

密云水库沉积物中金属元素形态分析研究^{*}

刘晓端^{①**} 徐清^① 葛晓立^① 刘浏^② 武佃卫^③

(①国家地质实验测试中心, 北京 100037; ②北京市疾病预防控制中心, 北京 100020; ③北京市水文总站, 北京 100039)

摘要 研究了北京密云水库沉积物中 As, Hg, Cd, Pb 和 Zn 的化学形态、分布及其来源。连续提取结果显示, 砷、铅、锌以残留态为主, 汞以硫化物结合态为主, 镉以碳酸盐结合态和残留态为主。沉积物中元素总量及各形态的含量在垂向剖面上, 大部分都随着深度的减小而增加, 表明水库近年来上游水系带入库区的重金属元素的量呈逐年增加的趋势。沉积物中代表地球化学背景, 与土壤侵蚀密切相关的元素残留态、硫化物结合态、碳酸盐结合态之和占元素总量的 60.03%~85.60%, 经主因子分析得出水库沉积物主要来自上游水土流失和土壤侵蚀。其次为上游点源污染和生活污染。此外, 发生于沉积物-水界面的生物活动也是导致元素有机结合态、铁锰氧化物结合态含量增高的主要原因。水库水环境的改变可使重金属的可迁移性增加, 从而导致沉积物孔隙水中重金属浓度增加, 对水库水质造成威胁。

关键词 密云水库 沉积物 形态 主因子分析

密云水库位于 N 40° 23', E 116° 50', 1958 年 9 月动工兴建, 1959 年汛期拦洪, 1960 年基本建成。自 1997 年官厅水库因严重富营养化失去饮用水供水功能后, 密云水库就成为北京唯一的地表水水源地。因此, 密云水库是北京“生命水”, 它直接关系到首都社会、经济的可持续发展。

密云水库流域上游地形西北高, 东南低, 属侵蚀构造地貌类型。土壤侵蚀严重, 水库来沙量受汛期暴雨降水的影响而出现集中的现象, 据有关部门估计年平均输沙量为 270 万 m³。自建库至今, 两入库站监测泥沙累积入库 1.26 亿 t。库区内, 除白河、潮河主河

道以外, 沉积物厚度在 0.4~0.6 m 之间, 平均约为 0.5 m 左右。主要入库河流为白河、潮河, 以及季节性河流清水河、白马关河、对家河。根据多年调查, 水库流域内不存在自然污染源, 污染源主要是人为污染, 包括农业、工业、生活污染。流域内分布有酿造、制药、造纸、中小规模的采矿业, 工业及生活污水大都不经处理直接排入地表水体。

水库沉积物是水库重金属和营养物质的重要积蓄库。水库流域上游和库区周边环境中的重金属和营养物质通过入库河流输入, 降雨及其对水库周边库滨带的淋滤作用使大量重金属带入水库, 其中大

2005-03-09 收稿, 2005-09-28 收修改稿

* 国家重点基础研究发展规划项目(编号: G1999045705)资助

** E-mail: liuxiaoduan@sina.com

部分沉积于库底,成为水库沉积物的组成部分.一般来说,水库沉积物处于相对稳定的状态,但是当水库系统的物理化学条件发生变化时,沉积物中重金属和营养物质就有可能发生改变,使得积累于沉积物中的污染物大量回馈水体,形成水库污染的“内源”^[1].

在 2001 年~2003 年间,我们分别在丰水期和枯水期采集了密云水库 8 个样点的沉积物样品,用以研究水库沉积物中重金属元素的分布特点、沉积特性和来源.

1 工作方法

1.1 研究区域

水库库区共布设 8 个采样点(见图 1),其中 1#, Y2#和 3#点位于白河流域; 8#, 7#和 6#点位于潮河流域; 4#和 5#点分别位于库西和库东.选择 1#点(白河入口处), 3#点(白河坝前), 8#点(潮河入口处)和 6#点(潮河坝前)的沉积物柱状样品,分别测定 As, Hg, Cd, Pb 和 Zn 的总量、水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、有机结合态、铁锰氧化物结合态和硫化物结合态,用差减法得到残留态含量.

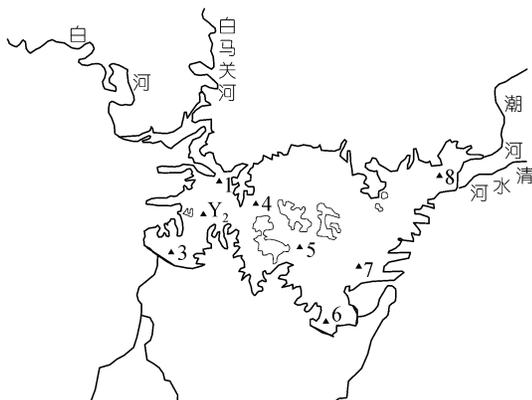


图 1 密云水库采样点分布图

1.2 沉积物的采集

于 2001 年枯水期(5 月份)和丰水期(9 月份)由国家科学钻探重点实验室采用重力柱状采样法,完成了 8 个采样点沉积物剖面的采集.样品采集后钻杆顶端用胶带封好,即刻竖直置于冰箱中冷冻 12 h,取出以

3 cm 为一单元切分、编号,置于容器内,经室温风干、粉碎、过 200 目筛,进行分析测定.

1.3 孔隙水的采集

将冷冻保存的,以 3 cm 为一单元的沉积物柱状样品在实验室解冻,用高速冷冻离心机离心(4℃, 6000 r/min, 15 min),提取沉积物孔隙水.

1.4 分析方法

重金属形态分析方法以 Tessier^[2]提出的连续提取法为基础,由中国地质科学院物化探所完成,根据其连续提取实验步骤定义为地球化学相态,主要提取顺序如下:(i) 水溶态(5.000 g 样品, 50.0 ml H₂O, 震荡 2 h);(ii) 离子交换态(50.0 ml 0.1 mol/l NH₄Ac, 震荡 2 h);(iii) 碳酸盐结合态(50.0 ml 1mol/l HAc, 震荡 2 h);(iv) 有机结合态(50.0 ml 0.1 mol/l Na₄P₂O₇ · 10 H₂O, 震荡 2 h);(v) 铁锰氧化物结合态(50.0 ml 0.25 mol/l NH₂OH · HCl-0.25 mol/l HCl, 震荡 2 h);(vi) 硫化物结合态(加入 2.5 g KClO₃ 和 25 ml HCl, 25 ml H₂O, 离心);(vii) 残留态(总量-(i)-(vi)形态之和);(viii) 重金属总量(HClO₄+HNO₃消解).

各步提取后的溶液经硝化后,As 和 Hg 用原子荧光光谱法(AFS)测定,Cd, Pb 和 Zn 用等离子体质谱法(ICP-MS)测定.由于国内没有形态分析的标准物质,为保证分析质量,使用内部管理样品和重复样作为监控样,参照地球化学勘查样品分析方法规范,按照(相对标准偏差±40%)的标准计算合格率,测定合格率为 88%~100%.

2 结果和讨论

重金属是具有潜在危害的重要污染物.与其它污染物不同,重金属的污染威胁在于它不能被微生物分解,相反,生物体可以富集重金属,并且把某些重金属转化为毒性更大的金属-有机化合物.因此,重金属的环境污染问题受到人们的极大关注^[2].

环境中颗粒态重金属的存在形态分为:水溶态:溶于水,最易随地表径流迁移,最易被生物体吸收;离子交换态:交换吸附在粘土矿物、氢氧化铁、氢氧化锰或腐殖质等成份上,对环境变化最敏感,也是最易被生物吸收的;碳酸盐结合态:在醋酸中溶解,环

境变化(特别是 pH 变化)时较易重新释放进入水体的重金属碳酸盐;铁锰氧化物结合态:与水合氧化铁、氧化锰结合,环境变化时会部分释放,对生物有潜在有效性;有机结合态:与腐殖酸络合的重金属,它们的络合能力受pH和Eh的影响,重金属腐殖酸络合物的形成抑制了它们以碳酸盐、硫化物和氢氧化物形式沉淀,加速了重金属的迁移;硫化物结合态:以不同形式进入或包裹在有机质颗粒上,同有机质发生螯合或生成硫化物,不易被生物吸收利用的较稳定的有机硫化物;残留态:主要来源于天然矿物,稳定存在于石英和粘土矿物等结晶矿物晶格里,对生物无效.

Xiangdong Li^[4,5]等在我国珠江口系统地研究了重金属元素的化学形态及其空间分布,元素不同形态之间的相关性,分析了重金属污染的来源.Chen^[6]等采集了我国东部 12 条河流的沉积物样品,分析了 Cu, Zn, Pb和Cd的全量和形态,认为沉积物中元素的形态变化可以确定风化侵蚀的程度和估算来自人为污染的水平.庄峙厦等^[7]研究了香港维多利亚港沉积物中Cu, Pb, Cd在各地球化学相中的分布特征,提出离污染源愈近,元素的有机-硫化物结合态含量愈高,元素形态的分配与沉积物中的有机质含量有关.

杨守业等^[8]用因子分析、聚类分析和相关回归分析对长江,黄河沉积物中的常量元素和微量元素作了研究,探讨了表生地球化学环境中不同元素的行为和迁移转化规律.

本文根据密云水库白河流域(1#和 3#点)和潮河流域(8#和 6#点)重金属形态的变化,以及 1#点和 3#点沉积物的剖面特征,研究重金属在沉积物中的存在形式,富集状况和通过一系列物理化学作用而发生的迁移与转化过程.用主因子分析法研究判断了污染物的来源.

2.1 连续提取结果讨论

2.1.1 沉积物中元素形态的分配比例

表 1 列出的是 1#点(白河入口), 3#点(白河坝前), 8#点(潮河入口)和 6#点(潮河坝前)4 个采样点砷、汞、镉、铅和锌五种元素各连续提取态的平均分配比例.从表 1 可以看出, 4 个采样点砷的各形态所占的比例大小顺序相同.汞、镉和铅的各形态分配比例排序 1#点和 6#点相同, 3#点和 8#点相同.锌的各形态分配比例, 3#点和 1#点相比, 仅仅是水溶态的比例略有上升, 其它各形态在排序上没有变化. 8#点和 6#点与 3#点相同.

表 1 各采样点元素形态平均分配比例/%

元素	采样点位	n	水溶态	离子交换态	碳酸盐结合态	有机结合态	铁锰氧化物结合态	硫化物结合态	残留态
As	1#	52	0.66	0.18	1.08	22.67	8.7	17.8	48.95
	3#	51	0.97	0.24	1.28	24.9	7.54	15.66	49.23
	8#	40	0.84	0.18	0.96	23.08	7.1	16.02	51.88
	6#	50	0.26	0.15	0.9	23.93	5.56	12.06	57.32
Hg	1#	52	0.8	0.35	0.41	16.34	0.85	53.44	27.82
	3#	51	1.1	0.33	0.45	20.05	0.81	50.32	26.95
	8#	40	1	0.28	0.29	14.55	0.74	59.29	23.86
	6#	50	0.31	0.2	0.21	13.35	0.55	44.63	40.76
Cd	1#	52	1.12	9.65	27.6	12.65	11.06	10.05	27.86
	3#	51	1.6	9.76	31.93	12.07	10.68	10.24	23.72
	8#	40	1.52	9.83	26.71	15.85	12.5	11.32	22.27
	6#	50	1.69	5.18	23.78	12.07	8.93	11.65	36.71
Pb	1#	52	1.63	1.15	5.6	15.38	16.49	21.03	38.67
	3#	51	2.01	1.08	7.96	16.81	16.08	21.53	34.53
	8#	40	1.96	1.24	6.62	19.21	17.57	22.27	31.14
	6#	50	1.61	1.66	5.72	15.7	16.6	24.91	33.81
Zn	1#	52	2.02	2.1	5.27	12.62	11.11	30.71	36.16
	3#	51	2.81	2.09	5.93	14.74	10.83	31.3	32.29
	8#	40	2.32	2.05	3.34	16.34	10.85	29.95	35.15
	6#	50	1.28	1.26	2.76	10.8	8.67	34.11	41.12

从表 1 可以看出, 除了 1#点和 3#点砷的残留态所占的比例基本相当以外, 其它元素的残留态均为 1#点大于 3#点, 6#点大于 8#点. 元素的残留态代表了地球化学背景的原生状况, 与人为活动, 水体环境条件的改变和生物作用无关^[9]. 1#点位于白河入库口, 上游以海拔 1000~2290 m 的中山为主, 属侵蚀构造地貌类型. 该样点及周边区域水深 25 m 左右, 水流平缓, 由白河带入库区的物质主要是由上游流域土壤侵蚀和水土流失带来的泥沙, 进入库区后迅速在 1#点附近沉积, 造成 1#点各元素的残留态比 3#点高.

潮河流域的地理环境与白河不同, 潮河上游多为低山、丘陵、平原和河滩地, 位于潮河入库口的 8#点附近地势开阔、平坦, 处于风口, 水深不到 10m, 河流携带的泥沙在入库口处于被扰动的状态, 导致库区潮河流域的水常年比较浑浊, 也使入库泥沙在 8#点附近不易沉积, 大部分被带到 6#点, 造成 6#点的元素残留态含量比较高.

从表 1 可以看出, 由 1#点到 3#点镉的碳酸盐结合态增加的比例和残留态减少的比例都比较大, 有机结合态和铁锰氧化物结合态的比例略有增加, 硫化物结合态的比例略有减少. 沉积物中碳酸盐结合态镉比例的增大, 会导致镉的溶解度增加, 如果环境因子(特别是 pH)发生改变, 镉向孔隙水释放的能力将增强.

2.1.2 元素有机结合态的沉积特性

沉积物中元素的有机结合态浓度与沉积物中的生物活性、有机质含量、上游工业和生活污水的排放密切相关^[10-11]. 表 1 的分析结果表明, 3#点和 1#点相比, 除了镉以外, 砷、汞、铅和锌的有机结合态所占的比例都是 3#点高. 说明 3#点附近近年来的生物活动较以往频繁, 由浮游生物降解而生成的腐殖质的含量增加, 水体中的重金属与腐殖酸有较强的络合能力, 金属腐殖酸络合物的形成可阻止金属作为氢氧化物和硫化物的沉淀, 从而加速了重金属的迁移^[12].

表 1 的分析结果还表明, 6#点和 8#点相比, 除了砷以外, 汞、镉、铅和锌的有机结合态所占的比例都是 8#点高. 这是由于潮河入库口为大面积的河滩地, 当地居民在枯水年水位下降时, 在河滩地种植庄稼,

水位上升时这些作物便在库底腐烂、沉积、降解, 使沉积物中的腐殖酸的浓度增加, 加速了金属有机结合态的形成. 同时, 这种还原性较强的沉积环境也使 8#点几种元素的铁锰氧化物结合态所占的比例比较高.

2.1.3 沉积物元素形态的垂向剖面特征

密云水库沉积物中元素的垂向剖面分析表明, 重金属元素的总量自下而上都呈逐年上升的趋势, 库区的重金属污染在逐年加剧. 在此, 仅举几个例子来说明元素形态垂向剖面的特征和污染物的来源.

从图 2 可以看出, 1#点砷的残留态在距沉积物—水界面约 66 cm 以上呈现较明显的逐年上升趋势, 它的主要来源是白河上游小型金矿的开采. 密云水库白河上游流域的小型金矿开采始于 1985 前后, 砷是金的伴生元素, 金矿的开采必定使本来处于稳定状态下的砷被激活, 并通过水系携带进入库区造成污染. 在 42 cm 附近残留态砷的峰值可以认为是金矿开采过程中一个历史事件的记录, 大约发生在九十年代初期, 金矿开采处于顶峰阶段, 带入库区的污染物也随之增加.

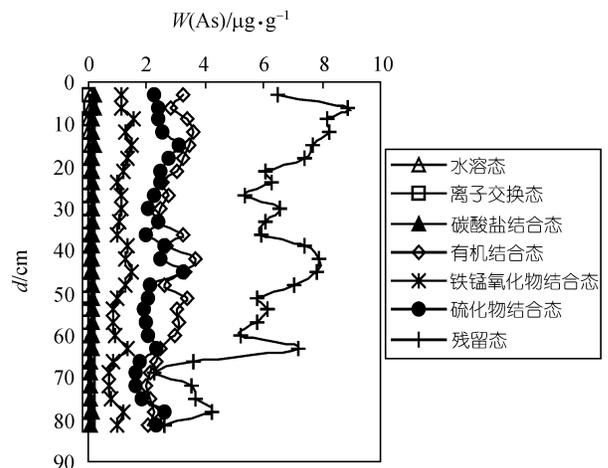


图 2 1#点砷形态剖面图

从图 3 可以看出, 3#点有机结合态砷的含量比较高, 自下而上总体呈上升趋势. 上个世纪 80~90 年代, 近 10 年间, 3#点附近曾经搞过网箱养鱼, 后来发现网箱养鱼不但加速了水体的富营养化进程, 而且会造成污染, 就取缔了. 然而由于鱼的排泄物和投放的饵

料使得网箱及周边地区的水环境受到了污染,其影响无法随网箱养鱼的取缔而消除,从而造成 3#点沉积物中的总有机质含量明显高于其它点位(表 2),增强了金属与有机质的络合能力,导致沉积物中金属有机结合态含量增高。

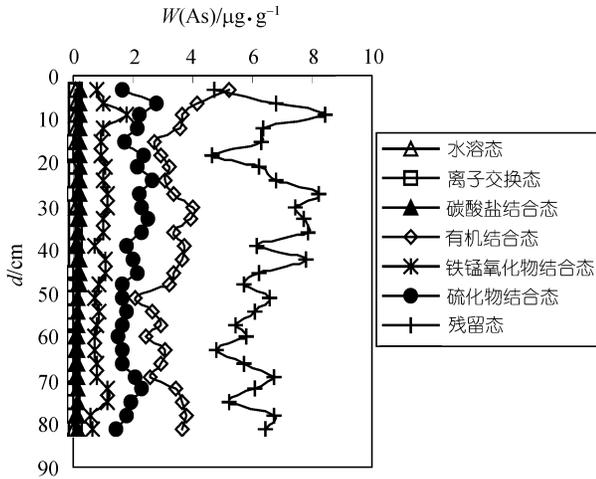


图 3 3#点砷形态剖面图

表 2 各样点沉积物中总有机质含量平均值/%

点位	1#	3#	8#	6#
OrgC	1.79	2.22	1.82	1.23

图 4 和图 5 分别是 1#点铅和锌的形态垂向剖面图。从这两幅图可以看出,1#点沉积物中铅和锌的硫化物结合态与残留态砷一样,不但在 66 cm 以上呈逐

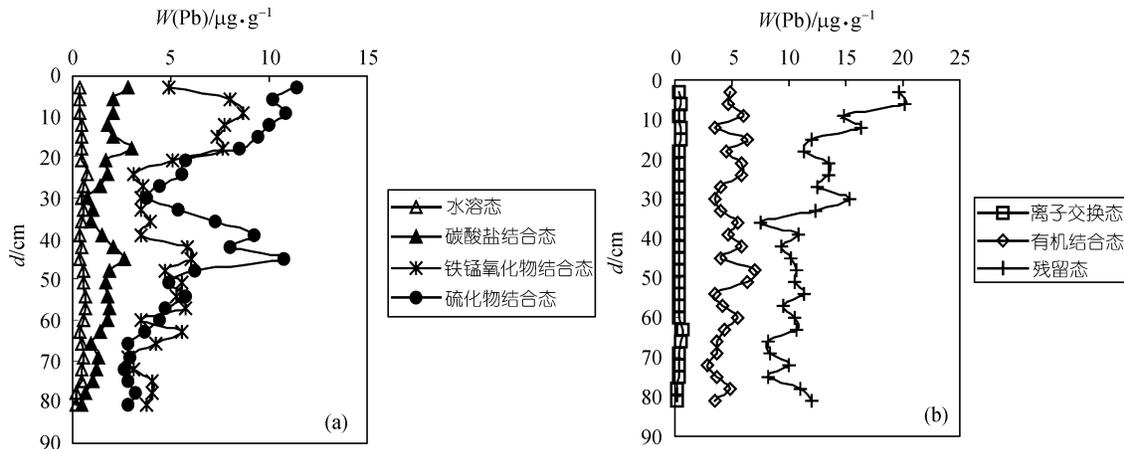


图 4 1#点 Pb 形态剖面图

(a) Pb 的水溶态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和硫化物结合态的剖面图; (b) Pb 的离子交换态、有机结合态和残留态的剖面图

年上升趋势,而且几乎在同一深度(距沉积物-水界面 42 cm 处)出现一峰值,这同样与白河上游硫化矿中金的开采有关,硫化物态的铅和锌作为金的伴生元素,随着金矿开采的废渣通过上游水系被带入水库,再一次证明上游点源污染在库区沉积物留下的痕迹。金属的硫化物结合态是一种相对稳定的相态,在强烈的氧化条件下金属才会被释放出来,沉积物中的金属硫化物结合态的含量逐年上升,说明近年来点源污染对水库的影响在加剧。

铅和锌的残留态在距沉积物-水界面 30 cm 附近也都呈逐年上升的趋势。金属的残留态是由土壤侵蚀带入库区的原生物质,密云水库白河上游流域植被覆盖度低,裸露的山坡和被沙尘覆盖的土地面积增加,土地退化严重是造成水土流失的主要原因。1#点残留态铅和残留态锌的垂向剖面特征表明,密云水库上游水土流失在逐年加剧,应引起足够的重视。

从图 6 可以看出,1#点沉积物剖面中镉的残留态与碳酸盐结合态在同一深度呈现负相关,即在同一深度残留态的含量较高时,碳酸盐结合态则相对较低,反之亦然,两者的相关度为-0.8354,造成这种反相关的原因有待进一步研究。此外,镉除了水溶态以外的其它形态都在距沉积物表层 20 cm 以内呈上升趋势。镉的污染源与铅、锌一样,来自上游的点源排放,镉的不稳定形态在沉积物表层逐年上升,应引起重视。

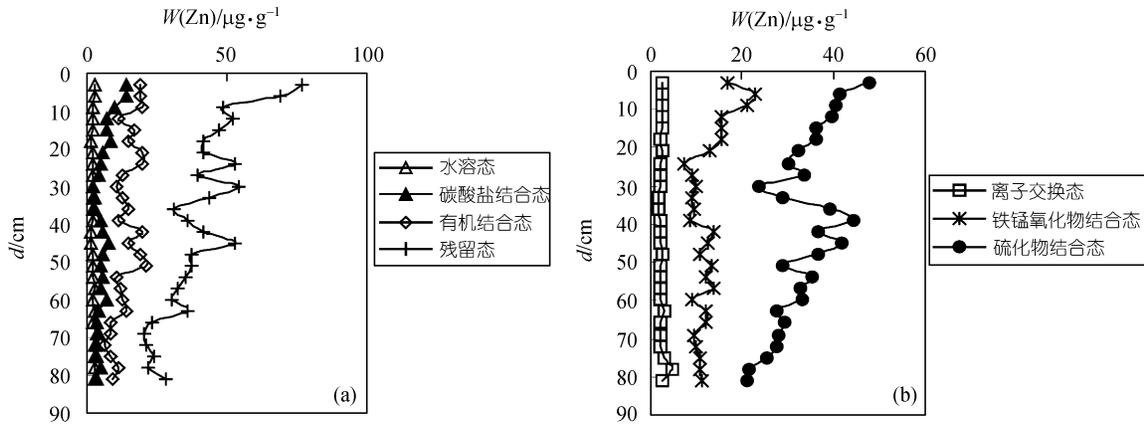


图 5 1#点 Zn 形态剖面图

(a) Zn 的水溶态、碳酸盐结合态、有机结合态和残留态的剖面图; (b) Zn 的离子交换态、铁锰氧化物结合态和硫化物结合态的剖面图

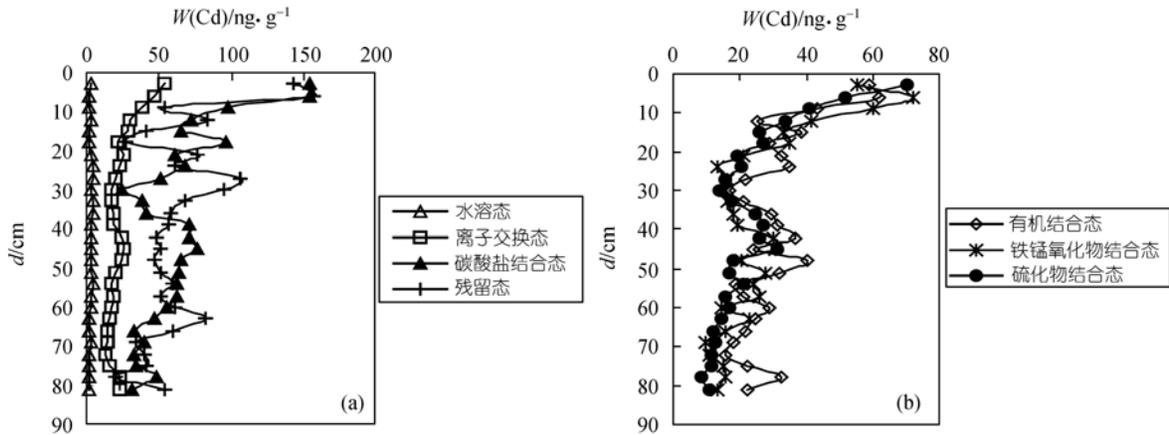


图 6 1#点 Cd 形态剖面图

(a) Cd 的水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态和残留态的剖面图; (b) Cd 的有机结合态、铁锰氧化物结合态和硫化物结合态的剖面图

2.1.4 元素形态分布与孔隙水中元素浓度的关系

沉积物中元素形态的分布直接影响孔隙水中的元素浓度, 进而对水库上覆水体造成影响. 从表 1 和表 3 的分析结果可以看出.

8#点和 6#点沉积物中汞形态比例的特点是, 难溶解的残留态和硫化物结合态汞占汞总量的比例很大(约 83%~85%), 而孔隙水中的汞浓度极低, 小于仪器的检出限(<0.01 μg/L).

从 1#点到 3#点沉积物中铅的残留态所占的比例减少比较多, 而碳酸盐结合态、有机结合态、硫化物结合态和水溶态铅的比例都有所增加. 因而导致 3#点孔隙水中的铅比 1#点高.

从 1#点到 3#点锌的残留态所占的比例有所下降,

铁锰氧化物结合态的比例也略有减少, 水溶态、碳酸盐结合态、有机结合态和硫化物结合态的比例都有所增加. 溶解度较大的形态比例增加, 是导致 3#点孔隙水中的锌浓度明显高于 1#点的主要原因.

表 3 孔隙水中重金属元素的平均浓度/μg · l⁻¹

点位	n	As	Hg	Cd	Pb	Zn
1#	52	3.47	0.09	0.22	11.38	80.18
3#	51	7.64	0.05	0.28	15.66	139.12
8#	40	5.17	<0.01	0.30	22.70	73.74
6#	50	5.60	<0.01	0.23	13.83	69.75

虽然从 8#点到 6#点锌的各形态所占的比例顺序没有变化, 但残留态和硫化物结合态所占的比例增加较大, 而水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、有

机结合态和铁锰氧化物结合态的比例都有所减少。因此, 6#点孔隙水中的锌浓度比 8#点低。

2.2 主成份分析结果讨论

因子分析是用来研究多个变量的相关性的一种多元统计分析方法。它可将原始变量综合成少数的几个“因子”, 在较少损失原始数据信息的前提下, 用少量的因子去替代原始变量, 从而达到对原始变量的分类, 以揭示原始变量之间的内在联系。为了揭示密云水库沉积物中重金属各地球化学相态的组成与其来源之间的内在关系, 本次研究运用主因子分析法对 4 个柱状剖面共 103 个沉积物样品的各相态含量数据进行因子划分, 设置公因子最小方差贡献值为 2, 经方差极大正交旋转后, 公因子方差大于 0.7 的变量被选取。其分析结果如表 4 所示。

表 4 沉积物各相态主因子分析结果

	第一主因子	第二主因子	第三主因子	第四主因子
方差贡献率/%	32	14	11	8
累积方差贡献率/%	32	46	57	65
组成	硫化物态的镉、铅和锌; 碳酸盐结合态的镉和铅及残留态的铅和镉	碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态的汞及离子交换态的汞和铅	有机结合态的铅、镉和锌	水溶态的铅、镉和汞

2.2.1 第一主因子

第一主因子的方差贡献占总方差贡献的 32%, 远远高于其它各因子, 因而该因子对沉积物中重金属形态的组成和分布具有决定意义。该因子主要由以下变量组成: 硫化物结合态的镉、铅和锌; 碳酸盐结合态的镉和铅及残留态的铅和镉。

存在于矿物晶格中的重金属往往处于较稳定的状态, 由于岩石的风化作用和土壤的侵蚀作用, 可以给沉积物带来诸如残留态和硫化物结合态这些较为稳定的重金属相态。有研究表明^[9], 铅可以进入硅酸盐晶格中, 置换出钾长石中的钾, 而钾长石是铅的主要载体。所以, 沉积物中残留态的金属可作为代表流域侵蚀作用来源的指示性成分。除残留态以外, 硫化物结合态和碳酸盐结合态也与水库上游流域岩

石的风化作用有关, 水库上游流域主要以片麻岩, 花岗片麻岩, 石英岩和石灰岩为主, 这与沉积物相态分析结果相一致, 即沉积物中各重金属的残留态, 硫化物结合态和碳酸盐结合态之和占相应总量的 60.03%~85.60%。因此, 第一主因子可以认为是流域的侵蚀因子。

2.2.2 第二主因子

第二主因子主要以碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和离子交换态的汞及离子交换态的铅组成。

由于环境中汞的主要来源是汞矿的开采、含汞岩石的风化、煤炭和石油的燃烧, 工业生产中含汞三废的流失也占重要地位^[13]。通过对水库上游流域的工矿企业进行的调查研究表明, 水库上游分布有金矿、铁矿、原煤、化肥和水泥等工业企业, 因而, 这一因子可以认为是工矿业开采因子。

2.2.3 第三主因子

该因子由有机结合态的铅、镉和锌组成。

有研究表明, 生活污水和工业废水中常常含有大量的有机成分, 它们所带来的重金属也多以有机结合态的形式出现, 废水中约有 76% 的铜, 63% 的锌, 37% 的铅是与有机质结合的^[9]。根据对水库上游流域及周边地区的调查, 密云水库流域内有一省一市(河北省、北京市)共九县一区, 包括河北省承德市和张家口地区的丰宁、滦平、兴隆、沽源、赤城以及北京市的延庆、怀柔、密云等县, 有 104 乡镇, 1179 个村庄, 人口 84 万, 居民生活污水排放方式均为直接排放。而且水库周边地区太师屯、不老屯、高岭等乡镇畜禽养殖数量相对较多, 规模化养殖场多集中于此。由此第三主因子可以称为畜牧养殖和生活污水排放因子。

2.2.4 第四主因子

主要由水溶相的镉、铅和汞组成。

镉在地壳中的含量低, 并具有高度的分散性, 故不易形成独立的矿物, 由于镉具有强的主极化力, 能被土壤的胶体溶液强烈吸附, 因而它不能迁移至海水中。一般水溶性镉的溶解度随土壤悬浮液中的氧化还原电位的增大而增加, 并且随 pH 值作用的降低而相应的增加。在风化过程中, 主要富集在钾长石和

云母中的铅部分可以析出,但这些铅化合物的溶解度较低,且易被粘土矿物所吸附,因而天然水体中铅的浓度很低.但是土壤中的水溶性铅的浓度受Eh和pH值的制约,随着氧化还原电位和pH值的增大其浓度逐渐减小^[13].密云水库沉积物中水溶态镉和铅的来源是受水体环境制约的,因此,这个因子可以认为是水库水体环境的二次污染因子.

3 结论

从密云水库沉积物元素形态的剖面特征分析和主成份因子分析的结果得出如下结论:

(1) 密云水库沉积物中砷、铅、锌以残留态为主,汞以硫化物结合态为主,镉以碳酸盐结合态为主.

密云水库沉积物中元素总量及各形态的含量在垂向剖面上,大部分都随着深度的减小而增加,表明水库近年来上游水系带入库区的重金属元素的量呈逐年增加的趋势.

(2) 白河坝前的 3# 点沉积物中元素有机结合态所占的比例都比较大,说明 3# 点水体有较旺盛的生物代谢作用,加速了有机物的降解,使得腐殖酸浓度较高,加速了金属腐殖酸络合物的形成,也使得有些重金属污染物从沉积物进入孔隙水又扩散至上覆水的释放能力有所增强.

(3) 位于潮河入口处的 8# 点元素有机结合态比较高,是因为潮河入库口为大面积河滩地,当水位较低时,裸露出的土地种满了玉米,长满了杂草,这些植物吸收重金属元素后沉积下来,造成 8# 点元素的有机结合态和铁锰氧化物结合态含量较高.加之该地区水层浅,水体中溶解氧比较充分,有利于重金属元素向水中释放,这也是造成潮河水在入库时水质就比白河差的原因之一.更深层次的原因还需作进一步研究.

(4) 主因子分析的结果表明,密云水库沉积物中代表地球化学背景,与土壤侵蚀密切相关的元素残留态、硫化物结合态、碳酸盐结合态之和占元素总量的 60.03%~85.60%,说明水库沉积物主要来自上游水土流失和土壤侵蚀.水库上游点源污染和生活污染是导致元素有机结合态、铁锰氧化物结合态含量增高的主要原因.

(5) 水库水环境的改变是使重金属形态重新分配的原因之一,其结果可使重金属的可迁移性增加,从而导致沉积物孔隙水中重金属浓度增加,对水库水质造成威胁.

(6) 密云水库白河流域沉积物形态分析的结果提示我们,水库上游点源和非点源污染都不容忽视,应加强管理,严格控制污染物的排放.同时,库区沉积物确实是水库水体污染物的“内源”,应对其进行动态监测,防止人为因素将其“激活”,造成水体的污染.

参 考 文 献

- 1 范成新. 溇湖沉积物理化特征及磷释放模拟. 湖泊科学, 1995, 7(4): 341~350
- 2 Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844~851
- 3 蒋 辉. 环境水化学. 北京: 化学工业出版社, 2003. 144, 175
- 4 Xiangdong Li, Zhenguo Shen, 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(3): 215~223 [DOI]
- 5 Xiangdong Li, Zhenguo Shen, Onyx W H Wai, et al. Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2000, 12(1): 17~25
- 6 Chen J S, Wang F Y, Li X D, et al. Geographical variations of trace elements in sediments of the major rivers in eastern China. *Environmental Geology*, 2000, 39(12): 1334~1340 [DOI]
- 7 庄峙厦, 洪华生, 张路平, 等. 香港维多利亚港沉积物 Cu, Pb, Cd 在各地球化学相中的分布特征. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1994, 33(6): 832~836
- 8 杨守业, 李从先. 元素地球化学特征的多元统计方法研究——长江与黄河沉积物元素地球化学研究. *矿物岩石*, 1999, 19(1): 63~67
- 9 陈敬安, 万国江, 黄荣贵. 洱海沉积物重金属地球化学相及其污染历史研究. *地质地球化学*, 1998, 26(2): 1~7
- 10 Buckley D E, Smith J N, Winters G V. Accumulation of contaminant metals in marine sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: environmental factors and historical trends. *Applied Geochemistry*, 1995, 10(2): 175~195 [DOI]
- 11 Buckley D E, Winters G V. Geochemical characteristics of contaminated surficial sediments in Halifax Harbour: impact of waste discharge. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 1992, 29(12): 2617~2639
- 12 陈静生, 主编. 水环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1987. 126, 122
- 13 戎秋涛, 翁焕新. 环境地球化学. 北京: 地质出版社, 1990. 213~227