

浅析新疆巩乃斯河重金属时空分异特征*

李梅英^{1, 2} 徐俊荣^{1*} 史志文^{1, 2}

(1 中国科学院新疆生态与地理研究所, 乌鲁木齐, 830011; 2 中国科学院研究生院, 北京, 100049)

摘 要 在对巩乃斯河进行水质监测的基础上, 探讨了巩乃斯河水体中重金属的时空分布特征. 结果表明, 巩乃斯河重金属含量基本呈现丰水期 > 平水期 > 枯水期 > 春汛期的趋势, 所测重金属 Pb, Cd, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn 含量均符合国家地表水环境标准 (GB3838-2002) 的 I 类水标准和生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006). 由于地质条件和人类生产活动的影响, 同一重金属元素在不同的水期沿程变化趋势不同; 不同的重金属在相同的水期分布不同. 通过多元统计分析发现, 巩乃斯河水体中所测的 7 种重金属元素的来源可由 2 个主成分来反映, 它们的贡献率分别为 56.93% 和 26.16%. 其中 Pb, Cu 和 Mn 主要受第一主成分控制, 即矿物岩石的自然风化、侵蚀过程对河流重金属来源的影响; Cd 主要受第二主成分控制, 即人类工业活动对河流中重金属含量的影响; Zn 则是受第一主成分和第二主成分共同支配.

关键词 重金属, 时空分布, 巩乃斯河.

重金属可通过多种途径进入水体, 如岩石和土壤风化, 人类工农业排污等. 超过水体阈值, 微量重金属元素就失去了环境健康意义^[1-3], 重金属污染物已被众多国家列为控制环境优先污染物. 因此, 调查、分析巩乃斯河水体中的重金属时空分布特征, 不仅可以有效反映水体水质与水生态状况, 预防和治理水体污染, 还可以为巩乃斯河的持续健康发展提供参考.

本文对新疆巩乃斯河重金属的时空分异特征及重金属的来源进行探讨.

1 水样采集和分析

根据巩乃斯河流域人口密度分布情况、干支流的不同以及水源区的性质差异, 沿巩乃斯河及其支流设置了 10 个水样采集断面, 分别布设于源头区域 (W1 艾肯达坂、W2 班禅沟)、干流接纳支流水的入水口处 (W3 阿尔先沟、W9 恰普河) 以及人类干扰相对强烈的干流处 (W4 积雪站、W5 那拉提旅游区、W6 那拉提镇、W7 亚麻厂、W8 则克台镇、W10 种羊场), 所设断面基本可以反应巩乃斯河的重金属特征.

参考巩乃斯河径流量的季节变化, 分别在丰水期、平水期、枯水期、春汛期对巩乃斯河河水进行采样. 具体采样时间分别为: 2008 年 6 月和 7 月、2008 年 9 月和 10 月、2007 年 12 月和 2008 年 1 月、2008 年 3 月和 4 月. 采样期间没有遇到大的雨雪天气, 也没有较大影响河水重金属含量的突发性事件.

巩乃斯河平均水深 ≤ 5 m, 用清洗干净的直立式采样器在水面以下 0.5m 处采集水样 (河流水位不足 1m 时, 在水深 1/2 处采集). 水样收集后, 立即使用 0.45 μ m 的 Millipor 纤维滤膜过滤. 滤液分两份: 一份直接应用美国 HACH 公司便携式水质分析仪现场测定 pH、电导率和总溶解性固体浓度; 另一份加 HNO₃ 溶液酸化到 pH < 2 用于主要重金属的分析测定. 滤液均贮存于事先用体积比为 1:1 的 HNO₃ 浸泡 3d 然后用超纯水清洗干净的聚乙烯瓶中, 密封保存, 尽快送到实验室分析.

用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 分析测定 Pb, Cd, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn 的含量. 结果表明所有待测元素相对标准偏差均低于 10%, 标准曲线的 R² 值均在 0.99 以上. 运用统计分析软件 spss 进行相关分析、主成分分析等, 探讨巩乃斯河水体中重金属的时空分异特征.

2009 年 2 月 12 日收稿.

* 国家自然科学基金 (40471027) 和中国科学院新疆生态与地理研究所领域前沿项目资助.

** 通讯联系人, E-mail: xuj@ms.xj.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 重金属含量的变化特征

4个水期巩乃斯河水体中重金属元素的平均质量浓度见表 1. 比较不同水期的采样结果, 可以看出, 所有重金属元素在丰水期的质量浓度明显高于其它水期; 在平水期, 除了 Ni元素以外, 其它所测元素的质量浓度均高于枯水期和春汛期; 春汛期是巩乃斯河特有的水期, 除了 Cu和 Ni 其它元素的质量浓度均为最低值. 故推测春汛期是巩乃斯河其他各金属元素的本底值时期.

表 1 不同水期巩乃斯河水体中重金属元素含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Concentrations of heavy metal elements in Kunes River at different times ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

时间	Pb	Cd	Mn	Cr	Cu	Ni	Zn
丰水期	0.379	1.001	1.309	3.152	5.318	17.324	29.257
平水期	0.169	0.227	0.481	1.444	1.681	9.294	7.937
枯水期	0.065	0.090	0.476	0.821	0.682	9.439	6.754
春汛期	0.060	0.047	0.343	0.732	1.189	9.947	4.794
平均值	0.168	0.341	0.652	1.537	2.217	11.501	12.185

参考中华人民共和国国家地表水环境质量标准 (GB3838-2002) 中 I 类水和国家生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006), 所测全部元素在各个水期的质量浓度均低于相应的标准值.

巩乃斯河水体中重金属元素沿程分布特征见表 2. 比较不同断面, 可以看出: Pb, Mn, Cu, Ni 和 Zn 在整条河流的分布基本呈现从上游到下游逐渐降低的趋势. 其中, Pb, Mn, Cu 和 Ni 的质量浓度均在 W1(艾肯达坂)断面处于最高值, Zn 在 W2(班禅沟)断面处于最大值. Cd 和 Cr 在整条河流的分布基本呈现中间高, 两头低的趋势. Cd 的质量浓度在断面 W6(那拉提镇)取得最高值, Cr 在 W7(亚麻厂)断面取得最高值. 另外, 支流阿尔先沟中各金属元素与干流相比含量相对偏低, 恰普河含量相对偏高.

表 2 不同采样点巩乃斯河水体中重金属元素含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

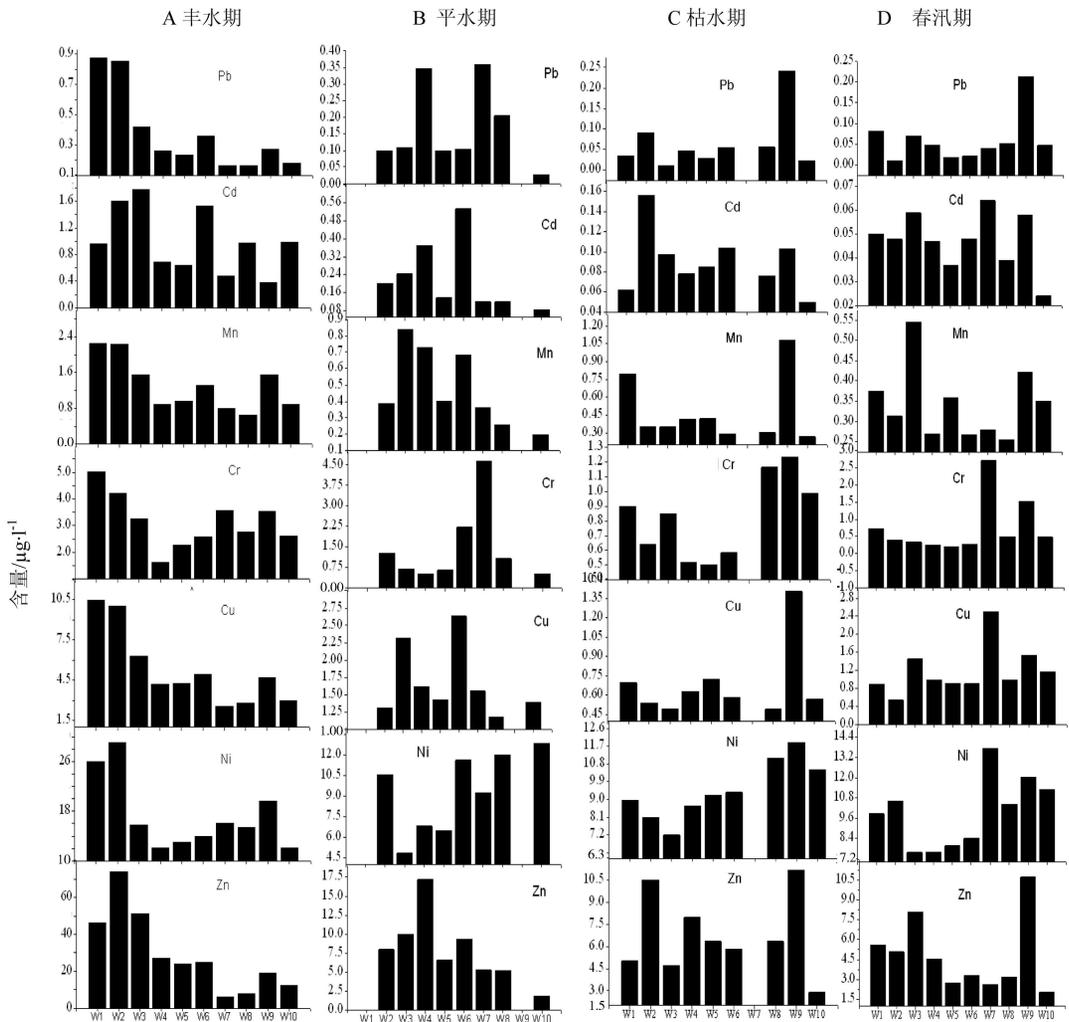
Table 2 Concentrations of heavy metal elements in Kunes River at different sampling sites ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

采样点	Pb	Cd	Mn	Cr	Cu	Ni	Zn
W 1	0.330	0.359	1.143	2.221	4.020	14.945	18.890
W 2	0.263	0.500	0.820	1.623	3.108	14.599	24.343
W 3	0.153	0.544	0.821	1.286	2.636	8.841	18.481
W 4	0.176	0.296	0.576	0.733	1.865	8.791	14.222
W 5	0.096	0.226	0.538	0.911	1.835	9.165	9.894
W 6	0.134	0.555	0.641	1.407	2.258	10.836	10.773
W 7	0.188	0.220	0.481	3.638	2.189	13.009	4.710
W 8	0.119	0.301	0.363	1.370	1.374	12.240	5.686
W 9	0.242	0.181	1.015	2.097	2.541	14.508	13.692
W 10	0.070	0.286	0.427	1.149	1.528	11.685	4.829
平均值	0.177	0.347	0.682	1.644	2.335	11.862	12.552

3 不同重金属元素的来源分析

图 1 显示了巩乃斯河 10 个监测断面、4 个不同水期、7 种金属元素的变化规律. 从图 1 中可以看出, Pb 的含量在丰水期基本呈现沿河下降的趋势, 由于艾肯达坂及其上游地区铅矿储量丰富^[4], 且地势高寒, 加上高空气流强, 吹蚀作用强烈, 铅锌矿易风化^[5, 6], 随着充沛的雨量, Pb 进入水体, 这可能是 Pb 含量较高的一个重要原因. 在恰普河采样点, Pb 在丰水期、枯水期、春汛期含量基本相等, 恰普河流域含有丰富的铅锌矿, 部分裸露的铅锌矿经过各种风化作用进入河流中, 这可能是造成全年恰普河采样点 Pb 含量基本保持不变的一个直接原因. Cd 的含量在丰水期从上游到下游呈波状起

伏分布, 没有明显下降趋势, 平水期在那拉提镇取得最高值, 到了枯水期在班禅沟含量最高, 在春汛期到种羊场断面下降至最低点. 丰水期 Cd 的含量比其它水期高, 考虑到上游人类活动较少, 推测上游地区 Cd 可能来源于流域的岩石风化和侵蚀, 下游地区在人类活动比较多的地方那拉提镇, Cd 含量在四个水期都相对较高, 故初步推测人类生产生活活动对 Cd 含量有重要影响.



注: 平水期在W1和W9处的数据部分丢失, 枯水期在W7处未采集数据。

图 1 巩乃斯河不同水期、不同采样断面重金属元素分布曲线

Fig 1 Curves of heavy metal elements in different times and sections of Kunes River

Mn 的含量在丰水期基本呈现沿河下降的趋势, 在平水期呈现双峰型, 到了枯水期大致呈现先下降后上升的趋势, 至春汛期在 W3 阿尔先沟断面含量异常高, 在其它各断面呈波状分布, 起伏不大. 由于莫托沙拉铁锰矿上部的锰矿层已裸露在地表层^[4], 经过风化和淋滤 Mn 很容易进入水体中^[7], 这可能是河流源头 Mn 含量较高的一个原因.

Cr 的含量在丰水期从上游到下游先下降至最低点积雪站, 然后缓慢上升, 呈现两头高, 中间低的趋势. 平水期在 W7 亚麻厂断面含量异常高, 枯水期在 W9 恰普河断面取得峰值, 春汛期在 W7 亚麻厂断面达到最高值. 究其原因, 下游来源于居民生活生产废水, 同时, 亚麻厂排出了大量的含 Cr 废水, 这可能是导致平水期和春汛期 Cr 的含量在亚麻厂取得峰值的主要原因.

在全年相同的水期 Cu 含量的变化趋势与 Pb 基本相同. 河流源头区及那拉提镇 Cu 矿储量丰富^[8-9], 且石灰岩中的 Cu 容易被淋滤^[6], 这可能是丰水期 Cu 含量变化的一个重要原因. 在其它水期, 由于降水欠充沛, 雨水冲刷对河流金属元素含量的贡献率降低^[7], 从而导致 Cu 含量的相对较低.

Ni 的含量在四个水期都基本呈现先下降后上升的趋势. 最低点基本位于 W3 阿尔先沟断面. 在丰

水期总体含量相对较高, 可能由于丰富的降水给河流带来了额外的 Ni 在其它水期河流中下游含量较高, 河流中下游是否有含 N 物质排入水体, 有待进一步探讨.

Zn的含量在丰水期基本呈现沿河下降的趋势, 在平水期呈现单峰型, 峰值在 W4 积雪站断面, 到了枯水期基本呈现先降低, 后升高, 再降低的趋势, 含量在 W9 恰普河断面达到最高值, 春汛期的变化趋势与枯水期的基本一致. 由于河流上游地区铅矿储量丰富^[4], 在丰水期, 随着降雨, Zn进入水体, 这可能是 Zn含量较高的一个重要原因. 同时下游人类活动也会对 Zn含量有一定的影响.

4 重金属的相关性和主成分分析

表 3 为巩乃斯河流域水体中重金属的相关系数分析, 元素之间的相关性能够指示元素来源和迁移途径的相似性^[10]. 从金属元素的相关系数可以看到, Cu和 Mn, Pb, Zn都具有很好的相关性; Pb与 Cu, Mn有很好的相关性, 与 Ni, Zn有较好的相关性, 说明 Pb与 Cu, Mn, Ni和 Zn可能有着相同的来源; ZnMn也有较好的相关性; 同样说明它们的来源可能相同. Cd和 Cr, Ni具有负相关性, 说明它们的来源不同, Cr和 Zn具有负相关性, 说明它们的来源也不相同.

表 3 巩乃斯河水中重金属相关系数

Table 3 Pearson correlation coefficients of heavy metals in Kunes River

	Pb	Cd	Mn	Cr	Cu	Ni	Zn
Pb	1						
Cd	0.081	1					
Mn	0.837*	0.213	1				
Cr	0.466	-0.254	0.198	1			
Cu	0.893**	0.349	0.901**	0.354	1		
Ni	0.698*	-0.154	0.482	0.617	0.549	1	
Zn	0.691*	0.545	0.761*	-0.145	0.771*	0.212	1

** 标记表示相关可信度为 99%, * 标记表示相关可信度为 95%.

巩乃斯河水体中重金属的主成分分析结果见表 4. 第一主成分的贡献率为 56.939%, 特点表现为因子变量 Pb, Cu, Mn, Zn和 Ni的浓度有较高的正载荷. Pb和 Zn主要来源于流域铅锌矿的自然风化、侵蚀作用. Cu和 Mn主要来源于流域母岩铜矿及碎屑矿物的自然风化、侵蚀作用. 从 Pb, Cu, Mn和 Zn4种重金属对第一主成分的贡献可以理解第一主成分所代表的实际意义, 即反映了矿物岩石的自然风化、侵蚀过程对河流重金属来源的影响. 参考表 3各污染物之间的相关关系, 其中 Pb, Cu, Mn, Zn和 Ni之间具有较强的相关性, 从另外一个角度佐证了第一主成分的划分.

第二主成分的贡献率为 26.166%, Cd和 Zn的载荷分别为 0.754和 0.550, 巩乃斯河两岸有一些小规模矿产被开采冶炼以及则克台镇的亚麻厂加工厂等都是重金属 Cd的一个重要来源. 由于 Zn在工业活动中是不可或缺的金属, 由图 1同样可以看出在工业相对发达的那拉提镇和则克台镇 Zn的含量也相对较高, 所以这个主成分可以理解为反映人类工业活动对河流中重金属含量的影响.

表 4 巩乃斯河水体中重金属主成分分析

Table 4 The principal component analysis (PCA) of heavy metal in Kunes River

	第一主成分	第二主成分		第一主成分	第二主成分
特征值	3.986	1.832	Mn	0.914	0.124
贡献率 %	56.939	26.166	Cr	0.402	-0.768
累计贡献率 %	56.939	83.105	Cu	0.967	0.090
Pb	0.954	-0.156	Ni	0.673	-0.569
Cd	0.278	0.754	Zn	0.783	0.550

综上所述, 各元素的含量基本呈现出丰水期 > 平水期 > 枯水期 > 春汛期的趋势, 巩乃斯河水质符

合国家地表水环境标准 (GB3838-2002) 的 I 类水标准和生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006). 其支流恰普河的水质相对主流较差, 主流在流经工业比较发达的乡镇时, 水体中金属元素含量相对增加.

通过多元统计分析发现, 巩乃斯水体中所测的 7 种重金属元素的来源可由 2 个主成分来反映, 它们的贡献率分别为 56.93% 和 26.16%. 其中 Pb、Cu 和 Mn 主要受第一主成分控制, 即矿物岩石的自然风化、侵蚀过程对河流重金属来源的影响; Cd 主要受第二主成分控制, 即人类工业活动对河流中重金属含量的影响; Ni 和 Cr 部分受第一主成分的控制; Zn 则是受第一主成分和第二主成分共同支配.

参 考 文 献

- [1] Ochieng E Z, Lakh J O, W andiga S O. Analysis of Heavy Metals in Water and Surface Sediment in Five Rift Valley Lakes in Kenya for Assessment of Recent Increase in Anthropogenic Activities [J]. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2007, **79** (5) : 570—576
- [2] Jain C K, Singhal D C, Sharma M K. Metal Pollution Assessment of Sediment and Water in the River Hindon, India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2005, **105** (1—3) : 193—207
- [3] Has-Schon E, Bogut I, Strelec I. Heavy Metal Profile in Five Fish Species Included in Human Diet Damaged in the End Flow of River Neretva (Croatia) [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, **50** (4) : 545—551
- [4] 袁涛, 新疆西天山莫托沙拉铁 (锰) 矿床与式可布台铁矿床地质特征对比 [J]. 地质找矿论丛, 2003, 21: 88—92
- [5] 潘自平, 叶霖, 钟宏等. 近中性溶液条件下富镉铅锌矿床的风化淋滤实验研究 [J]. 矿物学报, 2007, **27**(3/4): 558—562
- [6] Hochella M F, Moore J N, Putnis C V et al., Direct Observation of Heavy Metal Mineral Association from the Clark Fork River Superfund Complex: Implications for Metal Transport and Bioavailability [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, **69**(7): 1651—1663
- [7] Kraus U, Wiegand J. Long-Term Effects of the Aznalcollar Mine Spill Heavy Metal Content and Mobility in Soils and Sediments of the Guadimar River Valley (SW Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **367** (2—3) : 855—871
- [8] 张保平, 张玉明. 遥感蚀变信息提取方法在西天山班禅沟一带铜、铁矿找矿中的应用 [J]. 矿产与地质, 2007, **21** (1) : 90—93
- [9] 王海涛, 高纬, 马海军. 新疆那拉提成矿带主要成矿类型、控矿地质因素及成矿规律探讨 [J]. 新疆地质, 2007, **25**(3): 253—257
- [10] Manta D S, Angebne M, Benanea A et al., Heavy Metals in Urban Soils: A Case Study from the City of Palermo (Sicily), Italy [J]. *Science Total Environment*, 2002, **300** (3) : 229—243

SEASONAL AND SPATIAL DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN KUNES RIVER, XINJIANG

LIM ei-ying^{1, 2} XU Jun-rong¹ SHI Zhi-wen^{1, 2}

(1 X injiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China

2 Graduate School, Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

ABSTRACT

According to the analysis of water sample, the seasonal and spatial distribution characteristic of heavy metal was initially discussed in Kunes River. The results show that the content of heavy metals basically follows the order of high flow period > normal water period > low water period > spring flood period. The heavy metal contents of Pb, Cd, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn all conform to the I kind of water standard of Environment Quality Standards for Surface Water (GB3838-2002) and Standards for Drinking Water Quality (GB5749-2006). The contents of Pb, Cd, Mn and other heavy metals are disparate according to different reaches or different period of the river. Principal component analysis (PCA) was applied to estimate the sources of heavy metals. There are two sources: natural weathering and erosion of mineral rocks is the first principal component which accounts for 56.93%, pollution discharge of industry activity compose the second component which accounts for 26.16%. Pb, Cu, Mn are mainly controlled by the first principal component, Cd is mainly controlled by the second principal component, Zn is controlled by both components.

Keywords heavy metal, seasonal and spatial distribution, Kunes River.