

孔祥胜, 梁日坚, 洪涛, 等. 广西百朗地下河大石围天坑段金属元素沉积记录[J]. 中国岩溶, 2017, 36(5): 668-677.
DOI: 10. 11932/karst2017y38

广西百朗地下河大石围天坑段金属元素沉积记录

孔祥胜¹, 梁日坚², 洪涛¹, 覃小群¹, 祁士华³

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室, 广西 桂林 541004;

2. 中国冶金地质总局山东局测试中心, 济南 250014;

3. 中国地质大学(武汉)生物地质和环境地质国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 研究测定了百朗地下河大石围天坑段沉积柱芯中金属元素和沉积有机质(SOM)浓度, 结合²¹⁰Pb定年和历史事件记载, 恢复了1932—2007年间百朗地下河流域的污染历史。研究表明, 地下河沉积柱中主要有毒重金属Cd、Hg分别超过广西土壤背景值3.4和0.6倍, 超过中国土壤背景值11.2和2.7倍; 1932年至2007年间; 总体上沉积柱中各重金属元素的垂直分布趋势相似, 呈现不同程度的上升趋势; 并推演了历史上农民运动、抗日战争、大跃进、改革开放初期和经济快速发展期等事件是造成百朗地下河流域金属元素变化的主要原因; 尤其是沉积柱中钙与镁的垂直变化显示了1983年以来流域岩溶石山地区进入一个新的建设高潮。相关性分析和聚类分析表明, Cr、Pb主要来源于自然环境; Fe、Cu、Ni、Zn、As、MgO来源为自然和人为混合源; Cd、Hg、Mn、CaO和SOM主要来源于人为污染源; 与多环芳烃相关性分析显示Zn、Cd和As部分来源为人为的燃煤污染。因此沉积柱较好地记录了百朗地下河流域重金属污染历史。

关键词: 百朗地下河; 金属元素; 沉积柱芯; 历史记录

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2017)05-0668-10

0 引言

水系沉积物既是环境污染物的储备库, 也是水环境的污染源。沉积柱中重金属主要来源于流域岩石和土壤的侵蚀作用、大气干湿沉降作用、工业废水与生活污水的排放以及早期成土作用^[1-4]。前两者是自然过程, 此过程的重金属主要结合于矿物晶格中, 因此来源于流域侵蚀的重金属多以残渣相形式存在。而后三种则直接与人类生产和生活活动有关, 主要以不稳定的结合态存在(有机相的金属)^[5]。河流沉积柱芯重金属垂直分布记录了流域环境演化的信息, 对流域环境污染具有示踪作用^[6]。岩溶地下河是中国西南岩溶区水资源的主要独特载体和洞穴生物的生境^[7], 人类活动排放的重金属污染物沉积对地下河生

态系统必将造成潜在的生态风险^[8]。地下河沉积柱中记录了流域自然、工业、农业、生活活动对环境的影响。关于海湾^[9]、河口^[10]、潮汐带^[11]、湖泊^[12]、湿地^[13]、河漫滩^[14]沉积柱芯中重金属污染研究报道很多, 但关于岩溶地下河流域沉积柱芯金属污染和环境变化尚未见报道, 岩溶地下河具有弱碱性、富钙和镁、聚碳环境特征, 因此其污染物沉积环境与非岩溶地区差别较大。本研究将以广西四大地下河之一的百朗地下河流域为研究对象, 以历史重大事件为依据, 结合沉积柱芯²¹⁰Pb定年, 重建了百朗地下河的金属元素的污染历史, 并结合相关性分析、聚类分析方法和元素地球化学特征对重金属污染来源进行探讨, 期为岩溶地区地下河重金属污染防治提供参考依据。

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“西江中下游岩溶峰林区1:5万水文地质环境地质调查(DD20160301)”和“滇黔桂岩溶区土地质量地球化学调查(DD20160324)”联合资助

第一作者简介: 孔祥胜(1965—), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要从事环境有机化学研究。E-mail: karstxks@126.com。

收稿日期: 2017-04-26

1 研究区域概况与社会经济发展

1.1 研究区域概况

百朗地下河流域位于广西乐业县境内,呈南北正S型展布,地貌属于高峰丛深洼地岩溶地貌,沿途发育有大石围天坑群,共计28个天坑。天坑与地下河相连通形成地表和地下双层空间结构。岩溶区外围大面积连片分布以中生界三叠系为主的碎屑岩 T_2 (砂、页、泥岩),总体高出100~600 m,为S型岩溶区块提供大量的外源水和水动力条件。可溶岩、S型地质构造和岩溶水文组成典型的岩溶系统——百朗地下河岩溶水文系统。百朗地下河是广西四大地下河之一,流域面积达835 km²,干流长65.6 km,地下河排泄基准面为红水河。大石围天坑采样点以上流域岩溶区面积占65%(500 km²),非岩溶区面积35%。本流域耕地60 350亩,占全县总耕地38.1%,其中水田23 065亩,旱地37 284亩,园地1 029亩;农作物以玉米、水稻为主,茶、梨为辅;人口7万~8万人。流域内分布有甘田镇、逻沙乡、武称乡、同乐镇(乐业县城)4个乡镇。百朗地下河流域经济以旅游业为主,农产品加工业为辅。

百朗地下河河水水质呈弱碱性,上游碱性最大,pH值为8.27,受乐业县城污水排放影响,罗妹洞至养鹅场pH值在7.73~7.78之间,下游pH值逐渐恢复上升至8.05。

1.2 研究区社会经济发展历史

据《乐业县志》记载^[15],1949年前乐业县只有一些小手工业,产值极低,解放后20世纪50年代仅发电厂、铁工厂、砖瓦厂3家企业,60年代增加至7~8家小企业,70年代增加小型加工业和电业,80年代经济有较快发展,至1994年,全县工业产值已达7 392万元,是50年代的145倍,呈指数发展。乐业县的人口呈直线增长,解放前1937~1947年人口为48 476~51 197人。解放后1950年人口数量5.1万口,至2006年增15.6万口。乐业县的粮食产量呈波浪式快速增长,解放前1934~1947年乐业县粮食产量平均8 916 t(人均178 kg),解放后1950年的1.46万t至2006年的3.9万t。

2 材料与方法

2.1 样品采集

2007年11月于广西乐业县百朗地下河大石围天坑河段采集,采样点于天坑天窗下游约1000 m的溶潭中,采样点水深1.5 m,黑暗无光,氧化环境相对较弱,无水生物生长,溶潭边多为碳酸盐沉积物(图

1)。沉积柱芯使用Kajak Core采样器(直径为5 cm)钻取,长度为28 cm,采集后立即现场分样,样柱以1 cm的间隔切片分割,共计28个样品。每个样品分为2份,一份用于金属元素和总有机质的分析,另一份用于²¹⁰Pb沉积定年。为便于分析,设置3个土壤对照点分别位于大石围天坑顶部、底部和地下河岸边,其中天坑顶部土壤分别采自东垭口、北垭口、南垭口、西峰和东峰5处,每样重500 g,5样组合为一个样品,按四分法缩分至500 g;天坑底部自东向西每隔80 m采集1个样,共5个样,用同样方法组合、缩分;地下河土壤在距离天窗500 m处的岸边采集1个样,样重500 g。样品用聚乙烯袋密封,回实验室后风干分析。

2.2 样品测试与数据分析

Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr、Mn、Fe、CaO和MgO采用IRIS Intrepid II XSP等离子体发射光谱仪(YQ031),As、Hg采用AFS-2202a型双道原子荧光光度计(YQ002)。测定过程中,每批样品(约10个样品)均抽取1个样品做3次平行测定,各重金属元素的相对标准偏差均小于6.3%;采用GBW(GSS21—GSS28)国家一级标准物质进行全程质量控制,所测各元素的RSD≤6.0%,回收率在95.1%~105.6%之间。²¹⁰Pb同位素定年的数据采用作者前期的研究成果^[16]进行,沉积年龄测定结果显示,年平均沉积速率为0.37 cm,沉积年龄对应年份为1932年—2007年75年的历史沉积记录。

3 结果与讨论

3.1 沉积柱芯中金属元素含量和变化

百朗地下河大石围天坑段沉积柱芯中金属元素浓度列于表1。28个段块中,1932—2007年各金属元素沉积的浓度范围为:Cu为19.0~29.8 mg·kg⁻¹,Pb为16.2~25.0 mg·kg⁻¹,Zn为57.2~89.7 mg·kg⁻¹,Cd为0.77~1.60 mg·kg⁻¹,Ni为16.3~25.3 mg·kg⁻¹,Cr为44.7~65.6 mg·kg⁻¹,As为8.1~11.7 mg·kg⁻¹,Mn为423~1220 mg·kg⁻¹,Hg为0.058~0.304 mg·kg⁻¹,Fe 2.37%~3.48%,CaO 0.22%~147.0%,MgO 0.55%~0.95%,SOM 0.74%~1.77%。沉积柱中各元素的变异系数范围在8.72%~69.21%,其中较小的为:Fe(8.72%)、Cr(9.55%)、Pb(10.02%)、Cu(10.97%)、Ni(11.60%)、MgO(12.77%)、Zn(12.95%)、As(13.01%),较大的有: Cd(21.27%)、Hg(21.65%)、Mn(24.37%),最大的为CaO(69.21%)。SOM变异系数为22.35%。变

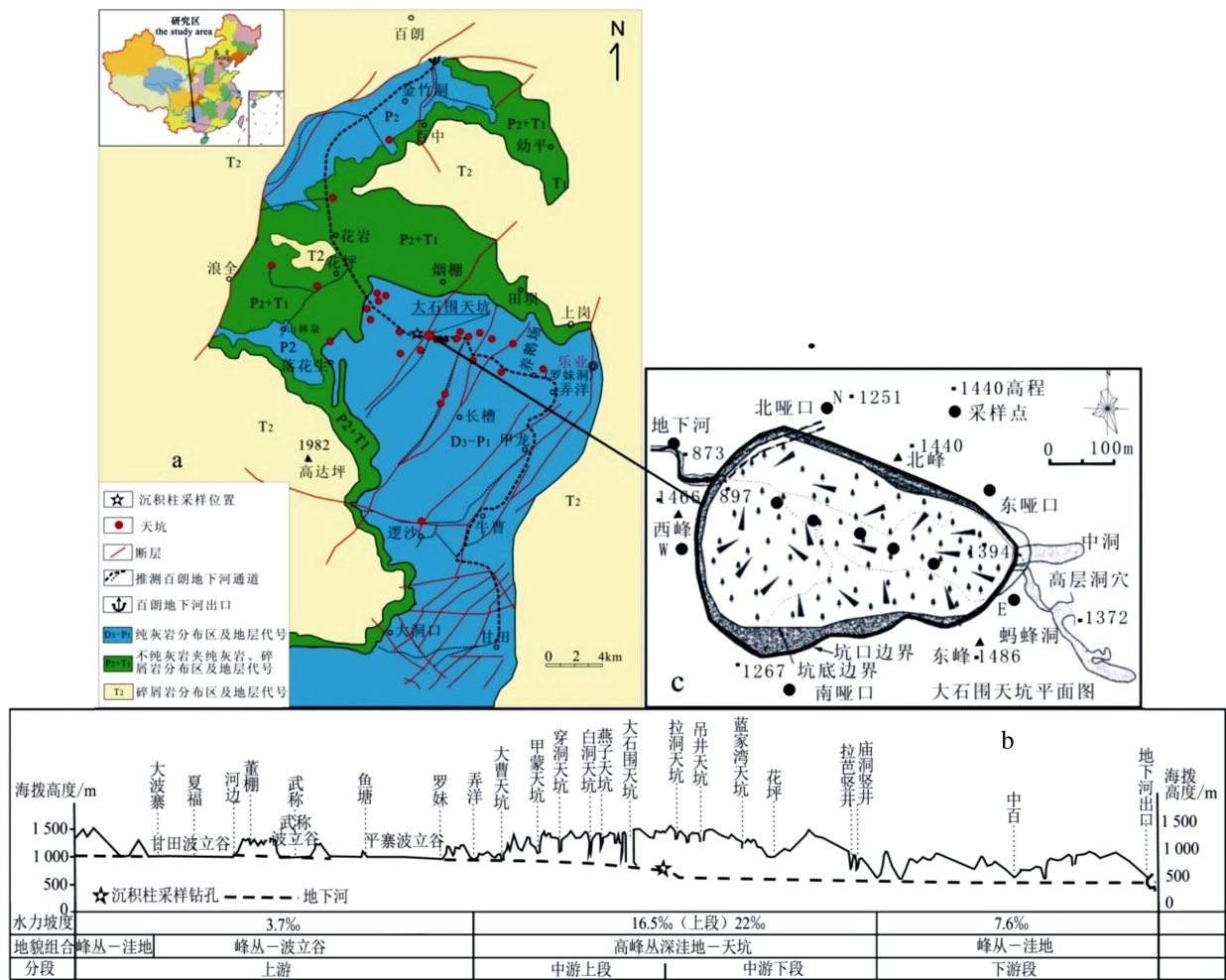


图 1 百朗地下河沉积柱芯和土壤采样位置图

Fig. 1 Locations of sediment cores and soil sampling in the Dashiwei sinkhole section of the Bailang underground river
(a 为平面图 b 为剖面图 c 为土壤采样平面图, 根据文献[7]修改)
(a. Planar graph b. Cross section C. Planar view of soil sampling according to the literature [7])

异系数的大小变化指示地下河人为污染和自身扰动作用程度^[11]。

与广西土壤背景值^[17]比较, 沉积柱中的重金属 Zn、Cd、Hg 浓度分别超过 1.2%、342.0% 和 59.9%, 其它未超背景值; 与中国土壤背景值^[17]比较, Cu、Zn、Cd、Hg 浓度分别超过 4.9%、8.8%、1 116.5% 和 273.8%。从大石围天坑顶部、底部和地下河岸边土壤中重金属分布特征来看, 天坑顶部土壤中 Pb、Cd、Ni、Cr、As、Hg 显著高于天坑底部和地下河岸边土壤, 底部土壤 Zn、Cd、Hg 显著高于地下河岸边; 地下河岸边土壤除 Hg、Cd 外, 其余金属元素与沉积柱的均值和表层含量基本一致。从图 2 看, 天坑顶部—底部—地下河岸边—沉积物剖面土壤中 Hg 含量逐渐减弱, Hg 是一种特殊的有毒金属元素, 具挥发性, 能在空气中远距离传输, 其人为来源主要是化石燃料的

燃烧、氯碱化工厂废物排放、垃圾焚烧、农业杀虫剂的使用等, Hg 在迁移的过程中有较大的挥发损失, 因此上游水流输送的人类活动所产生的 Hg 对沉积物影响较小。而 Cd 含量在天坑顶部—底部—地下河岸边土壤也逐渐降低, 但表层沉积物中 Cd 含量高于地下河岸边, 原因是 Cd²⁺ 与环境中的 S²⁻、CO₃²⁻ 和 OH⁻ 等阴离子的溶度积常数较高, 在岩溶水碱性环境中易发生沉淀反应, 或被吸附于粘土矿物颗粒上, 随水力作用迁移至此, 这说明上游人类活动排放的 Cd 对沉积物贡献大于天坑背景土壤。从采样点所处位置来看, 采样点为灌丛和乔木下土壤, 无人污染可能, 天坑顶部和底部的土壤金属元素基本代表该河段两岸的背景值, 总体看, 天坑河段沉积柱中重金属一部分来源于地球化学高背景值, 另一部分来源于上游人类活动^[18]。

表 1 沉积柱中主要重金属和有机质含量统计

Table 1 Content of main heavy metals and organic matter in sediment cores

深度/ cm	年份	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	As	Mn	Hg	TFe	CaO	MgO	SOM
		/mg·kg ⁻¹									/%			
1	2007—2005	23.3	22.5	84.5	1.58	22.3	56.8	11.3	756	0.058	2.69	1.32	0.73	1.48
2	2004—2002	22.8	20.7	80.3	1.36	22.0	59.2	10.8	689	0.252	2.81	1.39	0.75	1.03
3	2001—1999	22.8	20.3	80.6	1.43	22.4	55.6	10.9	836	0.208	2.90	1.46	0.75	1.08
4	1998—1996	24.5	22.4	88.9	1.60	23.7	62.8	11.7	868	0.302	3.05	1.47	0.78	1.37
5	1995—1994	23.9	21.7	86.0	1.54	22.8	59.8	11.4	830	0.271	2.88	1.52	0.78	1.37
6	1993—1991	23.3	20.7	83.7	1.40	22.8	58.0	11.0	801	0.284	2.90	1.37	0.78	1.20
7	1990—1989	23.1	20.1	80.8	1.35	22.5	57.7	10.6	777	0.272	2.90	1.27	0.76	1.03
8	1988—1986	23.3	20.8	78.7	1.31	22.2	56.3	9.92	861	0.270	2.80	1.08	0.79	1.08
9	1985—1983	22.5	20.1	73.3	1.27	21.2	54.3	10.3	918	0.248	2.90	0.77	0.78	1.20
10	1982—1981	25.0	22.9	80.9	1.41	23.4	58.9	10.6	995	0.297	2.98	0.57	0.83	1.65
11	1980—1978	26.0	23.5	84.7	1.34	24.4	61.4	10.6	904	0.225	3.11	0.50	0.84	1.20
12	1977—1975	25.2	22.8	83.0	1.22	23.4	60.4	10.5	695	0.263	3.12	0.43	0.83	1.31
13	1974—1972	24.8	21.9	79.0	1.16	22.7	59.0	9.87	565	0.204	2.98	0.42	0.81	1.43
14	1971—1969	25.5	22.6	82.5	1.10	23.1	61.1	10.2	429	0.282	3.07	0.43	0.82	1.43
15	1968—1967	24.9	23.1	80.1	1.12	22.7	60.8	9.77	588	0.243	3.05	0.41	0.81	1.65
16	1966—1964	27.1	22.7	82.7	1.29	23.3	63.2	9.54	929	0.296	3.05	0.41	0.88	1.54
17	1963—1961	29.8	24.6	89.7	1.31	25.3	65.6	9.54	901	0.288	3.22	0.44	0.95	1.77
18	1960—1958	27.2	25.0	87.8	1.04	24.3	63.9	9.48	423	0.304	3.48	0.41	0.88	1.77
19	1957—1955	23.1	20.8	74.2	0.95	20.7	54.6	8.75	691	0.247	2.76	0.34	0.76	1.37
20	1954—1953	19.4	17.5	61.5	0.86	17.5	47.3	7.00	719	0.194	2.54	0.29	0.66	1.03
21	1952—1950	21.8	20.0	71.6	1.27	20.9	53.1	7.48	1220	0.215	2.37	0.22	0.68	0.97
22	1949—1948	20.6	19.4	66.0	0.93	19.0	49.3	8.36	904	0.261	2.53	0.29	0.70	1.20
23	1947—1946	28.4	23.4	78.7	0.89	22.3	56.9	8.41	475	0.272	3.16	0.40	0.81	1.77
24	1945—1944	24.4	20.7	67.7	1.17	19.5	54.0	10.4	1067	0.277	2.93	0.41	0.68	1.77
25	1943—1941	19.0	16.2	56.9	0.77	16.3	44.7	7.65	747	0.206	2.45	0.24	0.58	0.74
26	1940—1938	22.9	19.3	62.4	0.79	18.2	50.7	9.15	604	0.204	2.77	0.32	0.61	1.54
27	1937—1935	21.0	17.6	59.2	0.77	17.2	48.3	8.10	584	0.186	2.77	0.25	0.58	0.91
28	1934—1932	19.6	19.2	57.2	0.86	16.5	49.5	8.60	816	0.174	2.53	0.27	0.55	0.91
均值		23.7	21.2	76.5	1.18	21.5	56.5	9.71	771	0.243	2.88	0.67	0.76	1.31
变异系数/%		10.97	10.02	12.95	21.27	11.60	9.55	13.01	24.37	21.65	8.72	69.21	12.77	22.35
TKT 天坑顶部		14.3	46.0	137.0	5.70	29.6	132.0	16.50	/	1.100	/	/	/	/
TKD 天坑底部		14.7	27.9	134.0	4.20	14.7	40.8	6.08	599	0.536	1.43	22.90	3.36	/
TKH 天坑地下河		22.6	20.0	71.7	0.83	20.4	52.9	8.19	728	0.152	2.85	0.90	0.85	/
广西土壤背景值		27.8	24.0	75.6	0.267	26.6	82.1	20.5	/	0.152				
中国土壤背景值		22.6	26.0	74.2	0.097	26.9	61.0	11.2	/	0.065				

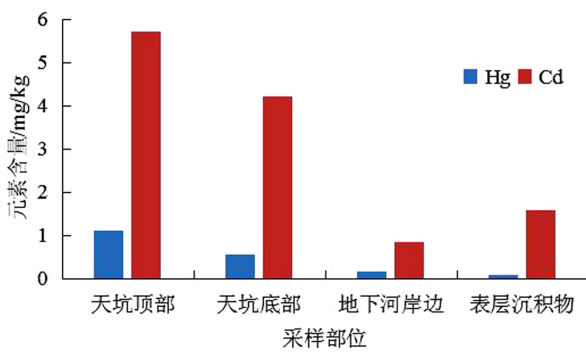


图2 百朗地下河大石围天坑河段土壤、沉积物中 Hg 元素和 Cd 元素的分布

Fig. 2 Distribution of Hg and Cd in soil and sediments of the Dashiwei sinkhole section of the Bailang underground river

3.2 金属元素的沉积记录

3.2.1 宏观元素

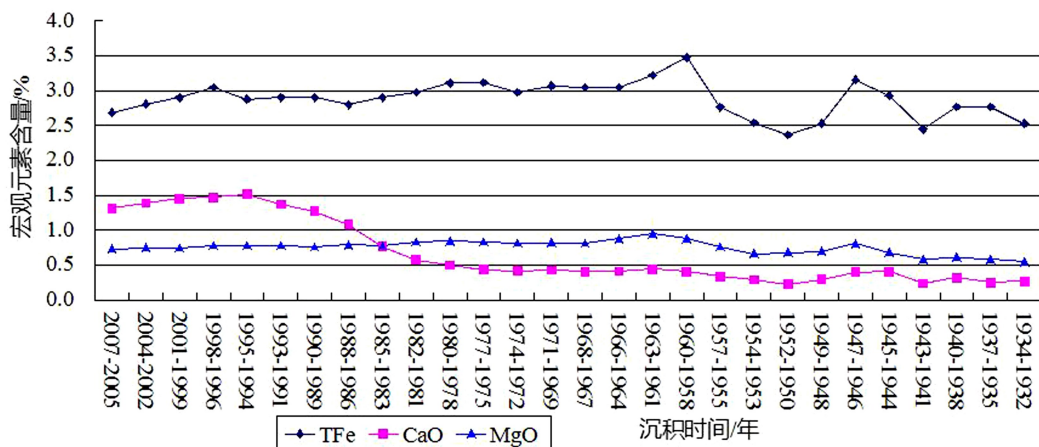


图3 地下河沉积柱芯中 Fe、CaO 和 MgO 含量的垂直分布

Fig. 3 Vertical distribution of Fe, CaO and MgO content in sediment cores

Ca 元素含量以 1950—1952 年段最低值 (0.22%), 最高值为 1994—1995 年段 (1.47%)。Ca 元素曲线在 1960 前小幅波动, 1961—1974 年间持续稳定, 1975 年后大幅增加达 2 倍以上, 并在 1994—1995 年达到最高峰, 然后开始下降。Mg 元素含量以 1932—1934 年段最低值 (0.55%), 最高值为 1961—1963 年段 (0.95%)。Mg 元素曲线与 Ca 元素一致, 在 1963 年前小幅波动, 1964—1966 年之后浓度持续稳定。Ca 与 Mg 元素含量变化在 1975 年前基本一致, 但之后 Ca 浓度逐渐升高, 至 1983—1985 年以后超过 Mg, 达 1 倍左右。这种异常现象指示百朗地下河流域环境发生了较大的变化。之前, 沉积柱中的 Ca 和 Mg 元素主要来源于流域周边的碎屑岩区第四

如图 3 所示, 沉积柱中 Fe 元素含量以 1950—1952 年段最低值 (2.37%), 最高值为 1958—1960 年段 (3.48%)。Fe 元素曲线出现两个较大的峰值和一个较小峰值。从曲线总体看, 1964 年之前波动较大, 而之后呈现较小波动的下降趋势。Fe 主要来源于两方面: 一来源流域土壤侵蚀输入, 即自然来源, 沉积柱中 Fe 含量最低值 2.37% 和天坑底部含量 1.43% 可以作为对照值和自然背景值给予解释; 二来源于人为活动, 从图 3 曲线看, 1935—1940 年出现一个较小峰值, 原因可能是 1939 年 5 月县境内有 4 000 名农民攻打乐业县政府, 或其他铁器和武器制造; 1944—1947 年出现较大的峰值, 原因可能是 1944 年冬, 国民党广西政府疏散到乐业一带; 1958—1963 年有较大的峰值, 原因是其间乐业县 7 000 人的“大跃进”大炼钢铁运动。三个峰值的大小与其人类相关的活动规模大小也是一致的, 其中后者规模最大, 前者最小。

系土壤层和岩溶区石灰岩的成土作用 (残留物), 由于石灰土中 Mg 的残留态 (83.8%~94.7%) 高于 Ca (5.36%~52.9%)^[19], 因此沉积柱中 Mg 含量高于 Ca。Ca 含量的增加, Mg 含量的轻微降低, 指示较纯碳酸钙成分的增加, 即流域内石灰岩的开采量增加和建设项目的规模较大。据《乐业县志》记载, 1971 年, 乐业县水泥厂建成生产, 1972—1985 年年产 2 500 t, 1986—1989 年年产 10 050 t, 直至 2000 年停产。水泥生产需要大量开采石灰岩作为主要原料 (约占 80%), 因此沉积柱中钙含量在 1975 年开始逐渐上升, 加之 1988 年后乐业县经济迅速发展, 流域内公路、城镇和大石围天坑公园的大规模建设, 至 1995 年, 乐业县工业产值达到 7 378 万元, 同时 Ca

元素含量也达到最高峰值,之后随着人类活动减缓而降低。

3.2.2 微量元素

沉积柱中微量元素包括 Cu、Pb、Ni、As、Cd、Cr、Zn、Hg 和 Mn 9 项。如图 4 所示,各微量元素的总体

分布趋势相似,但个体有一定差异,从底层到表层总体呈上升趋势,底层重金属的浓度水平接近于其地球化学背景值,这一结果与较多研究相似^[10],表明百朗地下河流域随着社会发展受到不同程度的重金属污染。

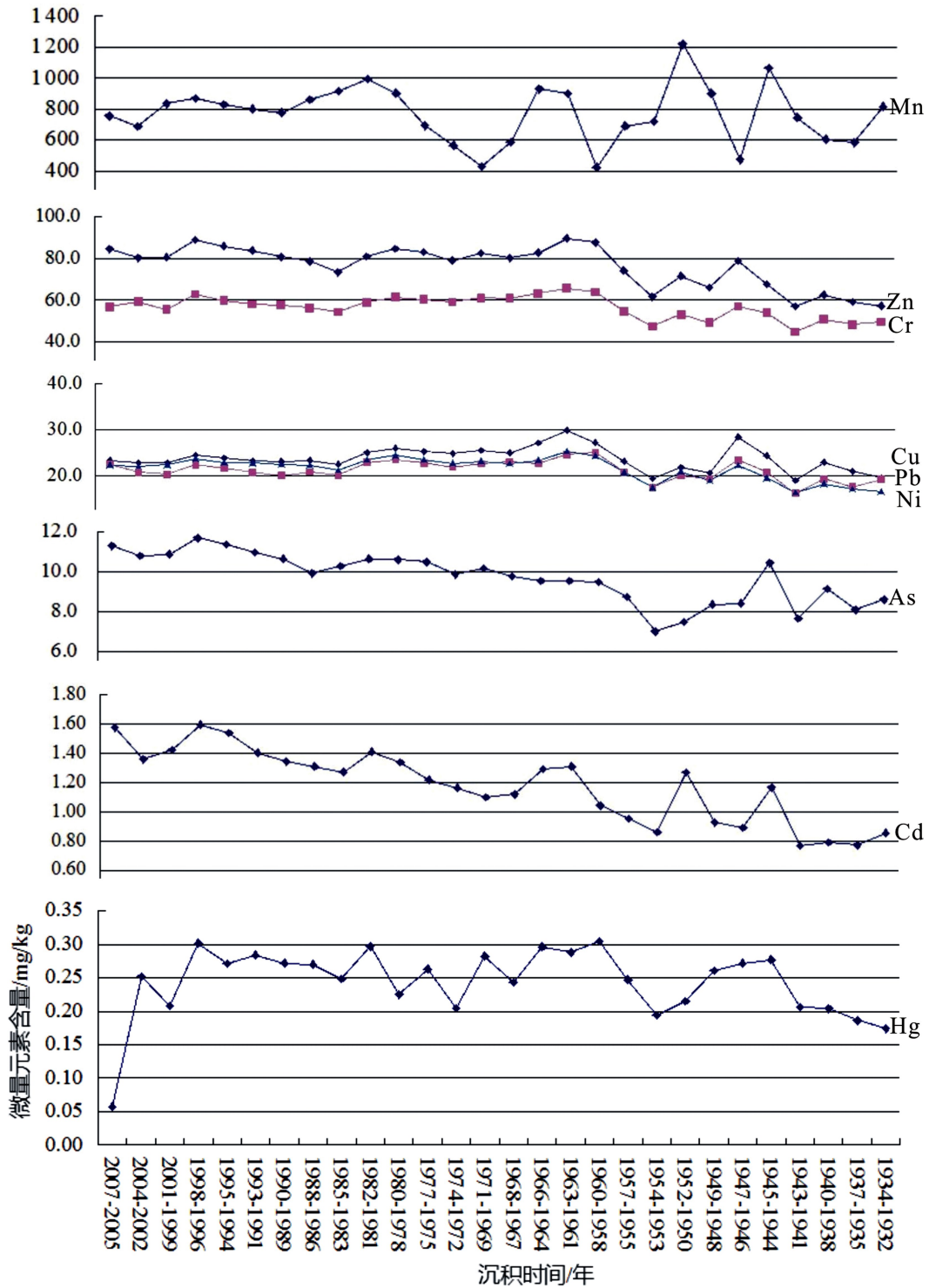


图4 地下河沉积柱芯中微量元素的垂直分布

Fig. 4 Vertical distribution of trace elements content in sediment cores

从图 4 中看,Zn、Cr、Cu、Pb 和 Ni 5 种元素的曲线非常相似,有 3 个峰值,在 1938—1940 年、1946—1947 年、1958—1963 年;As 曲线在 1938—1940 年、1944—1945 年出现两个峰值后,于 1955—1957 年起大幅波动上升,As 曲线不同于其他元素,原因是 As 为类金属元素具有两性,在岩溶区弱碱性水环境中可能显非金属性质;Mn 有 4 个峰值,峰形显得比 Zn、Cr、Cu、Pb、Ni 和 As 6 种元素有些超前,且波动幅度很大(在 $400 \sim 1\,200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);Cd 峰形与 Mn 相似。Hg 在 1944—1949 年有个较大峰值,1958 年上升到最高值后上下起伏,至 1998 年后开始急剧下降 5 倍。总体来说,除 Hg 表层(在 2005—2007 年)降幅较大外,其余 8 种元素在 1958—1960 年前波动幅度大于 1961 年以后。各金属元素的共同特征是在 1958—1963 年达到最高或较高峰值。

资料表明^[11],沉积物中各元素曲线相似,说明其来源相同;曲线变幅较大,说明该元素来源于人为污染,变幅较小,则多数来源于地球化学背景。《乐业县志》资料记载,1939 年 5 月县境内有 4000 名农民攻打乐业县政府的重大事件后遭镇压,战争需大量金属铁制造武器,这一事件与沉积柱 1939—1940 年段中 Fe、Zn、Cr、Cu、Pb、Ni、As 有一个较小的峰值时间一致,柱中 Mn、Cd、Hg 变化不大,恰好进一步说明环境中 Cd、Hg、Mn 受到极少污染。1944 年冬,日本军攻入广西,广西国民政府部分疏散乐业,这段时间可能造成环境污染,因此沉积柱在 1944—1945 年段中 Hg、Cu、Pb、Ni、Zn、Cr、Fe、As、Mn、Cd 和 SOM 升高,且前 6 种重金属元素峰值有滞后现象。1955—1957 年社会逐渐稳定,沉积柱中除 Mn 外,其他重金属元素开始升高,到 1958—1963 年大跃进大炼钢铁期间,各重金属全面升高(Mn 和 Cd 有滞后现象),记录了大炼钢铁造成的环境污染。1978—1982 年改革开放年代以及 1994—1996 年社会经济高速发展期,沉积柱中除 Ca 和 Mg(造岩元素)外,其余各重金属元素浓度均有小幅增高。2000 年之后,Cd 污染有小幅增加,这可能与流域内使用含镉电池、颜料和施用含镉超标化肥有关;但 Hg 污染则大幅降低,这与流域内禁止使用含汞电池,含汞杀虫剂以及减少燃煤使用等措施有关。

3.3 沉积柱芯中金属元素来源分析

3.3.1 相关性分析

采用皮尔逊相关性分析元素之间的相关程度,当 $r=0$ 时,无相关; $0 < r \leq 0.3$ 时,弱相关; $0.3 \leq r < 0.5$ 时,低度相关; $0.5 \leq r < 0.8$ 时,中度相关; $0.8 \leq r \leq$

1.0 时,高度相关。表 2 数据显示,金属元素间显示高度正相关的有:Cu 与 Pb、Ni、Cr、Fe、MgO、SOM;Pb 与 Zn、Ni、Cr、Fe、MgO;Zn 与 Ni、Cr、MgO;Ni 与 Cr、MgO;As 与 Cd;Fe 与 MgO,说明这些元素具有同源性,在来源、运输、沉积等方面有着较为相似的地球化学行为。中度正相关的有:Cu 与 Zn;Pb 与 As、SOM;Zn 与 As、Cd、Fe、CaO、SOM;Ni 与 Cd、Hg、Fe、As、SOM;Cr 与 As、Cd、Hg、SOM;As 与 CaO;Cd 与 CaO、MgO;Fe 与 SOM。Mn 与 Cu、Pb、Zn、Cr、As、Hg、Mn、CaO、MgO 和 SOM 无相关性;SOM 与 As、Cd、Mn 和 CaO 无相关性。文献[14]表明沉积柱芯中相关性化学元素越多,说明来自同一相对稳定外源污染的可能性越大,并且污染物分布类型越相近。那些水源来自同一相对稳定外源污染的沉积柱芯中的重金属与 SOM 表现出更显著的相关性,沉积物中有机质数量是影响其中重金属含量的因素之一^[20-21]。本研究 Cu 与 SOM 存在极强相关,SOM 又与农业生产存在对应关系,这与农业使用硫酸铜杀菌剂有较大关系。乐业县处于百朗地下河的中游,地下河自甘田镇暗、明交替至乐业县城罗妹洞再潜入地下后,下游段无大的污水排入地下河,因此从罗妹洞排入的污水是相对稳定的污染源。据此分析,本沉积柱芯中金属元素两两之间具有极强相关性的,其同一来源的可能性较大。例如,Cu、Pb、Ni、Cr、Fe 项两两之间相关性极强,这 5 项可归为同一类污染源(或自然来源或人为来源);同理,As 与 Cd 为同一类污染源。

3.3.2 聚类分析

沉积柱所含重金属元素可分为 3 类。第一类为变异系数在 $8.7\% \sim 10.0\%$ 之间的 Fe、Cr、Pb,它们在环境(沉积柱)中变化小,说明主要来源于自然地球化学背景,但 Fe 受到武器制造、大炼钢铁和经济发展的影响,因此部分来自人为活动输入。第二类为变异系数在 $11.0\% \sim 20.0\%$ 之间的 Cu、Ni、Zn、As、MgO,说明元素在环境中变化不大,来源较为稳定,沉积柱虽然受到一定的人为活动的影响,但来源仍然以自然源为主。第三类为变异系数大于 20.0% 以上的 Cd、Hg、Mn、CaO 和 SOM,主要受人为污染所致。结合沉积柱中各元素的相关性分析,第一类 Cr、Pb 2 种元素两两为极强相关,且变异系数较小,因此 Cr、Pb 2 种主要来源于自然环境;第二类 Cu、Ni、Zn、As、MgO 中,Cu 与 Ni、MgO 极强相关,Zn 与 Cu、As 只是中等相关(即相关不大),且变异系数较中等,因此它们来源为自然和人为混合源;第三类 Cd、Hg、Mn、CaO 和 SOM 中,CaO 与 Cd 为中等相关,其他元素

表 2 柱中重金属元素及 SOM 间的相关矩阵($n=28$)

Table 2 Correlation matrix of heavy metals and TOC in sediment cores ($n=28$)

元素	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	As	Cd	Hg	Mn	TFe	CaO	MgO	TOC
Cu	1												
Pb	0.913 5	1											
Zn	0.768 8	0.855 1	1										
Ni	0.826 5	0.890 6	0.978 5	1									
Cr	0.863 1	0.919 0	0.940 4	0.953 9	1								
As	0.390 3	0.514 0	0.723 1	0.663 9	0.653 7	1							
Cd	0.351 0	0.490 8	0.780 9	0.728 0	0.650 4	0.828 2	1						
Hg	0.401 3	0.401 3	0.416 5	0.728 0	0.507 8	0.210 4	0.164 4	1					
Mn	-0.163 6	-0.136 1	-0.040 5	0.472 2	-0.086 6	0.084 0	0.427 5	0.059 6	1				
TFe	0.875 4	0.833 1	0.728 8	0.770 0	0.828 5	0.494 6	0.286 5	0.556 5	-0.376 3	1			
CaO	0.020 8	0.120 7	0.532 9	0.402 9	0.331 7	0.766 2	0.778 1	0.043 0	0.123 5	0.103 0	1		
MgO	0.865 2	0.873 1	0.891 7	0.939 1	0.906 9	0.477 8	0.540 8	0.564 2	-0.067 0	0.800 3	0.194 2	1	
TOC	0.805 8	0.772 0	0.507 4	0.542 4	0.609 4	0.292 3	0.159 0	0.364 6	-0.186 9	0.706 8	-0.119 3	0.615 2	1

两两之间无相关性,且变异系数比较大,说明它们主要来源于人为污染;另外,自 1975 年 CaO 浓度迅速增加时 Cd 也随之增加,说明沉积柱中的 Cd 有部分来源于自然,这可以从天坑顶部和底部土壤中 Cd 含量(高背景值)显著高于沉积物得到证实。

3.3.3 重金属与多环芳烃相关性分析

前期作者已对沉积柱中的多环芳烃(PAHs)有机污染物进行了研究^[16],表明百朗地下河流域沉积

柱中 PAHs 来源以燃煤、木材为主。PAHs 的数据采集于另一支同时采集的沉积柱(21 cm)。沉积柱 1~5 cm 区间按间隔 1 cm 切割,6~21 cm 区间按间隔 2 cm 切割,为较好找出金属元素与 PAHs 的相关性,本次将重金属元素的含量同样在 1~5 cm 区间按 1 cm 计算,在 6~21 cm 区间按间隔 2 cm 计算平均值。重金属元素与 PAHs 的皮尔逊相关系数见表 3。表 3 中看出,在选择数据较全的 12 种多环芳烃中,只

表 3 沉积柱中重金属元素与多环芳烃的相关矩阵($n=13$)

Table 3 Correlation matrix of heavy metals and PAHs in sediment cores ($n=13$)

元素/PAHs	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	As	Hg	TFe	Cr
Nap	-0.012 8	-0.097 1	-0.569 8	-0.496 1	-0.371 2	-0.793 8	0.001 2	-0.264 6	-0.305 7
Acy	0.534 6	0.420 4	-0.000 6	-0.327 4	0.299 9	-0.268 2	0.154 3	0.423 6	0.231 5
Flu	-0.389 4	-0.326 1	-0.493 4	-0.169 6	-0.586 4	-0.490 1	-0.200 9	-0.520 9	0.010 3
Phe	-0.161 6	0.044 7	0.220 6	0.381 3	-0.058 8	0.386 6	-0.051 2	-0.269 1	-0.049 2
Ant	-0.282 0	-0.086 3	-0.018 4	0.325 3	-0.217 0	0.167 6	-0.172 4	-0.395 5	-0.118 3
FlA	-0.298 0	-0.123 6	0.130 3	0.352 3	-0.163 2	0.291 0	-0.149 2	-0.315 1	-0.086 4
Pyr	-0.444 6	-0.231 5	0.070 0	0.429 4	-0.245 6	0.312 6	-0.165 9	-0.374 4	-0.162 6
BaA	-0.393 7	-0.130 3	-0.040 7	0.141 9	-0.351 1	0.074 1	-0.365 2	-0.411 6	-0.078 5
Chr	-0.477 2	-0.243 3	0.030 0	0.287 5	-0.453 0	0.342 5	-0.529 7	-0.503 9	-0.358 4
BbF	-0.313 2	-0.161 7	0.167 4	0.378 6	-0.265 6	0.275 6	-0.291 1	-0.325 3	-0.091 4
BkF	-0.456 1	-0.307 6	-0.069 2	0.261 7	-0.359 1	0.105 6	-0.457 3	-0.461 0	-0.182 5
BaP	-0.176 7	-0.130 7	0.586 6	0.542 2	0.119 0	0.622 0	0.297 7	-0.107 9	0.212 0
ΣLMW	-0.022 8	0.176 8	0.094 2	0.204 9	-0.057 4	0.143 7	-0.098 9	-0.215 0	-0.012 0
ΣHMW	-0.346 6	-0.223 0	0.569 2	0.618 5	-0.049 7	0.715 3	0.093 7	-0.282 6	0.102 3
ΣPAHs	-0.335 1	-0.188 6	0.526 7	0.605 1	-0.072 8	0.682 9	0.065 9	-0.311 9	0.076 4

有苯并[a]芘与 Zn、Cd 和 As, 蒽烯与 Cu 呈中等程度相关, 其余 11 种与其他金属呈弱相关, 同时总 PAHs 和重组 HMWPAHs(4—6 环 PAHs) 与 Zn、Cd 和 As 呈中等程度相关, 而与轻组 LMWPAHs(2—3 环 PAHs) 无关。研究区多环芳烃主要来源于燃煤燃烧, 苯并[a]芘是其重要成分之一, 可以进一步证实 Zn、Cd 和 As 部分来源人为的燃煤污染, 其结果与聚类分析基本一致。李庆召等^[22] 研究报道了厦门湾海域表层沉积物中 Zn 与三环、Cd 和 As 与二环的多环芳烃矩相关性显著(可能与石油或油料燃烧有关), 而本研究表明, Zn、Cd 和 As 来源与高环的 PAHs 有一定相关, 即与燃煤有关。

4 结 论

(1) 采用测试沉积柱芯中金属元素和有机质浓度, 结合²¹⁰Pb 定年和历史事件记载的方法, 可以较好的重建 1932—2007 年间百朗地下河流域的元素污染历史。总体上各重金属元素的分布趋势相似, 呈现不同程度的上升趋势。

(2) 历史上流域中规模农民运动、抗日战争、大跃进、改革开放初期和快速发展期的经济社会发展等事件是造成百朗地下河重金属元素污染的主要原因; 沉积柱中钙与镁的垂直变化可以推测流域岩溶石山地区进入一个新的建设高潮。

(3) 金属元素间显示高度正相关的有: Cu 与 Pb、Ni、Cr、Fe、MgO、SOM; Pb 与 Zn、Ni、Cr、Fe、MgO; Zn 与 Ni、Cr、MgO; Ni 与 Cr、MgO; As 与 Cd; Fe 与 MgO, 说明这些元素具有同源性, 在来源、运输、沉积等方面有着较为相似的地球化学行为。

(4) 聚类分析表明, Cr、Pb 主要来源于自然环境, Fe、Cd、Cu、Ni、Zn、As、MgO 来源为自然环境和人为活动, Hg、Mn、CaO 和 SOM 主要来源人为活动; 与多环芳烃相关性分析显示 Zn、Cd 和 As 部分来源人为燃煤污染。

参考文献

- [1] 万国江. 环境质量的地球化学原理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.
- [2] Buckley D E, Smith J N, Winters G V. Accumulation of contaminant metal in marine sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: environmental factors and historical trends[J]. Applied Geochemistry, 1995, 10(94): 175-195.
- [3] Buckley D E, Winters G V. Geochemical characteristics of contaminated surficial sediments in Halifax Harbour: impact of waste discharge[J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 1992, 29(12): 2617-2639.
- [4] 邹天森, 康文婷, 张金良, 等. 我国主要城市大气重金属的污染水平及分布特征[J]. 环境科学研究, 2015, 28(7): 1053-1061.
- [5] 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[J]. 地质地球化学, 1998, 26(2): 1-8.
- [6] Li Xiang-dong, W H Wai, Li Y S. Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China[J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(5): 567-581.
- [7] 朱学稳, 黄保健, 朱德浩, 等. 广西乐业大石围天坑群发现 探测定义与研究[M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2003, 1-17.
- [8] Delgado J, Barba-Briosio C, Nieto J M, et al. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): Surficial sediments[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409, (19): 3666-3679.
- [9] Santschi P H, Presley B J, Wade T L, et al. History contamination of PAHs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay Sediment cores[J]. Marine Environmental Research, 2001, 52(1): 51-79.
- [10] 马玉, 李团结, 高全洲, 等. 珠江口沉积物重金属背景值及其污染研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(3): 712-719.
- [11] 于瑞莲, 胡恭任, 郑志敏. 泉州湾洛阳江河口潮间带沉积物中重金属来源分析[J]. 矿物学报, 2013, 33(1): 10-18.
- [12] 李仁英, 杨浩, 王丽, 等. 滇池沉积物中重金属的形态分布特征[J]. 土壤, 2008, 40(2): 264-268.
- [13] 王国平, 刘景双, 高峰. 向海湿地沉积芯重金属对流域环境污染示踪[J]. 地理科学, 2001, 21(6): 549-553.
- [14] 罗文艺, 靳孟贵, 何巧林, 等. 黄河河南段河漫滩沉积柱重金属元素分布规律[J]. 人民黄河, 2008, 30(9): 53-54, 57.
- [15] 乐业县志编纂委员会. 乐业县志[M]. 南宁: 广西人民出版社, 2002.
- [16] Kong Xiang-sheng, Luan Ri-jian, Miao Ying, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment cores from the Dashiwei Tiankeng reach in the Bailang underground river, South China[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 73(9): 5535-5543.
- [17] 国家环境保护局等. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990, 87, 330-378, 494-496.
- [18] Li Q S, Wu Z F, Chu B, et al. Heavy metals in coastal wetland sediments of the Pearl River Estuary, China[J]. Environmental Pollution, 2007, 149(2): 158-164.
- [19] 宋照亮. 喀斯特流域风化成土作用及其矿质元素行为与环境质量[D]. 中国科学院研究生院, 2006, 47-57.
- [20] Bilali L E, Rasmussen P E, Hall GEM, et al. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(9): 1171-1181.
- [21] Rasmussen P E, Villard D J, Gardner H D, et al. Mercury in lake sediments of the Precambrian Shield near Huntsville, Ontario, Canada[J]. Environmental Geology, 1998, 33(2-3): 170-181.
- [22] 李庆召, 李国新, 罗专溪, 等. 厦门湾海域表层沉积物重金属和多环芳烃污染特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 2009, 28(6): 869-875.

Sedimentary record of metal elements in the Dashiwei sinkhole section of Bailang underground river, Guangxi

KONG Xiangsheng¹, LUAN Rijian², HONG Tao¹, QIN Xiaoqun¹, QI Shihua

(1. *Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Ecosystem and Treatment of Rocky Desertification, MLR, Guilin, Guangxi 541004, China;*

2. *Shandong Testing Center of China Metallurgical Geology Bureau, Ji'nan, Shandong 250014, China;*

3. *State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, Ministry of Education, China University of Geoscience, Wuhan, Hubei 430074, China)*

Abstract In this work, the concentration of metal elements and sediment organic matter (SOM) in sediment cores of the Dashiwei sinkhole section from the Bailang underground river has been studied, and the pollution history of the river basin from 1932 to 2007 has been reconstructed by combining the ²¹⁰Pb dating and historical records. The results show that concentrations of main toxic heavy metals Cd and Hg in the sediment cores are high, which are 3.4 and 0.6 times than the soil background values of Guangxi, respectively, even more than 11.2 and 2.7 times of the soil background value throughout China, respectively. On the whole, the distributions of heavy metal elements have a similar increase tendency in the sediment cores. The vertical distribution of metal elements in the sediment cores shows that metal element pollution in the underground river were associated with many events in history, such as peasant movement, the war of Anti-Japanese, Great Leap Forward age, the early stage of reform and opening up, and the rapid development of economy. Especially, the vertical variation of Ca and Mg in the sediment core records indicates that a new construction climax has begun in this karst mountain area since 1983. Correlation and clustering analyses show that, (1) Cr and Pb came mainly from natural environment, (2) Cu, Ni, Zn, As and MgO originated from natural environment and artificial sources, (3) Cd, Hg, Mn, CaO and SOM stemmed from artificial pollution sources. Correlation analysis with polycyclic aromatic hydrocarbons suggests that part of Zn, Cd and As came from coal combustion. In a nutshell, metal elements in the sediment cores better recorded pollution history of the Bailang underground river.

Key words Bailang underground river, metal elements, sediment core, historic record

(编辑 张玲)