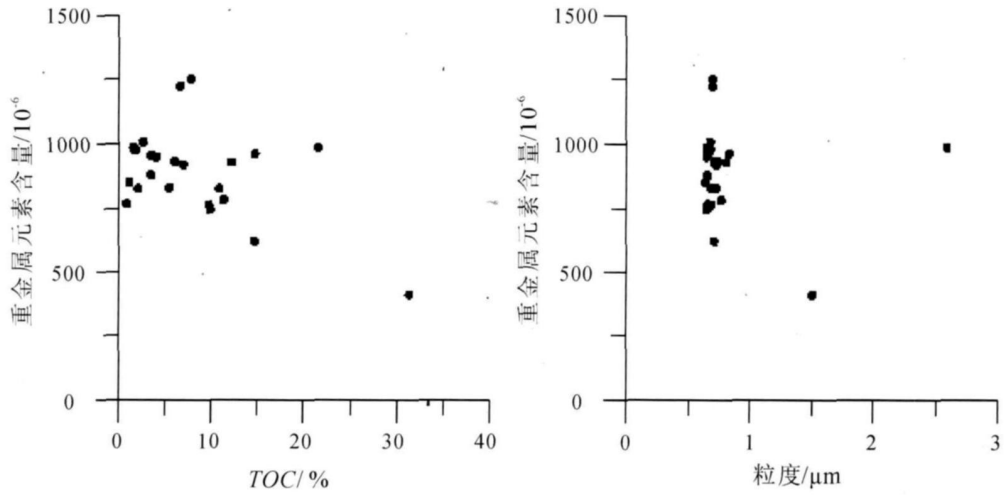


图 3 重金属含量与 TOC、粒度的相关性

Fig.3 Correlation of heavy metal contents and TOC or particle size

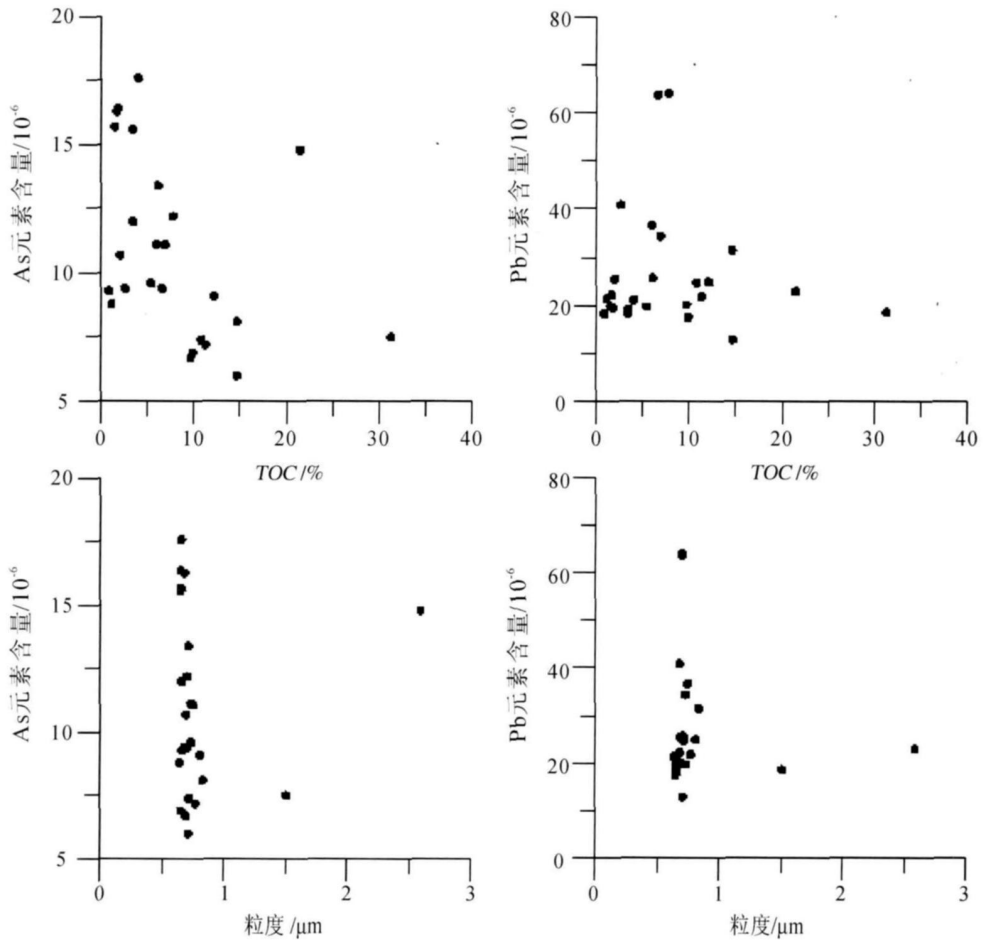


图 4 Pb、As 元素与有机质、粒度相关性

Fig.4 Correlation of Pb,As and TOC or particle size

4 结论

与 Zn 之间存在显著的正相关性,其原因可能是研究区域附近金属元素地球化学本底异常所致;

(1) 元素相关分析结果表明 Cr 与 Ni 之间、Pb (2) 采样区域造纸污水的排入致使中上段有机

质含量增高,粒度和二氧化硅含量分析结果表明,有机质含量越高粒度越大,二氧化硅含量越小,说明造纸污水中的大分子有机物输入河流,改变了沉积物的粒度。

(3) 在研究区域除 Zn 元素有轻度污染外,其他元素均未受污染。有机质在一定程度上减弱了重金属元素在河流沉积物中的富集。重金属被颗粒物吸附的可能性较小,重金属元素可能主要是在固-液平衡体系中、通过多相化学反应形成沉淀。

参考文献 (References)

- Kuon ing Huang, Saulwood Lin. Consequences and implication of heavy metal spatial variations in sediments of the Keelung River drainage basin Taiwan [J]. *Chemosphere* 2003, 53 (9): 1113-1121
- 蔡清海,杜琦,钱小明. 福建三沙湾海洋沉积物中重金属和微量元素的研究 [J]. *沉积学报*, 2007, 25 (3): 456-460 [Cai Qinghai, Du Qi, Qian Xiaoming. Study on heavy metals and microelement in marine surface sediment from Sansha Bay of Fujian [J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 2007, 25 (3): 456-460]
- 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 [J]. *地理科学*, 2003, 23 (2): 208-212 [Wang Guoping, Liu Jingshuang. Characteristics of element geochemistry and high-resolution sedimentation records in Xianghai Wetlands [J]. *Scientia Geographica Sinica* 2003, 23 (2): 208-212]
- Schulze D, Krüger A, Kupsch H, *et al*. Enrichment and distribution of elements in flood-plain soils of the bitterfield industrial area-studied by neutron activation analysis [J]. *Science of The Total Environment* 1997, 206 (2): 227-248
- Fulya Y cesoy, Mustafa Ergin. Heavy-metal geochemistry of surface sediments from the southern Black Sea shelf and upper slope [J]. *Chemical Geology*, 1992, 99 (4): 265-287
- Subramanian V, Mohanachandran G. Heavy metals distribution and enrichment in the sediments of southern east coast of India [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1990, 21 (7): 324-330
- Kuipers A, Denegård B, Albinsson Y, *et al*. Sediment transport pathways in the Skagerrak and Kattegat as indicated by sediment Chernobyl radioactivity and heavy metal concentrations [J]. *Marine Geology*, 1993, 111 (3): 231-244
- Jennifer M. Bubh, Thomasine Rudd, John N. Lester. Distribution of heavy metals in the River Yare and its associated broads II. Copper and cadmium [J]. *The Science of The Total Environment* 1991, 102 (2): 169-188
- Kents Murray, Douglascauvel Marklybeer, *et al*. Particle Size and Chemical Control of Heavy Metals in Bed Sediment from the Rouge River [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33 (7): 987-992
- Chen Chiwen, Kao Chihing, Chen Chihfeng, *et al*. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor Taiwan [J]. *Chemosphere* 2007, 66 (8): 1431-1440
- Jennifer M. Bubh, Thomasine Rudd, John N. Lester. Distribution of heavy metals in the river yare and its associated broads III. Lead and zinc [J]. *The Science of The Total Environment* 1991, 102 (2): 189-208
- Rifaldi R, Levi-Minzi R, Saviozzi A, *et al*. Sorption and release of cadmium by some sewage sludge [J]. *Journal of Environment Quality*, 1983, 12 (2): 253-256
- 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996, 166-167 [Liu Guangsong. *Soil Physical and Chemical Analysis & Description of Soil Profiles* [S]. Beijing: Standards Press of China, 1996, 166-167]
- Yu Wenjin, Zou Xinqing, Zhu Dakui. Accumulation characteristics of heavy metal Pb, Cu, Zn in W anggang tidal flat based on Renyi theory [J]. *Acta Ecologica Sinica* 2007, 27 (8): 3162-3171.
- 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 [J]. *沉积学报*, 2002, 20 (3): 427-434 [Yuan Xuyin, Chen Jun, Ji Junfeng, *et al*. Characteristics and environmental changes of pollution elements in Taihu sediments and soils near the Lake [J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 2002, 20 (3): 427-434]
- 李桂海,曹志敏,蓝东兆,等. 厦门海域现代沉积环境与重金属环境地球化学特征 [J]. *沉积学报*, 2006, 24 (6): 870-876 [Li Guhai, Cao Zhimin, Lan Dongzhao, *et al*. Environmental geochemistry characteristics of heavy metals and depositional environment in Xiamen Seas [J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 2006, 24 (6): 870-876]
- 鹿化煜,安芷生. 前处理方法对黄土沉积物粒度测量影响的实验研究 [J]. *科学通报*, 1997, 42 (23): 2535-2538 [Lu Huayu, An Zhisheng. Study of the influence of different pretreatments on size analysis of loess sediments [J]. *Chinese Science Bulletin* 1997, 42 (23): 2535-2538]
- 王德杰,范代读,李从先. 不同预处理对沉积物粒度分析结果的影响 [J]. *同济大学学报*, 2003, 31 (3): 314-318 [Wang Dejie, Fan Daidu, Li Congxian. Influence of different pretreatments on size analysis and its implication [J]. *Journal of Tongji University*, 2003, 31 (3): 314-318]
- 晁雷,周启星,崔爽,等. 堆肥对土壤重金属垂直分布的影响与污染评价 [J]. *应用生态学报*, 2007, 18 (6): 1346-1350 [Chao Lei, Zhou Qixing, Cui Shuang, *et al*. Profile distribution and pollution assessment of heavy metals in soils under livestock feces composts [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18 (6): 1346-1350]
- 简敏菲,游海,倪才英. 鄱阳湖饶河段重金属污染水平与迁移特性 [J]. *湖泊科学*, 2006, 18 (2): 127-133 [Jian Minfei, You Hai, Ni Caiying. Characteristics of heavy metals contaminant status and migration in Raohe River of Lake Poyang [J]. *Journal of Sciences* 2006, 18 (2): 127-133]
- 陈发虎,张维信,等. 甘青地区的黄土地层学与第四纪冰川问题 [M]. 北京: 科学出版社, 1993: 69-70 [Chen Fahu, Zhang Weixin, *et al*. *Loess Stratigraphy and Glaciation Problems of Late Pleistocene in Ganqing area* [M]. Beijing: Science Press, 1993: 69-70]

Migration and Enrichment Characteristics of Heavy Metals in Surface Sediments of the Mid-reach of Wanchuan River in Lanzhou City

LIU Yan¹ ZHANG Cheng-jun¹ LEI Guo-liang² YANG Qi-li¹
OU Wen-jia¹ QI Yan¹ GOU Xiao-hu¹

(1 College of Earth and Environmental Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000

2 Key Laboratory of Western China's Environmental System (Ministry of Education), Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract Element analysis combining with *TOC* and particle size test, cluster analysis and correlation analysis were applied to the study of surface sediments samples, which were collected from the mid-reach of Wanchuan River near the Shuangdianzi Town of Lanzhou City, in order to reveal the geochemistry characteristics of heavy metals such as distribution, removal and enrichment, in surface depositional environment. According to this result, only element Zn was in low-grade infectant. Correlation analysis indicated that there were no relation between heavy metal and particle size. Heavy metals transferred into sediments mainly from solid-liquid system by multiphase chemical reaction. As a result of the input of papermaking wastewater, the contents of *TOC* in mid-upside of sampling river were higher. And due to the big molecule of organic matter, particle size in mid-upside of sampling river became bigger. *TOC* could weaken the enrichment of heavy metals.

Key words river sediments, environmental geochemistry, heavy metals, *TOC*, particle size