

文章编号: 0254-5357(2008)03-0184-05

辽宁省浑河流域底质中重金属元素地球化学特征

马力, 杨晓波, 佟成冶, 乌爱军, 刘明华
(辽宁地质矿产调查院, 辽宁 沈阳 130032)

摘要:通过对浑河流域内底质采样, 系统分析 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 等 8 种重金属元素, 了解其含量和空间分布等特征。研究证实, 冶炼和化工生产等对浑河底质的地球化学特征带来极大影响, 造成细河等区域内的底质中 Cd 等重金属元素含量升高。对浑河底的系统分析工作, 为深入研究流域环境质量和农业规划等提供借鉴方法和基础数据。

关键词:地球化学特征; 重金属元素; 底质; 浑河流域

中图分类号: P596 **文献标识码:** A

The Geochemical Characteristics of Heavy Metal Elements in Sediments of Hunhe Drainage Area in Liaoning Province

MA Li, YANG Xiao-bo, Tong Cheng-ye, WU Ai-Jun, LIU Ming-hua
(Liaoning Institute of Geological Survey, Shenyang 110032, China)

Abstract: In order to get the clear understanding of the content and distribution features of eight heavy metal elements, including As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn, the sediment samples from Hunhe river, which flows through the Shenyang and Fushun cities, were sampled and analyzed. The results from this study confirm that the industrial activities along the river strongly affect the geochemistry features of sediments in Hunhe river drainage area and cause heavy metal contamination, especially cadmium contamination. The study also provides the methods for further environment quality research and basic data for agriculture planning in this river drainage area.

Key words: geochemical characteristics; heavy metal element; sediment; Hunhe river drainage area

近年来, 随着重金属污染成为全球问题, 河流底质重金属元素地球化学特征研究正受到更多关注。河流底质的地球化学特征研究主要集中在两个方面: 通过河流底质中元素的迁移、转化和富集规律, 总结流域整体风化特征^[1-5], 弥补利用岩石和土壤研究风化特征的单一和不足^[6-7]; 通过河流底质, 或与土壤、水等介质相结合, 研究矿山开采、金属冶炼和城市化对生态环境造成的影响^[8-12]。

相对水体而言, 重金属元素在河流底质的赋存

具有一定的持久性, 富集规律反映出较长时间段内人为活动对河流环境影响的强度和特征。因此, 河流底质可作为评价河流和相关系统环境质量的重要内容之一。长久以来河流的环境质量评价以水体为主要对象^[13], 由于河流水体流动性强, 水质变化大, 极易受到气候和人为因素的干扰, 缺乏稳定性和持久性, 对于单独的取样只能反映较短时期内的环境状况。底质则具有相对的稳定性, 特别是重金属元素较容易在底质中产生积累, 可以在一定程度上反

收稿日期: 2007-07-06; 修订日期: 2007-09-03

基金项目: 国土资源地质大调查——辽宁省辽河流域农业地质调查项目资助(2004142000004)

作者简介: 马力(1970-), 男, 吉林九台市人, 博士, 现从事环境地球化学研究。E-mail: mali119@sina.com。

映河流环境质量的持续状况。因此,底质的环境质量评价也逐渐受到关注,但由于缺乏相应的评价标准,给质量等级划分等工作带来一定困难^[14-15]。

本次研究工作对浑河流域内的底质进行了系统取样,范围包括浑河干流、灌渠、细河及蒲河等支流。对 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 等重金属元素含量进行分析,掌握浑河流域内重金属的分布状况,为了解沈阳及周边地区的环境状况、制定相应的底质环境质量标准及环境治理等工作提供参考数据。

1 自然地理概况

浑河发源于抚顺市清原县滚马岭,流经抚顺、沈阳、辽阳、鞍山,到盘锦与太子河汇流成大辽河,经营口注入渤海,干流长 415 km,流域面积 11481 km²。其中,干流在沈阳城市段长 56.94 km,城区段(即东陵大桥至浑河大闸)长达 28.6 km。浑河流域是辽宁的政治经济中心,工业发达,人口密集。

浑河重要支流有两条——细河和蒲河。其中,细河源于铁西区卫工明渠南端,全长 78.2 km,在辽中县黄腊坨子村汇入浑河。细河是沈阳工业区生产和生活污水排放的主要河流,周边地区的土壤、地下水、空气污染十分严重。另一支流蒲河发源于辉山,穿越沈北地区的 102、203 和 101 国道,全长 33.3 km,在蒲河沿汇入浑河,境内流域面积 191 km²。蒲河在沈阳市内的支流称北运河(北部河段)和南运河(南部河段)流经的北陵是皇太极的陵寝,现为公园。

2 样品采集与分析

采样点主要布置在浑河干流以及主要支流(如细河和蒲河)上,对于重要河段和受关注河段的样点布控较密集,对于小支流和灌渠也适当分配一定数量。样品采集河流枯水期水面之下的细粒沉积物,如淤泥和细砂。样品阴干后,用 0.833 mm(20 目)尼龙筛过筛,取筛下部分进行测试。

分析测试工作由国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心完成。分析测试过程中通过使用中国地质调查局提供的标准样品、送样者预先插入的重复样品和分析测试者自身插入的密码样检验分析测试精度。

3 底质中重金属元素的地球化学特征

浑河流域内 Cd、Hg、Pb 和 Zn 等重金属元素的

地球化学特征受人为因素的强烈影响,有着独特的分布规律。

3.1 底质中重金属元素的含量分布特征

浑河流域底质中 Cd、Hg、Pb 和 Zn 等重金属含量(表 1、图 1)整体高出全国其他水系和辽河流域水系沉积物,且元素的含量分布范围较大,不服从正态分布或对数正态分布。

表 1 浑河流域底质中重金属元素含量统计
Table 1 Statistics of heavy metal element contents in sediments from Hunhe drainage area

统计项目	样品数	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$							
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
浑河平均	98	10	1.79	87	74	0.294	34	60	172
浑河 干流	32	6	0.2	80	37	0.118	34	26	93
小支流及灌渠	8	8	0.22	81	35	0.129	32	32	104
大伙房水库	6	7	0.34	101	38	0.065	36	25	101
蒲河 干流	23	9	0.53	67	38	0.142	25	36	138
南北运河	10	17	2.04	91	87	0.501	42	141	215
支流及灌渠	6	7	0.55	63	27	0.103	25	30	86
细河 干流	8	28	12.14	181	416	1.556	59	208	688
卫工明渠	2	15	5.78	95	99	0.715	35	237	316
灌渠	3	10	6.89	84	57	0.286	35	55	173
全国水系沉积物平均值	44 422	9.1	0.13	58	21	0.042	24	25	68
辽河水系沉积物平均值	385	9	1.1	65	39	0.160	25	51	172
黄河水系沉积物平均值	10	8	0.08	60	13	0.015	20	15	40
长江水系沉积物平均值	5	10	0.25	82	35	0.080	33	27	78
珠江水系沉积物平均值	3	17	0.09	86	38	0.093	35	30	8

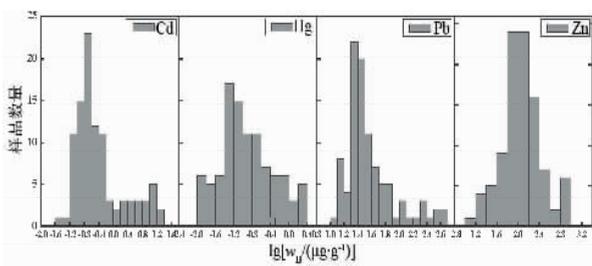


图 1 浑河流域底质中重金属元素 Cd、Hg、Pb、Zn 含量直方图

Fig. 1 Histograms of heavy metal element contents in sediments from Hunhe drainage area

Cd 浑河流域底质中镉的含量水平很高,平均含量为 1.79 $\mu\text{g}/\text{g}$,是中国水系沉积物平均值^[16](后文简称“全国平均值”)的 12 倍,是长江、珠江和黄河水系沉积物平均值的 7~23 倍。浑河干流底质中 Cd 含量低,平均 0.20 $\mu\text{g}/\text{g}$,是浑河流域底质平均含量的 11% 左右,流域内灌渠和作为沈阳市重要水源地的大伙房水库底质中 Cd 含量都较低,分别为 0.22 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和 0.34 $\mu\text{g}/\text{g}$,小于全国平均值和浑河流

域底质平均含量。含量最高的区域是细河,其干流中 Cd 的平均含量 12.14 $\mu\text{g/g}$,是全国平均值的 87 倍左右。卫工明渠及细河灌渠底质中 Cd 含量也很高。在蒲河流域内作为城市内河的南运河和北运河底质中 Cd 含量略高,平均 2.04 $\mu\text{g/g}$,超出浑河流域的平均含量。

Hg 浑河流域底质中 Hg 含量水平仅次于 Cd,平均含量 0.294 $\mu\text{g/g}$,是全国平均值的 7 倍、黄河水系沉积物平均值的 19 倍、长江和珠江水系沉积物平均值的 3 倍以上。浑河干流底质中 Hg 含量偏低,仅为浑河流域平均含量的 40%。大伙房水库底质中含量最低(0.065 $\mu\text{g/g}$)。细河干流底质中 Hg 含量最高,达到 1.556 $\mu\text{g/g}$,是全国平均值的 37 倍。卫工明渠和细河灌渠的含量也都远高出全国平均值。蒲河流域内南、北运河底质中 Hg 含量较高,干流及灌渠略低。

Pb、Zn 浑河流域底质中 Pb、Zn 的含量水平较高,平均值分别为 60 $\mu\text{g/g}$ 和 172 $\mu\text{g/g}$,都在全国平均值的 2 倍以上。其流域内,仍以细河底质的含量最高,分别是全国平均值的 8~10 倍,卫工明渠 Pb 含量甚至超过其干流,达到 237 $\mu\text{g/g}$ 。蒲河流域内,南北运河的 Pb、Zn 含量最高,超过蒲河流域内其他区域。浑河干流、大伙房水库、小支流和灌区的 Pb、Zn 含量都相对较低。

As、Cu、Cr 和 Ni 浑河底质中 4 种重金属元素的含量水平只有 Cu 相对较高,其他相对略低。Cu 的平均含量 74 $\mu\text{g/g}$,是全国平均值的 3 倍以上,Cr、Ni 平均含量分别是 87 $\mu\text{g/g}$ 和 34 $\mu\text{g/g}$,为全国平均值的一倍多;As 的含量则与全国平均值基本相当。这些元素在细河干流底质中含量都高出其他区域。

与辽河流域底质中重金属元素平均含量相比,浑河底质中重金属富集程度也相对较高。浑河与辽河流域底质重金属元素含量比值中 Cu 的数值最大,为 1.92,其次为 Hg 和 Cd,分别是 1.84 和 1.63,Ni、Cr、Pb 和 As 略低,Zn 基本相当。由于进行辽河流域底质重金属含量统计时,浑河流域样品也参与其中,加之其他区域也存在不同程度重金属人为富集,使辽河流域底质中 Cd 为代表的重金属平均含量高出国主要水系沉积物含量。以此为参照,浑河流域底质重金属富集已经达到很高程度,细河等河段的状况则更为严重。

3.2 重金属元素含量的空间变化

浑河流域内各次级流域相比,Cd 等 8 种重金

属元素含量分布极不均匀(图 2)。浑河干流流经抚顺和沈阳两大城市,上游的大伙房水库是沈阳市主要饮用水源供应地,沈阳-抚顺段是沈阳市景观开发的重要区段,因此成为本次工作重点关注的对象,布置的采样点密集。

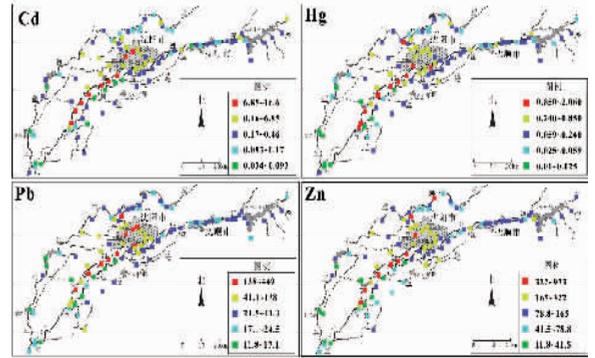


图 2 浑河流域底质中 Cd、Hg、Pb 和 Zn 含量空间分布
Fig. 2 The spatial distribution of Cd, Hg, Pb and Zn contents in sediments from Hunhe drainage area
含量单位 $\mu\text{g/g}$ 。

图 2 结果显示,浑河干流底质中重金属元素整体含量处于全流域很低水平,也低于辽河流域,略高于黄河,与长江及珠江相差不多。沈-抚顺灌渠是有名的污灌渠,长期接纳抚顺的工业废水进行农田灌溉,生态影响较大^[17]。本次调查显示其底质中各种重金属元素相对较低,这与近期的大力治理有一定关系。浑河干流重金属元素含量的空间变化按特征可划分为三段:抚顺上游段、沈阳-抚顺段和沈阳下游段。在抚顺上游河段,底质中各元素含量差异小,变化平稳,少数大伙房水库底质样品含量略高。进入沈阳-抚顺段后,元素含量普遍升高,并产生明显的跳跃变化,其中 Hg 的变化幅度最大。沈阳下游河段的各元素含量呈降低趋势,但依然存在较大幅度的波动(见图 3、表 2)。

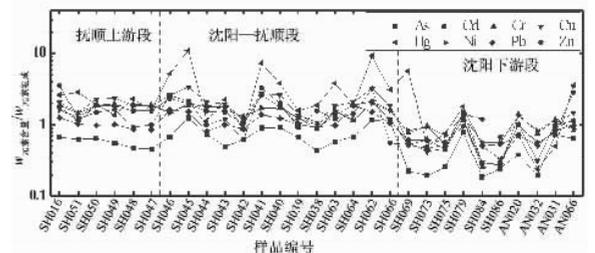


图 3 浑河干流底质中重金属元素含量分布图
Fig. 3 Spatial distribution of heavy metal element contents in sediments from Hunhe drainage area

重金属高含量样品主要集中在细河流域,自卫工明渠至其干流范围内底质中重金属元素含量远高出浑河流域的其他区域,是浑河干流和蒲河流域含量的几倍,甚至几十倍,含量值由上游(包括卫工明渠段)至下游逐渐升高,其中 Cd、Hg 的变化明显大于其他元素。

表2 浑河干流各河段底质重金属元素含量统计
Table 2 Contents of heavy metal elements from each of Hunhe main streams

流域区间	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$							
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
抚顺上游段	5	0.23	106	41	0.089	41	25	111
抚顺—沈阳段	7	0.24	90	45	0.172	37	30	112
沈阳下游段	3	0.14	47	16	0.061	22	17	48

蒲河流域内底质中重金属元素含量水平低于细河,含量差异性较大。由上游至下游,重金属含量总体呈降低趋势。蒲河干流底质含量很低,高含量样品以南运河和北运河区域内居多,但与细河流域相比仍相对较低,相差达数倍。

3.3 重金属元素含量的相关关系

对浑河流域底质 98 个样品的 8 个重金属元素含量进行 R 型聚类分析,以 $S = 0.8$ 为分类标准,可将变量划分为 3 组(图 4):一组(Hg、Zn、Cu、Cd),二组(As、Pb)和三组(Cr、Ni),其中 Cr、Ni 和其他元素含量的相关关系弱,Cd、Hg 等元素关系密切。

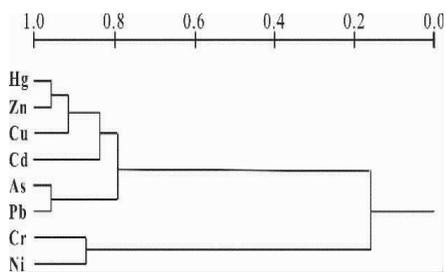


图4 浑河流域底质中重金属元素聚类谱系图

Fig. 4 The hierarchical cluster dendrogram of heavy metal elements in sediments from Hunhe drainage area

4 区域环境对底质中重金属含量的影响

浑河流域底质中重金属元素含量分布受到区域环境的巨大影响,高重金属含量底质所在河段都是工业发达、环境质量状况恶劣地区。

4.1 区域环境与底质中重金属含量空间分布的关系

浑河干流流经抚顺和沈阳两大工业城市,接纳了大量的工业和生活废水,重金属元素受到底质吸附作用影响,造成抚顺—沈阳之间河段的含量升高,沈阳下游段因众多小支流汇入,使含量在一定程度上降低。抚顺以下河段,采砂和清淤对河流的自然景观破坏极大,对底质产生强烈扰动,造成重金属元素含量的跳跃性变化。

细河上游主要支流卫工明渠流经昔日沈阳工业最为密集区域——铁西区,是该区工业、生活废水的排污渠道。作为沈阳市主要排污河渠,细河在上游接纳了卫工明渠、卫工暗渠和肇工暗渠的大量城市工业废水和生活污水,沿途流经沈阳新兴的“化工长廊”,各类污水不断汇入,长期高强度的排污活动造成河流底质中 Cd 等重金属含量极高。

蒲河底质中重金属含量相对较低,只有流经市内的南北运河较高。主要原因在于城市生活、工业污水的倾入,使该段河流环境质量受到影响。近期,蒲河上游的城市开发使蒲河水质下降很快,生物在 4~5 年中绝迹。由于底质受环境影响相对河水有一定的滞后性,重金属含量尚未达到细河或南、北运河这些受长期污染河段的水平。

4.2 底质中重金属地球化学特征差异性的影响因素

人为活动对浑河流域重金属元素地球化学特征的影响巨大。位于细河上游的沈阳铁西区曾是全国闻名的金属冶炼业和重工业集中区,以沈阳冶炼厂为代表的金属冶炼企业对周边环境产生严重污染。沈阳冶炼厂主要生产 Cu、Pb 和 Zn 等有色金属产品,是造成其排污渠道——卫工明渠及细河底质中重金属元素含量高,并密切相关的主要原因。沈阳冶炼厂现已搬迁,卫工明渠经多次清淤,使该段底质中重金属元素含量低于未经治理的下游河段。

Cr、Ni 的分布在很大程度上也受到人为因素影响,在细河流域底质中富集。Cr、Ni 的另一富集区域在大伙房水库区域,这里是低山、丘陵区,基岩为斜长角闪岩、片麻岩、浅粒岩、安山质火山岩等高铁族元素含量岩石^[18],受地质因素影响,形成高 Cr、Ni 含量的底质。

5 结语

浑河流域底质中 Cd、Hg、Pb 和 Zn 等重金属元素具有很高的含量水平,空间分布受人为因素影响

明显。高含量样品主要集中在浑河主要支流细河、南北运河以及浑河干流沈阳—抚顺段,均为工业和生活排污的下游河段,其底质中重金属元素含量高于流域内其他区域,也高于辽河流域平均值。Cd、Hg、Pb和Zn等元素的高度相关说明人为活动对这些元素的地球化学特征制约具有决定性,Cr、Ni含量的空间分布规律及相关性则说明二者的地球化学特征受到人为因素和自然因素的双重影响,并以人为影响为主。

河流底质中重金属元素的人为来源很多,冶金、化工、化学制药、电气、造纸、染料和纺织等都可成为其来源。综合考虑各种重金属元素的空间分布规律和相关性,认为在浑河流域内造成重金属元素富集的主要因素是金属冶炼业,其次是工业生产和生活排污,地质环境也起到一定作用。

6 参考文献

- [1] Zhang Chaosheng , Wang Lijun. Multi-element geochemistry of sediments from the Pearl River system , China [J]. *Applied Geochemistry* , 2001 , 16 : 1251 - 1259 .
- [2] Helenice Vital , Karl Stattegger. Major and trace elements of stream sediments from the lowermost Amazon River [J]. *Chemical Geology* 2000 , 168 : 151 - 168 .
- [3] Rohana Chandrajith , Dissanayake C B , Tobschall H J. Enrichment of high field strength elements in stream sediments of a Granulite Terrain in Sri Lanka-evidence for a mineralized belt [J]. *Chemical Geology* , 2001 , 175 : 259 - 271 .
- [4] 刘晓端 , 徐清 , 刘浏 , 等. 密云水库沉积物 - 水界面磷的地球化学作用 [J]. *岩矿测试* , 2004 , 23(4) : 246 - 250 .
- [5] 陈红军 , 徐怀曾 , 冯流 , 等. 永定河沉积物中磷的存在形态及其指示意义 [J]. *岩矿测试* , 2005 , 24(3) : 176 - 180 .
- [6] 马力 , 郝立波 , 潘军 , 等. 大兴安岭阿龙山地区流纹岩风化的地球化学特征 [J]. *吉林大学学报:地球科学版* 2003 , 33(3) : 296 - 230 .
- [7] 郝立波 , 马力 , 赵海滨. 岩石风化成土过程中元素均一化作用及机理 : 以大兴安岭北部火山岩区为例 [J]. *地球化学* 2004 , 2004 , 33(2) : 131 - 138 .
- [8] 马力 , 杨晓波 , 边维勇 , 等. 矿山开采对辽宁柴河流域生态环境的影响 [J]. *岩矿测试* , 2007 , 26(4) : 293 - 297 .
- [9] Casper S T , Mehra A , Farago M E , et al. Contamination of surface soils , river water and sediments by trace metals from copper processing industry in the Churnet River Valley , Staffordshire , UK [J]. *Environmental Geochemistry and Health* 2004 , 26 : 59 - 67 .
- [10] Song Y , Wilson M J , Moon H S , et al. Chemical and mineralogical forms of lead , zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes , sediments and soils in Korea [J]. *Applied Geochemistry* , 1999 , 14 : 621 - 633 .
- [11] Sanghoon Lee , Ji-Won Moon , Hi-Soo Moon. Heavy metals in the bed and suspended sediments of Anyang River , Korea : Implications for water quality [J]. *Environmental Geochemistry and Health* 2003 , 25 : 433 - 452 .
- [12] Claudia Herr N F Gray. Metal contamination of riverine sediments below the Avoca mines , South East Ireland [J]. *Environmental Geochemistry and Health* , 1997 , 19 : 73 - 82 .
- [13] 葛晓立 , 刘晓端 , 潘小川 , 等. 密云水库水体的地球化学特征 [J]. *岩矿测试* 2003 , 22(1) : 44 - 48 .
- [14] 张春霖 , 黄立勇 , 冯沾明. 用水系沉积物分析数据评价浙江土壤环境质量 [J]. *物探与化探* , 2005 , 29(4) : 329 - 333 .
- [15] 王立新 , 陈静生. 建立水体沉积物重金属质量基准的方法研究进展 [J]. *内蒙古大学学报:自然科学版* 2003 , 34(4) : 472 - 477 .
- [16] 鄢明才 , 迟清华. 中国东部地壳与岩石化学组成 [M]. 北京 : 科学出版社 , 1997 : 193 - 194 .
- [17] 王立仁 , 高敏. 沈阳郊区土壤及农产品重金属污染的现状评价 [J]. *辽宁农业职业技术学院学报* , 2001 , 3(3) : 11 - 14 .
- [18] 辽宁省地质矿产局. 辽宁省区域地质志 [M]. 北京 : 地质出版社 , 1989 : 574 - 575 .