

二道坊河沉积物中重金属等元素富集特征的研究*

张淑香 (中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110015)
依艳丽 刘孝义 (沈阳农业大学土化系, 沈阳 110161)

【摘要】 以二道坊河沉积物为研究对象, 采用相关与回归分析综合地研究了 14 种元素在沉积物中的富集特征. 结果表明: 地球化学性质相近的元素, 它们在沉积物中的相关系数大多达到了显著或极显著的水平; 通过因子分析, 求出了 4 个主因子, 它们代表沉积物中 14 种元素测定信息的 85%, 以第一、二主因子对应的特征向量为 X、Y 轴将 14 个元素分成了 3 类; 建立了大部分元素与沉积物性质之间的多元回归方程.

关键词 元素富集特征 重金属 沉积物

Accumulation characteristic of heavy metals and other elements in sediments of Erdaofang River. Zhang Shuxiang (Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang 110015), Yi Yanli and Liu Xiaoyi (Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161). -Chin. J. Appl. Ecol., 1997, 8(5): 553~ 556.

This paper dealt with the accumulation characteristics of 14 elements in the sediments of Erdaofang River. Correlation and regression analysis showed that the correlation coefficients of elements with similar geochemical properties in the sediments attained to a very significant or significant level. Based on factor analysis, four principal factors which represented 85% of measurement information of 14 elements were selected. With corresponding eigenvectors of first and second principal factors as axis X and Y, the 14 elements were divided into three types. Multi regression models of most elements and sediment properties were established.

Key words Element accumulation characteristics, Heavy metals, Sediment.

1 引言

沉积物是一个复杂的多相体系, 主要由有机质、铁锰铝氧化物及次生粘土矿物组成, 这些组分对进入其中的重金属离子有很强的吸附作用, 致使进入水体中的重金属污染物绝大部分积聚于沉积物中. 因此, 沉积物中重金属等元素的富集特征不仅与各元素性质有关, 而且在很大程度上受沉积物组成与特性的影响, 它们与重金属在沉积物中迁移转化有密切关系^[6, 7]. 位于本溪市东部山区的二道坊河由于多年来接纳了本溪市化工厂等单位排放的废

水, 致使该河流受到了严重污染, 尤其是重金属污染. 关于重金属在环境中的富集特征研究多见于部分元素与单个环境因子的研究, 而环境特征与某个元素富集特征的综合研究较为少见. 本文以该河流沉积物中重金属等元素为研究对象, 对其在沉积物中的富集特征进行了研究, 为该河流域重金属污染评价和根治提供科学依据.

2 材料与方法

2.1 样品采集

* 辽宁省自然科学基金资助项目(辽科发第 95 号).
1997 年 2 月 18 日收稿, 4 月 18 日接受.

依二道 坊河历年监测断面, 据污染源附近布点较密的原则, 从草河口化工厂排污口上游到徐家台共采集了 19 个沉积物样品, 贮于聚乙烯塑料袋中运回实验室, 自然风干、粉碎后, 过 100 目尼龙筛备用.

2.2 沉积物中元素及其性质的测定

Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Fe、Mn、Co、Ni、Ca、Mg 采用硝酸 盐酸 高氯酸消解, 原子吸收分光光度法测定; Hg 采用硝酸 硫酸 五氧化二钒消解, 冷原子吸收法测定; As 用王水消解, 原子吸收分光光度法测定; Tl 用高氯酸 硝酸 氢溴酸消解, 分光光度法测定. 沉积物性质测定参见文献[1, 5].

2.3 数据处理

全部数据处理应用 SAS 统计软件包中相应程序在微机上进行.

3 结果与分析

3.1 元素地球化学性质对富集特征的影响

为阐明元素地球化学性质对各元素富集特征的影响, 测定了 Hg 等 14 个元素的含量(表 1), 并进行了相关分析. 由表 2 可知, 元素地球化学性质对元素在沉积物中

的相关性有一定的影响. 性质相似的第四周期元素 Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As 在该河流河道沉积物中大多表现出较好的相关性. Ni 与 Zn、Fe、As、Mn、Co、Cu 与 Fe、Co 等它们之间的相关系数均达到了显著与极显著水平, 尤其是第四周期的 VIII B 族元素 Fe、Co、Ni, 由于它们离子半径和电负性十分接近, 在该沉积物中的迁移过程具有相似的运动规律, 表现为它们在该沉积物中具有高度的相关性.

亲硫元素 Hg、Pb、Cu、Zn、Cd、Tl 间也表现了较好的相关性. 它们都与 S^{2-} 具有较强的络合力, 在环境中常以硫化物的形式存在, 在各重金属形态研究中^[2, 3] 也表明: 这些重金属元素除 Pb 外在沉积物中主要以硫化物的形式即残渣态存在. Pb 与 Cu、Hg、Cd、Hg 与 Cu 的正相关系数达到了显著与极显著水平, 而 Tl 与 Cd、Pb、Hg 表现出了显著或极显著的负相关, 这可能是由于 Tl 在地壳中属于典型的分散元素, 其分散性基于它具有亲氧性致使其化学性质与行为表现了一定特殊性.

表 1 沉积物 14 种元素的统计结果($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 1 Statistic results of 14 elements in the sediments

	Ni	Cr	Cd	Pb	Cu	Zn	Hg	Co	As	Tl	Ca	Mg	Fe	Mn
I	16.88	10.55	0.33	45.19	64.92	40.19	5.84	7.91	8.81	0.79	5.9×10^4	1.3×10^4	2.5×10^4	591.1
II	6.90	6.59	0.27	23.94	61.44	9.90	3.11	4.09	0.92	0.19	4.0×10^4	4.5×10^4	1.9×10^4	199.92
III	0.41	0.62	0.82	0.53	0.95	0.25	0.53	0.52	0.10	0.24	0.68	0.34	0.72	0.34

I . 平均值 Mean, II . 标准差 S. D, III. 变异系数 C. V.

表 2 二道坊河沉积物中各元素的相关系数

Table 2 Correlation coefficient of various elements in the sediments of Erdaofang River

	Ni	Cr	Cd	Pb	Cu	Zn	Hg	Co	As	Tl	Ca	Mg	Fe	Mn
Ni	1													
Cr	0.28	1												
Cd	- 0.22	- 0.21	1											
Pb	0.35	0.32	0.48*	1										
Cu	0.27	- 0.04	0.35	0.60**	1									
Zn	0.51*	0.20	- 0.06	0.36	- 0.06	1								
Hg	0.26	0.22	0.44	0.69**	0.46*	0.57*	1							
Co	0.77**	0.20	0.03	0.50*	0.66**	0.14	0.27	1						
As	0.65**	0.31	0.08	0.44	0.36	0.56*	0.66**	0.50*	1					
Tl	0.05	0.04	- 0.73**	- 0.56*	- 0.19	- 0.06	- 0.48*	0.05	- 0.09	1				
Ca	0.31	- 0.22	0.60**	0.51*	0.35	0.06	0.47*	- 0.09	0.08	- 0.48	1			
Mg	0.63**	0.24	0.41	0.49*	0.10	0.50*	0.47*	0.13	0.45	- 0.40	0.16	1		
Fe	0.63**	0.08	- 0.08	0.34	0.77**	0.04	0.13	0.74**	0.40	0.01	- 0.11	0.09	1	
Mn	0.62**	0.32	- 0.42	0.01	- 0.30	0.51*	0.20	0.37	0.47*	0.27	- 0.45*	0.05	- 0.05	1

* $p<0.05$, ** $p<0.01$.

3.2 沉积物重金属元素的主因子分析

为了进一步揭示各元素之间的相互关系, 本文进行了主因子分析. 由表 3 按特征值及其累计贡献率大于 85% 的原则^[4], 选取了 4 个主因子, 这 4 个主因子 F₁、F₂、F₃、F₄ 对各个变量的方差贡献率分别为 37.22%、25.54%、16.16%、5.87%, 其所含信息占总体信息的 85% (表 3).

表 3 前 5 个主因子特征值及其累积贡献率
Table 3 Eigenvalue and cumulative proportion of five factors

主因子 Principal factor	特征值 Eigenvalue	贡献率 Contribution	累积贡献率 Cumulative contribution
1	4.749568	0.3722	0.3722
2	3.259700	0.2554	0.6276
3	2.060395	0.1616	0.7891
4	0.748684	0.0587	0.8478
5	0.656083	0.0514	0.8992

表 4 4 个主因子的特征向量
Table 4 Eigenvector of four principal factors

元素 Element	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
Fe	0.95576	0.02380	0.07578	-0.08128
Co	0.85702	-0.00540	0.02256	0.43266
Cu	0.85027	-0.13610	-0.05938	-0.23303
Ni	0.62267	0.02531	0.40464	0.56363
Tl	0.00466	0.94170	-0.08916	0.08159
Cd	0.02819	-0.73271	0.07901	-0.22359
Zn	-0.00709	0.03898	0.81963	0.35703
Mg	0.07291	-0.37829	0.70563	0.04997
As	0.38059	-0.04278	0.46427	0.35647
Mn	-0.02926	0.20058	0.20525	0.90366
Ca	-0.02297	-0.33771	0.06434	-0.24629
Pb	0.43339	-0.48012	0.3006	0.08525
Cr	0.05063	0.04232	0.12736	0.14085
Hg	0.17426	-0.36499	0.40673	0.17172

由表 4 可知, 第一主因子主要由 Fe、Co、Cu、Ni 所决定, 这 4 个元素在主因子 F₁ 上有较高的正载荷, 这反映了它们的富集特征. 元素 Fe、Co、Ni 属于第四周期第 VIII 族, 第一主因子主要反映了第四周期第 VIII 族元素的富集规律. 第二主因子 F₂

主要由 Tl 与 Cd 决定, 其中 Tl 对其有较大的正载荷, 而 Cd 则具有绝对值较高的负载荷, 这说明 Tl、Cd 在该河流沉积物中具有相反的富集趋势, 反映了 Tl 的富集与 Cd 的迁移转化特征. 第三主因子 F₃ 主要由 Zn、Mg 元素决定, 它们对第三主因子均具有较高的正载荷, 反映了二者富集特征的相似性. 第四主因子 F₄ 主要由 Mn 决定且具有较高的正载荷, 说明第四主因子反映了 Mn 的富集特征, 即 Mn 较高的特性.

将第一、二主因子相应的 14 个元素的特征向量分别表示于 x、y 轴上, 可将其粗略地分成 3 类 (图 1), 第 I 类包括 Fe、Co、Cu、Ni, 代表第一主因子的含义, 反映了这 4 个元素具有相似的富集特征; 第 II 类仅一元素 Tl, 这说明 Tl 地球化学行为的独立性; 第 III 类包含了其它所有元素, 分类精度较差, 这可能是由于这些元素性质及来源差异所致.

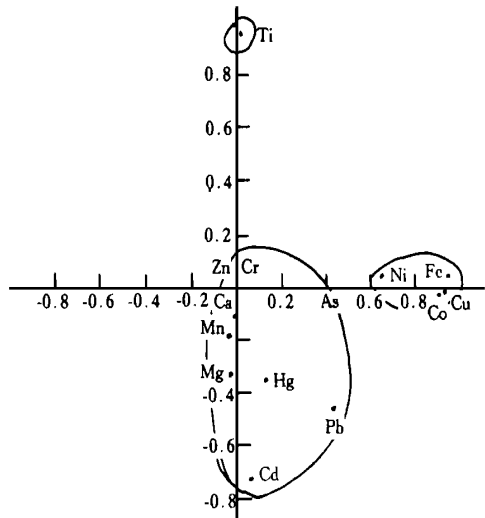


图 1 沉积物中测定元素的分类
Fig. 1 Classification of measured elements in the sediments.

3.3 沉积物性质对各元素富集特征的影响

沉积物中某一元素的富集特征是沉积物的固相物质与多种元素在一定环境条件下相互作用的结果. 为分析各元素与沉积

物性质的相互关系及确定各性质对元素富集的影响程度,进行了多元回归分析,并建立了数学模型(表 5). Zn 、 As 与自变量的回归方程未达到统计学上显著水平,未能建模,说明这 2 个元素的富集与本研究

性质的相关性较差,或受其它性质的影响. 其它各元素所建的数学模型及其选入的变量均达到了统计学上的极显著或显著水平,所建方程的决定系数 R^2 大多在 0.9 以上,这充分反映了所建模型的可靠性.

表 5 沉积物中各元素与其性质的数学模型
Table 5 Mathematic models between various elements and sediment properties

数学模型 Mathematic models	R^2	F	各变量的决定系数 Variable R^2
$Ni = 5.96 + 4.54B(< 0.05) + 1.38CEC(< 0.01)$	0.87	22.56 [*]	CEC 0.71, B 0.15
$Cr = 16.57 - 1.24P_1(< 0.05) + 6.8 \times 10^{-3}Fe_2(< 0.01)$ $- 9.5 \times 10^{-2}Mn_1(< 0.01) - 3.8 \times 10^{-3}Al_1(< 0.01)$	0.96	29.47 [*]	Fe_2 0.25, Mn_1 0.29 Al_1 0.35, P_1 0.06
$Cd = -0.20 + 0.12P_1(< 0.05)$	0.49	7.55 [*]	
$Pb = -0.73 + 12.81OM(< 0.01) + 0.013Fe_2(< 0.01)$ $- 0.17Mn_1(< 0.05)$	0.90	17.12 [*]	OM 0.60, Fe_2 0.14 Mn_1 0.16
$Cu = 5.56 + 84.23B(< 0.01)$	0.67	16.04 [*]	
$Hg = 2.04 + 1.86 \times 10^{-3}Al_2(< 0.01)$	0.66	15.34 [*]	
$Co = -6.69 + 7.3 \times 10^{-3}Mn(< 0.01) + 0.83OM(< 0.01)$ $+ 1.5 \times 10^{-3}Fe_1(< 0.01)$	0.98	80.10 [*]	Fe_1 0.84, OM 0.067 Mn_1 0.065
$Tl = 1.16 - 0.076P_1(< 0.01) + 6.6 \times 10^{-4}Mn_1(< 0.05)$ $- 5.9 \times 10^{-3}Al_1(< 0.01)$	0.95	35.03 [*]	P_1 0.45, Al_1 0.43 Mn_1 0.0656

B: 比表面 Specific surface, CEC: 阳离子代换量 Exchange capacity, P_1 : 粘粒含量 Clay, P_2 : 粉粒 Silt, OM: 有机质 Organic matter, Fe : 总 Fe 含量 Total Fe , Fe_1 : 游离氧化铁 Free ferric oxide, Fe_2 : 无定形氧化铁 Amorphous ferric oxide, Mn : 总 Mn 含量 Total Mn , Mn_1 : 游离氧化锰 Free manganese oxide, Mn_2 : 无定型氧化锰 Amorphous manganese oxide, Al_1 : 游离氧化铝 Free aluminium oxide, Al_2 : 无定型氧化铝 Amorphous aluminium oxide.

由表 5 可以看出, Ni 主要由阳离子交换量和比表面决定, 尤其是阳离子代换量对其有较大的贡献, 这表明沉积物中 Ni 吸附量主要由阳离子代换量决定; Cr 主要由无定型氧化铝、游离氧化锰、无定型氧化铁决定, 其决定系数差异不大; Cd 主要由粘粒决定, 其贡献率为 0.49, 这也说明 Cd 主要集中在粘粒部分; Pb 主要由有机质、游离氧化锰、无定型铁氧化物决定, 尤其是有有机质对其有较大的贡献率, 这反映了有机质对 Pb 有较强的吸附能力; Cu 主要由比表面决定; Hg 由无定型氧化铝决定, 说明无定型氧化铝对 Hg 有较强的吸附作用; Co 主要由游离氧化铁决定, 这反映沉积物中 Co 主要受游离氧化铁决定, 可见游离氧化铁对 Co 有较强的吸附作用. 从各方程选入参数出现频率可以看出, 以有机质出现次数最多, 其次是粘粒的含量、游离氧化锰、无定形氧化铝等; 从各参数的相对贡

献看则以 Fe 、 Al 金属氧化物作用最大, 它们对各元素的吸附起着重要作用. 这充分揭示了各元素在沉积物中富集特征的差异性与一致性.

参考文献

1 李酉开. 1983. 土壤农业化学. 常规分析方法. 北京: 科学出版社, 268~ 275.
2 张淑香. 1994. 山西省土壤中 11 种元素背景值及其相互关系的研究. 见: 土壤地质. 北京: 地质出版社, 198~ 202.
3 张淑香. 1996. 二道坊河河道沉积物中汞形态分析及其影响因素的分析. 沈阳农业大学学报, 27(3): 235 ~ 238.
4 裴鑫德. 1990. 多元统计分析及其应用. 北京: 北京农业大学出版社, 257~ 286.
5 熊毅. 1985. 土壤胶体. 北京: 科学出版社, 257~ 269.
6 Deborah, V. 1986 . The distribution of metals in sewage sludge and their fate after dumping of sea. *The Science of the Total Environment*, 48: 1~ 11.
7 Fulekar, M H. 1991. Release and behavior of Cr , Mn , Ni and Pb in fly ash/ soil/ water environment. *International Journal of Environmental Studies*, 38(4): 281~ 296.