

## 40年来江苏石梁河水库重金属污染的沉积记录\*

田海涛<sup>1,2</sup>, 张振克<sup>1\*\*</sup>, 丁海燕<sup>1,3</sup>, 李彦明<sup>1</sup>, 孟红明<sup>1</sup>

(1: 南京大学地理与海洋科学学院海岸与海岛开发教育部重点实验室, 南京 210093)

(2: 国家海洋局南海海洋工程勘察与环境研究院, 广州 510300)

(3: 盐城师范学院地理系, 盐城 224002)

**摘要:** 根据石梁河水库沉积物粒度和重金属元素(Cu, Cr, Zn, As 和 Pb)含量的分析, 结合 <sup>137</sup>Cs 放射性比活度精确定年, 研究了石梁河水库沉积速率和重金属的污染变化特征, 并利用地累积指数法评价了重金属的污染程度. 结果表明: 石梁河水库 40 年来平均淤积速率为 3.85cm/a, Cu, Cr 和 Zn 地累积指数一直小于 1, 处于轻微污染; As 污染水平变化较大, 现处于低水平的轻度污染; Pb 污染水平自柱底始持续恶化, 目前地累积指数大于 1, 且有污染加剧趋势.

**关键词:** 石梁河水库; <sup>137</sup>Cs 定年; 重金属; 地累积指数

## Recent 40-year sedimentary record of heavy metal pollution in the Shilianghe Reservoir, Jiangsu Province

TIAN Haitao<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhenke<sup>1</sup>, DING Haiyan<sup>1,3</sup>, LI Yanming<sup>1</sup> & MENG Hongming<sup>1</sup>

(1: *Key Laboratory of Coast and Island Development of the MOE, School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, P.R.China*)

(2: *South China Sea Marine Engineering and Environment Institute, SOA, Guangzhou 510300, P.R.China*)

(3: *Geographical Department of Yancheng Normal University, Yancheng 224002, P.R.China*)

**Abstract:** According to the analysis of the grain size, content of heavy metals (Cu, Cr, Zn, As and Pb) and <sup>137</sup>Cs dating in Shilianghe Reservoir, the sedimentary rate and pollution characteristic of heavy metals were investigated. The geo-accumulation index was used to assess the pollution degree of heavy metals. It showed that the averaged sedimentary rate was 3.85cm/a, and Cu, Cr and Zn were in the light polluted level with the geo-accumulation index less than 1 during the past 40 years. The geo-accumulation index of As fluctuated strongly, but now it was in the light polluted level. The geo-accumulation index of Pb was more than 1, and the pollution level increased gradually from the bottom of the core and trends to aggravate.

**Keywords:** Shilianghe Reservoir; <sup>137</sup>Cs dating; heavy metal; geo-accumulation index

水库作为陆地水环境的重要组成部分, 在工农业用水、生活用水、水产养殖、旅游开发、跨流域调水及调节区域气候等方面发挥着重要作用. 据中国水利统计资料, 2005 年不包括港、澳、台水库资料, 全国已建成各类水库 85108 座, 水库总库容  $5624 \times 10^8 \text{m}^3$ . 目前我国水库面临着淤积严重<sup>[1-2]</sup>、水质恶化<sup>[3]</sup>和富营养化加剧<sup>[4]</sup>等问题. 水库中重金属是一种潜在危害污染物, 可以通过食物链在生物体内富集, 严重威胁人类健康. 水体中重金属被悬浮颗粒吸附后聚集在沉积物中成为水环境污染程度的“指示剂”<sup>[5]</sup>, 其垂向变化是评价流域人类活动与自然相互作用过程的重要标志<sup>[6-7]</sup>.

石梁河水库是江苏省最大的人工水库, 位于江苏省东海县、赣榆县交界处, 西临山东临沭, 建于 1958-1962

\* 国家自然科学基金项目(40471128)资助. 2007-07-16 收稿; 2007-10-08 收修改稿. 田海涛, 男, 1983 年生, 硕士研究生; E-mail: hxstht@163.com.

\*\* 通讯作者; E-mail: zhangzk@nju.edu.cn.

年, 设计初始库容  $5.31 \times 10^8 \text{m}^3$ , 承纳沭河和部分沂河径流, 流域主要位于山东临沂市境内的鲁南低山丘陵区. 20世纪70年代扩挖的分沂入沭水道和修建的彭家道口泄洪闸、大官庄水利枢纽调控着沂沭河流域的径流变化. 20世纪七八十年代, 流域工农业迅速发展, 大量的化肥厂、制药厂、皮革厂及棉麻毛纺厂等相继投产, 20世纪90年代以来库区过度布集养殖网箱超负荷利用水体现象严重.

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品采集

2005年7月1日用重力采样器在石梁河水库远离采砂区且泄洪扰动较小的坝前位置采得两平行沉积柱样 SL8 和 SL8 A ( $34^\circ 46.415' \text{N}$ ,  $118^\circ 51.521' \text{E}$ ) (图 1), 水平相距 4m, 水深约 4.5m, 芯长分别为 196cm 和 198cm. 样品保留在 PVC 管密封, 带回实验室分析, 室内 SL8 柱按剖面所显示的纹泥层序以约 4cm 的间距分样, 进行粒度和地球化学元素分析; SL8 A 以 2cm 间距分样以测定  $^{137}\text{Cs}$  比活度用于定年.

### 1.2 实验分析

沉积物粒度用英国 Malvern 公司的 Master-sizer2000 激光粒度分析仪完成, 测量范围为  $0.02\text{--}2000\mu\text{m}$ , 重复测量误差小于 2%. 用于测定地球化学元素的沉积物研磨至 200 目以下后压片, 采用瑞士 ARL 公司制造的 X 射线荧光光谱仪 (X-Ray Fluorescence Spectrometer, 简称 XRF) 分析, 相对误差小于 5%.  $^{137}\text{Cs}$  放射性比活度采用美国 ORTEC 公司生产的 GMX50P4 高纯锗探测器及多通道分析仪组成的  $\gamma$  谱仪测定, 测量时间为 30000s 左右, 相对误差小于 10%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水库岩芯年代序列和沉积速率计算

在过去 50 年, 大气核爆炸试验释放了 220 多种放射性裂变产物,  $^{137}\text{Cs}$  是一种半衰期为 30.2a 的核爆炸散落物. 核爆炸逸散的放射性气溶胶中, 受到大气湍流和环流的作用而获得充分的扩散和稀释, 在重力和降水影响下比较均匀的沉降到地表. 目前  $^{137}\text{Cs}$  比活度蓄积峰精确定年技术在近 50 年沉积环境研究中已经得到广泛运用<sup>[8-9]</sup>.

$^{137}\text{Cs}$  比活度存在明显的波动, 垂向变化趋势有三个显著蓄积峰值 (图 2). 底部沉积物细砂组明显较高, 为原河道沉积. 根据全球核试验放射性物质沉降期确定的时标<sup>[10]</sup>和我国 1964 年核试验, 确定柱样沉积物 158cm 处出现的  $^{137}\text{Cs}$  比活度第一个蓄积峰对应时期是 1964 年, 第二个蓄积峰 56cm 深度处对应着全球核散落的高值期 1974-1975 年, 考虑沉积物的扰动和滞后效应定次要蓄积峰为 1975 年, 26cm 处的蓄积峰则与 1986 年苏联切尔诺贝利核泄漏相关, 标定为 1986 年. 根据  $^{137}\text{Cs}$  定年结果计算各阶段的沉积速率分别为  $9.27\text{cm/a}$  (1964-1975 年)、 $2.73\text{cm/a}$  (1975-1986 年) 和  $1.37\text{cm/a}$  (1986-2005 年), 40 年来平均沉积速率约为  $3.85\text{cm/a}$ . 水库淤积变化与其运行状况密切相关<sup>[11]</sup>, 石梁河水库运行初期处于蓄水状态, 大量泥沙沉降在死库容区淤积, 发挥正常调水功能后, 逐渐向冲淤平衡状态发展, 沉积速

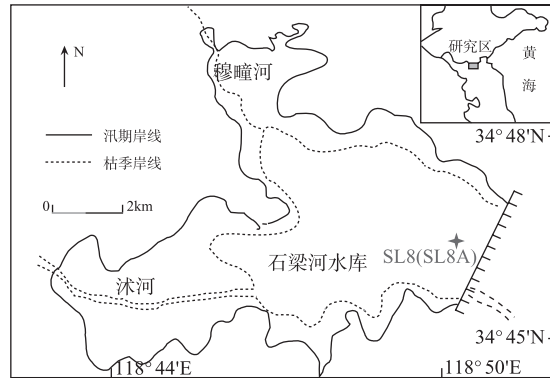


图 1 石梁河水库采样点位置

Fig.1 Core sites of Shilianghe Reservoir

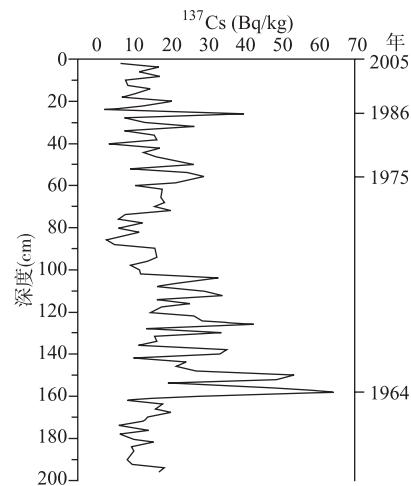


图 2 石梁河水库岩芯测年结果

Fig.2  $^{137}\text{Cs}$  activity-depth profile in Shilianghe Reservoir Core

率才有上述变化.

## 2.2 重金属变化规律

SL8柱平均粒径和重金属垂向变化(图3)可见, 沉积物平均粒径( $\Phi$ )均为7.5 $\mu\text{m}$ , 在102cm以下波动较小, 102cm至表层出现频繁变化, 80cm处颗粒组成相对最粗, 20cm以上由于淤积速率骤降而分样间距相对较大使分辨率降低, 粒度和元素含量波动较小. As含量变化范围为5.41–30.33 $\mu\text{g/g}$ , 平均含量为13.65 $\mu\text{g/g}$ , 从底部至40cm持续增加, 在80cm处存在特殊谷值, 40cm处出现峰值, 40cm以上含量急剧降低. Pb自底部含量一直增加, 仅在80cm处出现特殊谷值, 其含量在25.11–44.75 $\mu\text{g/g}$ 之间, 平均含量为35.30 $\mu\text{g/g}$ . Zn, Cu和Cr的变化规律相似, 从底部开始含量呈波动增加的趋势, 且在80cm处均发生突变出现谷值, 平均含量分别为85.45 $\mu\text{g/g}$ , 36.55 $\mu\text{g/g}$ 和84.42 $\mu\text{g/g}$ , 变化范围分别为49.34–101.81 $\mu\text{g/g}$ , 24.11–42.47 $\mu\text{g/g}$ 和60.10–93.81 $\mu\text{g/g}$ .

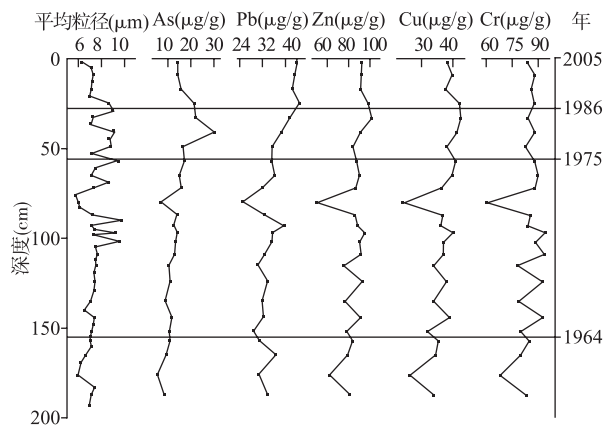


图3 石梁河水库岩芯粒度和重金属含量垂向变化曲线

Fig.3 Vertical profiles of grain size and heavy metal in Shilianghe Reservoir core

实验结果显示在80cm处颗粒最粗, 各重金属含量均出现异常谷值, 据沉积速率估算该深度代表1970年前后的沉积, 而1970年临沂地区遭受特大暴雨袭击, 大量小型水库、塘坝、堤堰被冲垮, 另由于文革期该区1200余万株树木被伐, 且20世纪60年代后期连年干旱, 大大加剧了水土流失, 扩大了暴雨造成的洪水事件的沉积记录<sup>[12-14]</sup>. 大量粗颗粒物被带至库区沉积下来, 使得依靠吸附于悬浮细颗粒物质的重金属元素较少, 含量突变出现谷值. 尽管以后也曾遭受类似洪灾, 但1973年后分沂入沭水道两端建成的彭家道口分洪闸和大官庄新沭河泄洪闸的建设有效的拦洪蓄泥减弱了泥沙对下游石梁河水库的直接影响, 沉积物的环境指标体现了人类活动对自然改造的响应.

## 2.3 重金属污染评价

地累积指数法是德国学者Müller提出的研究重金属污染特征的定量指标<sup>[15]</sup>, 在欧洲广泛被采用, 国内不少学者也用其来计算湖泊的重金属污染状况, 并反映自然变化特征和区分人类活动影响<sup>[16-17]</sup>. 公式为

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left( \frac{C_n}{kB_n} \right)$$

式中,  $C_n$  为元素在沉积物颗粒中的含量(mg/kg),  $B_n$  为元素的全球页岩背景值(mg/kg),  $k$  为考虑造岩运动可能引起的变动而取的系数(一般取  $k=1.5$ ). 由于柱状沉积柱重金属元素下部波动频繁, 无法将底部元素含量确定为理想背景值, 考虑石梁河水库上游地区棕壤广布, 故取山东棕壤中元素含量作为计算的背景值  $B_n$ (表1), 具体参照1986年农业环境背景值课题研究协作组成果<sup>[18]</sup>. Müller提出的污染程度分级标准(表2), As作为性质介于重金属和非金属之间的半金属也参与计算, 重金属元素的地累积指数(图4).

表 1 元素背景值

Tab.1 The background values of heavy metals

元素	Pb	Cr	Cu	Zn	As
背景值(mg/kg)	13.4	52.7	14.4	42	8.22

表 2 地累积指数评价标准

Tab.2 Geo-accumulation index in relation to pollution intensity

$I_{geo}$	污染程度
<0	无污染
0-1	无污染到中度污染(轻污染)
1-2	中度污染
2-3	中度污染到强污染
3-4	强污染
4-5	强污染到极强污染
>5	极强污染

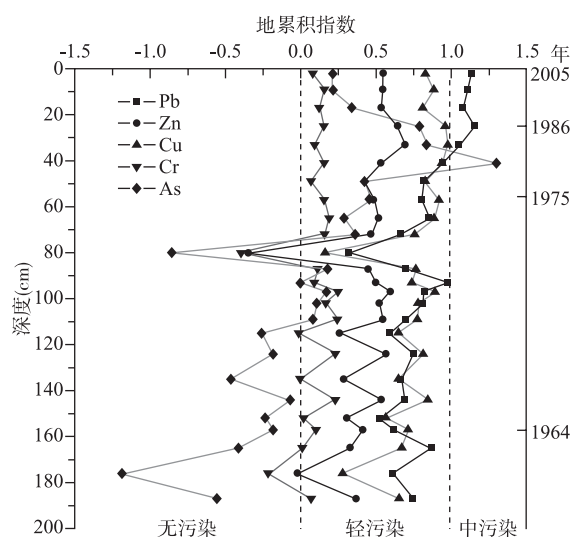


图 4 石梁河水库岩芯重金属地累积指数

Fig.4 The geo-accumulation indexes of heavy metals in Shilianghe Reservoir core

80cm 处粗颗粒的剧增使依靠吸附在细组分的重金属元素含量骤减, 地累积指数揭示的金属污染水平也较低, 较好的记录了洪水事件. 剔除 80cm 处的异常值, Cr, Zn 和 Cu 从柱状样底部便处于轻微污染状态与上游莒县和沂南县富存相关金属矿有关, 三者地累积指数均波动上升, 虽未达到中度污染水平但呈现逐年污染加重的态势. As 从建库到 20 世纪 80 年代初期污染一直加重, 80 年代发展到中度污染水平, 含 As 农药的禁用使其以后污染程度骤降, 目前处于低水平的轻度污染. 70 年代中后期上游兴建的大量电厂、皮革厂、印刷厂、化肥农药厂及棉麻针织厂等污染企业是造成重金属污染程度变化的重要原因. 1984 年《中华人民共和国水污染防治法》实施后, 莒南、临沭等县对工厂废水和有毒物质的控制和处理有效的降低了重金属的含量, 由于沉积记录的滞后效应, 80 年代后期地累积指数所反映的污染状况才有所好转. Pb 的地累积指数在 0.32-1.15 之间, 从底部开始波动上升, 20 世纪 60 年代末接近中度污染水平, 70 年

代后污染迅速加剧,到80年代已经进入中度污染水平,且具有逐渐增加的趋势。Pb含量变化主要受汽油和煤炭的燃烧影响,上游以煤炭为主要动力能源,产业发展促使燃煤需求逐年递增,剧增的车辆也使燃油量不断上升,两方面的因素促使Pb污染一直持续恶化。

### 3 结论

石梁河水库岩芯沉积记录反映了40年来重金属的变化特征。粒度、重金属元素含量及其地累积指数都较好的反映了1970年特殊洪水事件沉积记录。40年来石梁河水库平均沉积速率为3.85cm/a。20世纪60年代以来,Cr、Zn和Cu一直处于轻微污染状态,之后由于流域工农业排放污水而使其小幅恶化,As污染水平波动最大,现处于低水平的轻度污染,Pb由于经济发展对燃煤和汽油的需要污染一直持续恶化,目前已达到重度污染水平,且有继续加剧态势。

致谢:河海大学徐军副教授、南京大学丁艳峰硕士参加野外采样,南京师范大学地理科学学院杨浩教授对岩芯<sup>137</sup>Cs年代分析给予帮助,元素分析得到南京大学现代分析中心张孟群工程师指导,在此一并感谢。

### 4 参考文献

- [1] 田海涛,张振克,李彦明等.中国内地水库淤积的差异性分析.水利水电科技进展,2006,26(6):28-33.
- [2] 韩其为,杨小庆.我国水库泥沙淤积研究综述.中国水利水电科学研究院学报,2003,1(3):169-178.
- [3] 姜树君,王净.官厅水库水质污染状况及趋势分析.北京水利,2003,(2):31-32.
- [4] 张振克,孟红明,殷勇.中国水库环境面临的主要问题及对策.科技导报,2006,24(12):82-84.
- [5] 张丽杰,王贵,姚德等.近海沉积物重金属研究及环境意义.海洋地质动态,2003,19(3):6-9.
- [6] Audry S, Schafer J, Blanc G *et al.* Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution in (Cd, Zn, Cu, Pb) the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 2004, 132(3): 413-426.
- [7] Arnason JG, Fletcher BA. A 40+ year record of Cd, Hg, Pb and U deposition in sediments of Patroon Reservoir, Albany County, NY, USA. *Environmental Pollution*, 2003, 123(3): 383-391.
- [8] 项亮,王苏民,薛滨.切尔诺贝利核泄露<sup>137</sup>Cs在苏皖地区湖泊沉积物中的蓄积及其时标意义.海洋与湖沼,1996,27(2):132-137.
- [9] 万国江.现代沉积年分辩的<sup>137</sup>Cs计年——以云南洱海和贵州红枫湖为例.第四纪研究,1999,19(1):73-80.
- [10] 万国江, Santschi P, Farrenkothen K等.瑞士Greifen湖新近沉积物中的<sup>137</sup>Cs分布及其计年.环境科学学报,1985,5(3):360-365.
- [11] 韩其为.水库淤积.北京:科学出版社,2003.
- [12] 临沂市统计局.临沂市统计年鉴2005.北京:中国统计出版社,2006.
- [13] 山东省莒南县地方志编纂委员会.莒南县志.济南:齐鲁书社,1998.
- [14] 山东省临沭县地方志编纂委员会.临沭县志.济南:齐鲁书社,1993.
- [15] Müller G. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau Verlag*, 1979, 79(24): 778-783.
- [16] 贾振邦,周华,赵智杰等.应用地积累指数法评价太子河沉积物中重金属污染.北京大学学报(自然科学版),2000,36(4):526-531.
- [17] 曾海鳌,吴敬禄.近50年来抚仙湖重金属污染的沉积记录.第四纪研究,2007,27(1):128-132.
- [18] 夏增禄,李森照,李廷芳等.土壤元素背景值及其研究方法.北京:气象出版社,1987:312-313.