近60年来星云湖沉积物中重金属污染记录

刘 永¹² 余俊清 张丽莎¹ 高春亮¹² 成艾颖¹²

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008;2. 中国科学院研究生院,北京 100039)

摘 要:文章以星云湖 08XY - 4 号钻孔岩芯为研究对象,通过对岩芯的¹³⁷ Cs和²¹⁰ Pb测年和多种元素组分(重金属元素 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn,成岩组分 Fe、Mg、Al、有机质、碳酸盐和烧失量)的含量分析,系统研究了星云湖 近 60 年来底泥中重金属的来源和污染历史,并借助地积累指数法对星云湖的重金属污染程度进行了评定。 结果表明 20 世纪 80 年代末期以前 星云湖沉积物中元素 Cd、Cr、Cu 主要为自然来源,之后受当地工业化蓬 勃发展的影响,人类活动对湖泊重金属含量的影响显著增强;元素 Pb 的污染历史早于 20 世纪 50 年代,与全 球很多区域 Pb 污染要早于其它多数重金属污染这一现象相似;此外,可能受当地特殊的工业发展历史影 响,1973~1991 年期间星云湖遭受严重的 Zn 污染,平均污染指数值达到 3.25,按 Muller 污染指数分级属 4 级偏重污染。综合来看,当前星云湖的污染程度仍然较轻,但是近期人类活动的影响已明显显现,需要加 以重视。

关键词: 星云湖; ²¹⁰ Pb; ¹³⁷ Cs; 重金属; 地积累指数评价法 中图分类号: P343. 3; X52 文献标识码: A

文章编号:1008-858X(2012)02-0001-10

1 引 言

湖泊作为地球表层系统各圈层相互作用的 连接点,能够忠实地记录全球、区域以及局部气 候环境变化信息^[1],而且湖泊沉积物在湖泊环 境变化研究中发挥着越来越重要的作用。通过 对与湖泊沉积物相关的环境指标进行研究,对 于了解湖泊环境的变化过程尤其是近代高强度 的人类活动对湖泊环境所产生的影响有着不可 替代的作用^[2]。其中沉降并保存在沉积物中 的重金属粒子,因其主要与人类活动息息相关, 所以通过建立湖泊沉积物深度一重金属含量的 时间演化序列,就可以定量反演历史时期湖泊 的人为污染程度,这对合理规划区域经济发展 模式有着重要作用。加之重金属元素可以通过 食物链的富集作用在积累到一定浓度时对人类 健康产生危害甚至致死作用,所以近年来备受 国内外学者关注。湖泊沉积物中的重金属除自 然来源之外,伴随着工业化进程的发展,人类活 动产生的重金属污染所占比重越来越大^[3-4], 在很多地区人类活动引发的重金属污染已经严 重破坏了湖泊生态系统的健康发展^[5-7]。如何 有效地对沉积物中重金属的自然与人为来源进 行区分,并对造成重大污染的人类活动加以控 制是当前湖泊重金属污染研究的首要任务。

星云湖是滇中地区重要的工农业水源地。 近年来有关星云湖已有了较多的研究,主要集 中在湖泊富营养化方面^[8-12]。但是关于星云 湖重金属含量变化历史与人类活动关系的研究 还少有报道。本研究借助¹³⁷Cs和²¹⁰Pb年代学重 建了星云湖沉积物中 1953~2008 年的 Cd、Cr、 Cu、Pb、Zn 等重金属元素的污染历史,同时对其 中的成岩元素 Fe、Mg、Al 以及有机质和碳酸盐

作者简介: 刘 永(1987-), 男 硕士研究生, 主要研究方向为地球化学。

收稿日期:2012-03-07

基金项目:国家自然科学基金项目(40871008)资助

^{(() 1994-2020} China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net (通信作者:余俊清。E-mail: jungyu@isl.ac.cn。

含量进行了测定 主要目的就是阐释星云湖重金 属污染的来源并区分其中的人为污染组分。最 后本文利用地积累指数法对星云湖的污染程度 变化历史进行了量化评定 以期为当地相关环境 保护政策法规的制定提供参考资料。

2 研究区概况

星云湖位于云南省江川县境内,素有"滇中 鱼米之乡"的美誉 属高原断陷型浅水湖泊 中度

富营养化湖泊 是云南9大高原湖泊之一。湖面 海拔高度 1 722 m,南北长 10.5 km,东西宽约 湖岸线长 36.3 km, 面积 34.7 km²。最大水深 12 m 平均6 m 左右。蓄水量2.3×10⁸ m³ 流域 面积为 325 km²。出流在湖泊东北角海门桥由人 工闸门控制 湖水先前经隔河流入抚仙湖 多年 平均泄入抚仙湖的水量约为 $2.4 \times 10^7 \text{ m}^3$ 。主要 入湖河流有东西大河、螺蛳铺河、渔村河、大庄河 等 14 条季节性河流(图 1)。



图 1 星云湖流域及取样点位置图

Fig. 1 The Xingyun lake basin and the position of the sample

3 材料和方法

3.1 样品采集与处理

2008年10月由中美联合小组利用重力取 样器(内径6 cm)于湖泊最大深水区附近采集沉

以及水深等进行测量(图1)。取其中钻取结果 较为理想的 08XY - 4 号岩芯(24°21.84′N, 102°46.81′E;水深 7.62 m)进行本次实验的放 射性核素(²¹⁰Pb、¹³⁷Cs),重金属元素(Cd、Cr、 Cu、Pb、Zn),部分成岩元素(Fe、Mg、Al)以及烧 失量等含量的测量。柱芯长度为 28 cm ,沉积 物一水界面未受扰动,上覆水清澈透明。柱芯 积物柱芯数孔2并对每一架样点的经纬度E高程nicP出取启保持直立状态:利用挤出型活塞现场按w.cnki.net 1 cm 间隔进行野外分样。将分好的沉积物样 品尽快转移到实验室,并保存在4℃的恒温冰 箱中,直至样品测试。

样品测试前将每个样品各移入一个玻璃培 养皿内,并事先对每个培养皿进行编号和称重 (M_{pi}) ,然后将培养皿转移至干燥箱中 60 °C 烘 干至恒重^[13],干样重量 (M_{di}) 由经干燥后的样 品和培养皿质量之和 (M_{di}) 减去相应的 M_{pi} 。 称重测量采用德国 sartoriusTM – CP224S 型数字 天平,精确至 0.001 g。将干燥后的样品利用玛 瑙研钵进行充分研磨后密封装入统一规格的聚 乙烯塑料袋内并送往南京师范大学江苏省环境 演变与生态建设重点实验室进行放射性核素的 测量。

3.2 放射性核素的测量

将烘干至恒重的沉积物样品放入同一规格 的塑料容器内蜡封一个月,以使²²⁶Ra与²¹⁰Pb达 到永久放射性平衡体系,然后进行放射性核素 的测量。测试仪器为美国阿美特克公司生产 ORTEC 高纯锗 γ 能谱仪。该仪器拥有数字化 谱仪及多通道分析系统,其主要指标为:对⁶⁰Co 1.33 MeV 的能量分辨率为 2.25 keV 相对探测 效率为 62% 峰康比大于 60:1 具有良好的稳 定性。每个样品的测试时间为 40 000 s,其中 ²¹⁰Pb和¹³⁷Cs的比活度分别由 46.5 keV 和 661.6 keV处的 γ 射线谱峰面积获得²²⁶Ra的比 活度则是根据²¹⁴Pb 351.9 keV 处的谱峰面积求 算²¹⁴Pb(半衰期 26.8 min) 是²²⁶Ra的衰变产 物。样品中²¹⁰Pb_a的比活度由²¹⁰Pb_b与²²⁶Ra比 活度的差值求得;¹³⁷Cs与²²⁶Ra标准样品由中国 原子能研究所提供^{,210}Pb标准样品由英国利物 浦大学提供的标准样品做比对标准。

3.3 重金属元素的测量

沉积物地球化学元素采用 HCI-HCIO₄-HF 全消解体系消化法,并在中国科学院青海盐湖 研究所进行 ICP – AES 含量测定。具体消解过 程为:准确称取 0.25g研磨好的沉积物样品置 于 50 mL 聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中,用少量水 (C)1994-2020 China Academic Journal Electro 湿润 加入 5 mL 浓 HCI 于电热板上低温加热,

当蒸发至约剩 2.5 mL 时加入 5 mL 浓 HNO3, 继续加热蒸发至粘稠状,缓缓加入5 mL HF 并 继续加热 ,为达到良好的飞硅效果 期间经常摇 动烧杯,而后加入1 mL HClO₄ 蒸至白烟冒尽。 用二次蒸馏水吹洗 PTFE 烧杯壁,再加入5滴 HClO₄ 蒸至白烟冒尽。最后加2 mL 去离子水 和1 mL 30% H₂O₂ 继续加热,待沉积物将要被 蒸干时再加入5 mL 浓 HNO, 加热至沉积物完 全被溶解 继续加热数分钟 待溶液变清 取下 冷却。冷却后将 PTFE 烧杯中的溶液转移到 25 mL容量瓶中,用蒸馏水吹洗 PTFE 烧杯壁 3 次并转移至容量瓶中,最后用蒸馏水定容至刻 度。Cd、Cr、Cu、Pb、Zn、Fe、Mg、Al 元素直接取 定容后的清液进行 ICP-AES 测定。ICP-AES 测 试仪器为美国热电公司 ICAP 6500 DUO 仪器, 仪器参数为:射频功率1150W;冷却气流量为 12 L/min; 辅助气流量 0.5 L/min; 载气通量 0.65 L/min;积分时间为长波5 s,短波15 s。 实验中所用器皿在实验开始前均用 10% HNO3 浸泡 24 h 后用二次蒸馏水冲洗至少 3 次; 加热 过程中温度严格控制以达到良好的分解效果; 测试过程以国家土壤一级标准物质 GSS1 -GSS8 为质控标样,测定相对误差控制在±5% 以内。

3.4 烧失量(LOI)测量

样品有机质含量的测量根据 550 ℃环境下 的烧失量进行求算。具体方法为,将研磨好的 样品装入事先冲洗干净并经烘干称重后处理过 的坩埚内,105 ℃烘干4h,取出置于干燥器内 冷却1h后称重^[14]。然后将坩埚转移到箱式 电阻炉内,550 ℃灼烧4h后取出置于干燥器内 冷却至室温后称重。碳酸盐含量的测定根据 950 ℃环境下的烧失量进行求算,将 550 ℃灼 烧过后的样品放入预热到一定温度的箱式电阻 炉内,950 ℃环境下灼烧2h后取出置于干燥器 内,冷却至室温后称重^[15-16]。

LOI的计算公式为 LOI₅₅₀ = (DW₁₀₅ - DW₅₅₀) /(DW₁₀₅ - DW₀) ×100%, (1)

 $LOI_{950} = (DW_{550} - DW_{950}) / (DW_{105} - DW_0)$ lishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net $\times 100\%$ o (2) 其中(1)式计算结果为有机质含量;(2)式计算 结果为碳酸盐含量(确切说应为碳酸盐损失的 CO₂的质量)。*DW*₀为坩埚净重;*DW*₁₀₅为烘干 样品与坩埚重量; DW₅₅₀与 DW₉₅₀分别为样品与 坩埚在 550 ℃和 950 ℃灼烧后的重量。

结果与讨论 4

4.1 ¹³⁷Cs与²¹⁰Pb垂直分布计年

¹³⁷Cs(半衰期 30.2 a) 是一种人工放射性 核素 热核试验产生的¹³⁷Cs通过大气干湿沉降 进入水体 吸附于水中的悬浮物上 随悬浮物一 起沉降到水底沉积物上并逐年累积下来。 1963~1964年全球散落高峰期在北半球沉积 物中成为最重要的计年时标。在 1963 年大规 模的大气核试验停止后 20 世纪 70 年代中期 很多发展中国家的热核试验又使得局部地区沉 积物中¹³⁷Cs含量有所增加 使其成为 1975 年的 计年时标。在云贵高原地区 湖泊沉积物中大 量发现这一事件,如云南的抚仙湖^[17]、属都 湖^[18]、滇池^[19]、程海^[20]、洱海^[21]以及贵州的红 枫湖^[21]等。1986年4月前苏联切尔诺贝利核 电站发生严重核泄漏事件 继而造成了北半球 1986年的又一浓度峰值。

星云湖 08XY - 4 号钻孔岩芯的¹³⁷Cs、 ²¹⁰Pb_{tat}、²¹⁰Pb_{ex}及²²⁶Ra比活度垂直分布如图2所 示。图 2a 显示 沉积物表层样品的¹³⁷Cs比活度 出现异常高值。我们认为造成表层样品¹³⁷Cs比 活度出现异常高值(包括²²⁶Ra、²¹⁰Pb_{tat}、²¹⁰Pb_{at}) 的原因可能是由样品量过少(仅1.67g)造成 的测试误差 而非实际情况。至于岩芯9 cm 深 度往上出现¹³⁷Cs比活度上升的原因可能主要与 流域碳酸盐岩母质的地质背景有关。碳酸盐岩 母质地区的集流湖泊,由于沉积物一水界面以 下存在明显的碳酸盐不饱和溶解,进而使得一 定范围内沉积物孔隙水中发生 HCO₃ 由下到 上的浓度梯度扩散 在这个过程中 吸附在碳酸 盐矿物上的¹³⁷Cs会因碳酸盐矿物的溶解而释放 到孔隙水中,并沿着 HCO3 的浓度梯度产生扩 散^[21]。此外。被有机质吸附的¹³⁷Cs沉积后发生 降解再垂向扩散^[22]及生物扰动作用^[23]等都可

能引起岩芯上层¹³⁷Cs含量出现上升的趋势。从 图 2(a) 可以看出,¹³⁷Cs比活度随着深度的变化 出现了几个明显的蓄积峰,最大峰值出现在几 何深度 25 cm(质量深度 4.985 g/cm²) 处,¹³⁷Cs 比活度为 12.008 Bg/kg,该蓄积峰标记了 1963 年的核素散落沉降极值 是全球公认的沉积峰 值;另一个比较明显的蓄积峰出现在几何深度 14 cm(质量深度为 1.815 g/cm²) 处,¹³⁷Cs比活 度为 8.943 Bq/kg,该蓄积峰可能是 1986 年切 尔诺贝利核泄漏事件的显现; 夹在这二者之间 的几个¹³⁷Cs比活度高值可能对应于1971~1975 年的¹³⁷Cs沉积集中期,深度19 cm 处蓄积峰 (¹³⁷Cs比活度为 9.758 Bq/kg) 对应的年代可能 为1975年。

常用²¹⁰Pb_{ex}计年模式主要有恒定补给速率 模式(CRS)和常量初始浓度模式(CIC),具体 方法见相关参考文献^[24-26]。这两种模式在应 用时都须满足特定的条件 ,CRS 模式必须满足 ²¹⁰Pb_a的输入通量保持恒定,而且当直接利用 CRS 模式进行计年时还必须使实验岩芯的最底 部达到²¹⁰Pb_{tot}与²²⁶Ra的放射性平衡(即理论上 210 Pb_a≈0) 点。CIC 模式的应用前提是沉积物 中的²¹⁰Pb_a通量必须与湖泊的沉积速率成比例 变化,而通常条件下可以粗略认为²¹⁰Pb。的输 入通量基本保持恒定^[25 27],因此换言之,要满 足 CIC 模式的定年要求,研究对象的沉积速率 需要保持不变,即²¹⁰Pbex比活度随深度增加呈 指数衰减变化。从图 2(b)、(c) 可以看出, 08XY-4 号钻孔岩芯底部显然未达到²¹⁰Pb_{tat}与 ²²⁶Ra的放射性平衡点,并且²¹⁰Pb_{ex}在垂直方向 上比活度不规则波动幅度较大,因此无法直接 利用 CRS 模式和 CIC 模式进行²¹⁰Pb的年龄计 算。鉴于此,我们采用 Oldfield & Appleby 于 1984 年提出的一种综合模式进行²¹⁰Pb的年龄 计算^[28]。该模式的基本方法是,首先我们假定 岩芯内部某参考点的年代 tref已知 ,那么根据如 下公式就可以求得岩芯²¹⁰Pb_{ax}≈0 点以上²¹⁰Pb_{ax} 的总累计输入量 A_0

$$A_{ref} = \frac{A_{ref}}{e^{\lambda t_{ref}} - 1} ,$$

nic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net $A_0 = A_{ref} + A_{ref} \circ$



图 2 ¹³⁷ Cs、²¹⁰ Pb_{tot}、²¹⁰ Pb_{ex}及²²⁶ Ra比活度垂直分布图 **Fig.** 2 Vertical distribution of the radioactivity of ¹³⁷ Cs, ²¹⁰ Pb_{tot}, ²¹⁰ Pb_{ex} and ²²⁶ Ra

式中 A_{ref} 表示参考点以上²¹⁰Pb_{ex}累计输入量 (Bq/cm²); A_{ref} 表示参考点以下沉积物中²¹⁰Pb_{ex} 累计输入量(Bq/cm²);此时,就可以根据 CRS 模式求算所钻取岩芯长度内任一点的年代了。 在对表层样品的²¹⁰Pb_{ex}比活度进行异常矫正 (取2、3 cm 处样品²¹⁰Pb_{ex}比活度的平均值)后, 利用¹³⁷Cs 1963 年时标作为 t_{ref} ,并根据 CRS 模 式计算得出的结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出 当利用¹³⁷Cs 1963 年时标作 为参考年龄时 几何深度 19 cm 处和 14 cm 处的 ²¹⁰Pb年龄分别为 1975 年和 1986 年 与¹³⁷Cs的蓄积 峰时标完全吻合 这说明星云湖沉积物的后期扰 动作用基本可以忽略 能够准确记录并保存流域 内当时的各种环境信息 同时也进一步证实了将 ¹³⁷Cs 1963 年时标作为 *t_{ef}*是正确的。

4.2 星云湖近代重金属含量变化

图4和图5给出了星云湖08XY-4号钻孔岩 芯成岩元素 Fe、Mg、Al 及有机质、碳酸盐含量和 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 等重金属元素浓度变化的时间 (C)1994-2020 China Academic Journal Electro 序列。成岩元素含量的变化主要受流域地质背景



图 3 根据综合模式计算的 08XY - 4 号岩芯年代学数据

Fig. 3 The geochronological data of core 08XY - 4 calculated from the composite model

和侵蚀速率的影响 与人类活动关系不大 而且利 用 Al 元素对沉积物重金属含量进行校正已经被 广泛用来区分重金属的物质来源^[29-30]。从图 4 可以看出 成岩元素 Fe、Mg、Al 在所分析时段内含 量变化较小 指示了星云湖自 20 世纪 50 年代以 来相对稳定的沉积环境。尤其是 Mg 元素 其在沉 积物中几乎完全赋存于绿泥石当中,受其它因素 的影响最小^[31]所以在沉积样品中的含量变化最 小。Fe、Al 含量的变化趋势非常一致(*R* = 0.977) 表现为从底层向表层轻微降低,这与它们 在沉积物中高度相关的赋存状态有关^[32]。Fe、Al 元素主要赋存在细粒矿物中,它们的含量变化趋 势符合星云湖沉积物粒度由下至上逐渐变粗这一 现象^[11]。

岩芯 08XY - 4 的重金属元素的垂向含量 变化中(图 5),Cr 和 Cu 变化规律相似(*R* = 0.76) 整体呈现逐渐降低的趋势,但是 1987 年 以前平均含量相对较高,分别为 63.71 mg/kg 和 64.67 mg/kg,1987 年以后平均含量相对较 低,分别为 50.87 mg/kg 和 51.93 mg/kg,表层 样品的 Cu 含量出现最大值,达到74.02 mg/kg。 Cd 和 Pb 变化规律呈现出弱相关性(*R* = 0.59) 在 1987 年都出现一个明显的浓度拐点, 其前后的平均浓度值 Cd 为 0.50 mg/kg、0.84 mg/kgiPb_1为 86.76mg/kgs 91s 13.mg/kgtp.所有.w.enki.net 测试元素中,Zn 的变异系数最大达到 124.13% 而 Cd、Cr、Cu、Pb 的变异系数分别仅 为 30.77%、12.76%、12.31% 和 4.18%; Zn 在 1971 年以前含量较低,平均为 317.88 mg/kg; 1973 年含量出现急剧上升并维持高位直到 1991 年,平均含量为1 997.32 mg/kg,1991 年 以后含量又急剧下降到平均 130.95 mg/kg。



图 4 Fe、Mg、Al 及有机质、碳酸盐含量(%)的时间 变化序列

Fig. 4 Age-concentration profiles of Fe ,Mg ,Al and $LOI_{550/950}$





4.3 星云湖近代重金属来源分析

湖泊沉积物中重金属来源除包括流域侵蚀 等自然来源外,人类活动产生的重金属污染已 经成为湖泊重金属沉积的一个非常重要的来 源。如何对这两种组分进行有效区分以有效遏 制人类活动影响,是当前建设人地关系共赢发 展的关键。众所周知,由于大多数重金属对粘 土类细粒矿物、有机质以及铁锰氧化物等具有 较强的吸附性,自然原因引起的矿物组成和粒 度的变化会明显改变沉积物中重金属的含量, 此外沉积物源的变化也会引起重金属含量的改 变,所以仅仅从重金属含量的变化并不能够反 应出人类活动影响的大小^[32]。选取来源较为 广泛并且受人类活动影响较小的元素对沉积物 重金属元素浓度进行校正,可以有效地减小沉 积物由于自然原因引起的重金属含量的波动。 Al 在表生带中溶解度很小, 在风化过程中会很 快从溶液中沉积下来且沉积后成岩作用对它的 影响微弱,因此 Al 受人类活动影响较小。将 Al 用于沉积物重金属浓度的校正以区分其自 然和人为物质来源,已被国内外广泛证实并采 用^[7,30,33-36]。本研究中,Al 浓度含量垂向变化 非常小 指示本地区人类活动对 Al 的影响比较 微弱。鉴于此 本文也选取 Al 作为重金属含量 的校正元素。

对各重金属元素(El)进行 El/Al 校正后, 如果沉积物中的重金属含量变化主要是自然因 素引起的 那么其 El/Al 值应该保持基本不变; 反之,如果受到人类活动的影响,那么对应的 El/Al 值会发生偏离。经校正后各重金属元素 与 Al 的比值(El/Al) 如图 6 所示。可以看出, 校正后的结果与各重金属元素绝对含量的垂向 变化规律差异明显。1987年以前,Cd、Cr、Cu 的 El/Al 比值基本保持不变,而 1987 年以后都 呈现缓慢上升的态势。说明湖泊沉积物中的重 金属 Cd、Cr、Cu 在 1987 年以前主要为自然来 源 其绝对含量的变化主要受控于沉积物的物 源、物质组成、粒度等因素的变化;而1987年以 后的上升特征指示本地区人类活动(如工业污 染、城市发展等)的影响逐渐显现,这与当地实 际的工业发展历史相吻合。据江川县志记载, 工业化的发展使星云湖状况恶化开始于 20 世 纪80年代末至90年代初,如前卫电镀厂(1986 年)、云岩化工厂(1988年)、海浒造纸厂(1989 年)、早街纸品厂(1989年)、星云化工厂(1989 年) 等一系列污染企业在这一时期相继建成并 投产^[37]。值得注意的是 图 5 中 Cu 的垂向含 量变化还显示 ,岩芯表层样品的 Cu 含量出现 异常高值 出现这种情况的原因可能有二: 首先 v.cnki.net 岩芯表层样品的有机质含量最高(15.34%),

而 Cu 具有较强的有机结合能力,所以会在表 层发生富集^[41]; 其次 Cu 是生物所必须的营养 元素,因此具有表层生物累积效应^[34]。岩芯 Pb 的 El/Al 比值与其浓度的原垂向变化规律也 差异明显,其 El/Al 比值基本一直处于上升的 趋势 这说明星云湖地区 Pb 的人为污染历史要 早于当地工业化的开始 这与其它很多地区的 研究结果相符^[4,38-40]; 而且 1986 年以后 Pb 的 人为污染明显加强 这可能与当地 1985 年后卫 小街乡铅矿冶炼厂的建成投产有关^[37]。岩芯 中 Zn 元素的变化特征最为特殊,1971 年以前 Zn的 El/Al 比值平均为 31.80,1973~1991 年 和 1993 年以后 ,Zn 的 El/Al 比值平均分别为 219.85 和 18.04 ,总体表现出"两头低,中间异 常高"的特征。造成 1973~1991 年间 Zn 的平 均 El/Al 比值和浓度出现异常高值的原因很可 能与流域内阶段性的特定人类活动有关 但由 于缺少相关史料记载,所以导致这一现象的确 切原因尚不明确; 而造成 Zn 的平均 El/Al 比值 和浓度出现 1971 年以前高于 1993 年以后的原 因可能是因为当地在 20 世纪 70 年代以前的农 业种植中以施用含Zn 较高的农家肥料为主 而 到 20 世纪 90 年代以后改为主要施用含 Zn 相 对较少的新型肥料^[37]。



图 6 Al 校正后沉积岩芯重金属元素垂直分布图 Fig. 6 Aluminum-normalized profiles of Cd, Cr, Cu, Pb Zn

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic

4.4 星云湖重金属污染评价

对于重金属污染的研究,近年来已有多国 科学家从沉积学角度提出了不同的重金属污染 评价方法,包括地积累指数法、富集系数法、污 染负荷指数法、潜在生态危害指数法以及回归 过量分析方法等等。地积累指数(*I_{geo}*)是一种 研究水环境沉积物中重金属污染的定量指标。 该方法在重金属污染评价中不仅考虑到人为污 染、地球化学背景等因素,还充分考虑到了由于 自然成岩作用引起的背景值变动,而这恰恰是 其它方法所忽视的,因此地积累指数法在水体 重金属污染评价中被广泛采用^[42-47]。其表达 公式为

$$I_{geo} = \log_2(C_n/\mathbf{k} \times B_n)$$

式中 C_n 为岩芯样品中的元素实测浓度值; B_n 为元素的全球页岩背景值或者区域背景值; k 是由于考虑到成岩作用可能引起背景值的变动 而赋予的一个常数(一般取 1.5)。目前,很多 相关调查和研究都是基于地壳普通沉积岩元素 的地球化学背景值作为衡量区域重金属污染的 主要依据。然而,由于不同区域之间,不同的地 质条件、水文状况、生物活动等因素都会影响元 素的地球化学背景 因此元素地球化学背景值 具有明显的区域性,进而如何准确估计元素的 地球化学背景值是进行污染程度评定的关键。 当前确定元素地球化学背景值的方法主要有对 照区法、剔除污染样品法、元素相关法以及表土 底土差异判别法等^[48]。本研究采用对照区法, 取同一流域内距离采样点只有约2 km 左右的 抚仙湖沉积物的相关元素背景值^[49]来代替星 云湖沉积物的地球化学背景。其值分别为 Cd (0.30 mg/kg) Cr(90 mg/kg) Cu(75 mg/kg)Pb(44 mg/kg)、Zn(112 mg/kg)。最后根据 Muller 污染指数分级^[50](表 1) 对星云湖距今 60年来的重金属污染进行分析,分析结果见 图 7。

从图中可以看出,除元素 Zn 的 *I_{geo}*指数变 化较为特殊之外,其它元素的 *I_{geo}指数值基本以* 1987 年为分界点,之前其值较小且基本保持不 变,之后呈现出略微增加的态势,明显指示了近 Photoshing House, All Pools Proved Inter//www.enki.net 期人类活动的影响增强。岩芯 Cr 和 Cu 的 *I_{geo}* 指数都在 0 以下,属于清洁; Cd 和 Pb 的 I_{geo}指数值在 1987年之前平均为 0.13 和 0.39,之后 升高为平均 0.88 和 0.46,仍属轻度污染范畴。 Zn 在 1953~1971年、1973~1991年和 1993~ 2008年各时间段内的平均 I_{geo}指数分别为 0.92、3.25和 - 0.36,经历了轻度污染一偏重 污染一清洁的发展历程。

表 1 Muller 污染指数分级^[50]

	Classifucation of	pollution indexes
I _{geo} 分级	I_{geo}	污染程度
0	≤0	清洁
1	$0 \sim 1$	轻度污染
2	$1 \sim 2$	偏中度污染
3	2 ~ 3	中度污染
4	3 ~ 4	偏重污染
5	4~5	重度污染
6	> 5	严重污染







5 结 论

星云湖沉积物重金属的变化特征反映了它 们的来源和污染程度,记录了流域内人类活动 的历史。本研究结果表明,20世纪80年代末 期以前,星云湖中 Cd、Cr、Cu 等重金属元素主 要为自然来源,其含量变化受人类活动的影响 较小;但是元素 Pb 受到人类活动影响至少要早 (C) 1994-2020 China Academic Journal Flection 于 20世纪50年代,即早于当地工业化的开始 时间,这可能与部分铅以大气传播为途径有关, 指示的是外源侵入^[4,38-40];元素 Zn 在 1973 ~ 1991 年间平均污染级别达到 4 级,具体原因尚 不清楚,此外由于农业生产中所用肥料的转型, 使得星云湖在 1993 ~ 2008 年间 Zn 的平均污染 指数低于 1953 ~ 1971 年的平均值。20 世纪 80 年代末期以后由于流域内工农业生产活动和城 市发展的影响,大量的污染物进入湖泊,致使湖 泊沉积物中 Cd、Cr、Cu、Pb 的 *El/Al* 比值明显增 大。利用地累积指数法评价发现,目前星云湖 重金属污染程度整体来说还比较轻,但是 20 世 纪 80 年代末期以来 Cd、Cr、Cu、Pb 的污染指数 有所升高,指示近期人类活动对星云湖的重金 属污染影响逐渐增强。

参考文献:

- [1] 王苏民 ,薛滨 ,沈吉 ,等. 我国湖泊环境演变及其成因机制研究现状[J]. 高校地质学报 2009 ,15(2):141-148.
- [2] 吴艳宏,刘恩峰,邴海建,等.人类活动影响下的长江中 游龙感湖近代湖泊沉积年代序列[J].中国科学:地球科 学 2010 40(6):751-757.
- [3] Wu Y H ,Hou X H ,Cheng X Y *et al.* Combining geochemical and statistical methods to distinguish anthropogenic source of metals in lacustrine sediment: a case study in Dongjiu Lake ,Taihu Lake catchment ,China [J]. Envoronmental Geology 2007 52(8): 1467 – 1474.
- [4] Nriagu J O. A history of global metal pollution [J]. Science, 1996 272(5259):223 – 224.
- [5] Williams T M. A sedimentary record of the deposition of heavy metals and magnetic oxides in the Loch Dee basin, Galloway Scotland ,since c. AD 1500 [J]. The Holocene, 1991 J(2):142-150.
- [6] Heyvaert A C ,Reuter J E ,Slotton D G *et al.* Paleolimnological Reconstruction of Historical Atmospheric Lead and Mercury Deposition at Lake Tahoe ,California-Nevada [J]. Environmental Science & Technology ,2000 ,34 (17): 3588 – 3597.
- [7] Wu Y H ,Liu E F ,Yao S C *et al*. Recent heavy metal accumulation in Dongjiu and Xijiu lakes ,East China [J]. Journal of paleolimnology 2010 *A*3(2): 385 – 392.
- [8] 刘俊 陈红.星云湖水生生态系统变迁及富营养化的变化分析[J].云南环境科学 2000,19(2):42-44.
- [9] 冯明刚. 玉溪市星云湖环境现状与可持续发展研究[D]. 昆明: 昆明理工大学 2005.
- [10] Xu J ,Li S ,Xie P. Differences in δ $^{13}\,C$ and δ $^{15}\,N$ of Partic–

c Publishing Prouse. An Highly Deep Oligotrophic Lake Fuxian Connected with the Shallow Eutrophic Lake Xingyun , People's Republic of China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 2005 74(2):281-285.

- [11] 张世涛,冯明刚,李荫玺.近现代星云湖的环境变化与 生态对策[M].北京:地质出版社,2007:34-36.
- [12] 于洋 涨民 (钱善勤 等. 云贵高原湖泊水质现状及演变[J]. 湖泊科学 2010 22(6):820-828.
- Brenner M ,Keenan L W ,Miller S J *et al.* Spatial and temporal pattems of sediment and nutrient accumulation in shallow lakes of the Upper St ,Johns River Basin ,Florida
 [J]. Wetlands Ecology and Management ,1999 ,6 (4): 221 240.
- [14] 朱广伟 秦伯强 高光 等. 灼烧对沉积物烧失量及铁、 磷测定的影响[J]. 分析实验室 2004 23(8):72-76.
- [15] Dean W E. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods [J]. Journal of Sedimentary Petrology ,1974 A4(1): 242 – 248.
- [16] Heiri O Lotter A F Lemcke G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results [J]. Journal of Paleolimnology 2001 25(1):101 – 110.
- [17] 王小雷 杨浩,赵其国,等.利用²¹⁰Pb、¹³⁷Cs、²⁴¹Am计年 法测算云南抚仙湖现代沉积速率[J].湖泊科学 2010, 22(1):136-142.
- [18] 姚远 涨恩楼,沈吉,等.云南属都湖流域人类活动的湖 泊沉积响应[J].海洋地质与第四纪地质,2007,27 (5):115-120.
- [19] 张燕 彭补拙 陈捷 等.借助¹³⁷Cs估算滇池沉积量[J].
 地理学报 2005 60(1):71-78.
- [20] 胥思勤,万国江.云南省程海现代沉积物中¹³⁷Cs、²¹⁰Pb 的分布及计年研究[J].地质地球化学,2001,29(4): 28-31.
- [21] 万国江.现代沉积年分辨率的¹³⁷Cs计年一以云南洱海 和贵州红枫湖为例[J].第四纪研究,1999(1):73-80.
- [22] Davis R B ,Hess C T Norton S A ,et al. ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb dating of sediments from soft-water lakes in New England (U.S. A) and Scandinavia ,a failure of ¹³⁷Cs dating [J]. Chemical Geology ,J984 ,44(1-3):151-185.
- [23] Yang H D Rose N. Trace element pollution records in some UK lake sediments ,their history ,influence factors and regional differences [J]. Environmental International 2005 , 31 (1):63-75.
- [24] Krishnaswamy S ,Lai D ,Martin J M *et al.* Geochronology of lake sediments [J]. Earth and Planetary Letters ,1971 ,11 (1-5):407-414.
- [25] Appleby P G ,Oldfield F ,Thompson R et al. ²¹⁰ Pb dationg of annually laminated lake sediments from Finland [J]. Nature ,1979 280: 53 – 55.

- [27] Appleby P G. Three decades of dating recent sediments by fallout radionuclides: a review [J]. The Holocene 2008 ,18 (1):83-93.
- [28] Oldfield F ,Appleby P G. Lake sedimets and Environmental History [M]. Leicester: Leicester University Press ,1984: 93 – 124.
- [29] Bruland K W ,Bertine K ,Koide M ,et al. History of metal pollution in southern Califonia coastal zone [J]. Environmental Science & Technology ,1974 8(5): 425-432.
- [30] Tylmann W. Lithological and geochemical record of anthropogenic changes in recent sediments of a small and shallow lake (Lake Pusty Staw ,northern Poland) [J]. Journal of Paleolimnology 2005 33(3):313 – 325.
- [31] Hilton J ,Davison W ,Ochsenbein ,U. A mathematical model for analysis of sediments core data: Implications for enrichment factor calculations and trace-metal transport mechanisms [J]. Chemical Geology ,1985 ,48 (1 - 4): 281 -291.
- [32] Roussiez V ,Ludwig W ,Probst J L *et al.* Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements [J]. Environmental Pollution 2005, 138(1): 167 – 177.
- [33] Van Metre P C , Callender E. Water-quality trends in White Rock Creek Basin from 1912 – 1994 identified using sediment cores from White Rock Lake reservoir ,Dallas ,Texas [J]. Journal of Paleolimnology ,1997 ,17(2): 239 – 249.
- [34] 刘恩峰 沈吉 朱育新 等.太湖表层沉积物重金属元素 的来源分析[J].湖泊科学 2004, J6(2):113-119.
- [35] 邴海建,吴艳宏,刘恩峰,等.长江中下游不同湖泊沉积物中重金属污染物的累积及其潜在生态风险评价[J]. 湖泊科学 2010 22(5):675-683.
- [36] Boes X Rydberg J Martinez-Cortizas A *et al.* Evaluation of conservative lithogenic elements (Ti ,Zr ,Al ,and Rb) to study anthropogenic element enrichments in lake sediments [J]. Journal of Paleolimnology 2011 *A*6(1):75 – 87.
- [37] 云南省史志编撰委员会.中华人民共和国地方志丛书, 江川县志[M].云南:云南人民出版社,1994:226-235.
- [38] Brannvall M L ,Bindler R ,Renberg I. The medieval metal industry was the cradle of modem large scale atomospheric lead pollution in northern Europe [J]. Environmental Science & Technology ,1999 33(24):4391-4395.
- [39] Brannvall M L ,Bindler R ,Emteryd O *et al.* Four thousand years of atmosphere lead pollution in northern Europe: a summary from Swedish lake sediments [J]. Journal of Paleolimnology 2001 25(4):421-435.

[40] 丛志远 康世昌 郑伟 等. 偏远地区铅和汞的现代化过

 [26] Yag4Q_Zhang Li S. Lake Qinghai Paleoenvironment and nic Publis 程与历史记录研究综选[1], 地理学报. 2010; 65/3).

 Paleoclimate [M]. Beijing: Science Press 2008: 40 - 44.

 351 - 360.

- [41] Li X D ,Shen Z G ,Wai O W H ,et al. Chemical forms of Pb Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River estuary [J]. Marine Pollution Bullentin ,2001 ,42 (3): 215 - 223.
- [42] 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[J].北京大学学报(自然科学 版) 2000 36(4):525-530.
- [43] 杨丽原 沈吉 涨祖陆 ,等. 南四湖表层底泥重金属污染 及其风险性评价 [J]. 湖泊科学 ,2003 ,15(3):252 -256.
- [44] 朱广伟 秦伯强 高光 等.太湖近代沉积物中重金属元素的累积[J].湖泊科学 2005 17(2):143-150.
- [45] 祝云龙 姜家虎 孙占东 等.洞庭湖沉积物中重金属污染特征与评价[J].湖泊科学 2008 20(4):477-485.
- [46] Praneena S M ,Ahmed A ,Radojevic M , et al. Heavy metals in mangrove surface sediment of mengkabong lagoon Sa-

bah: Multivariate and geo-accumulation index approches [J]. International Journal of Environmental Research, 2008 2(2):139-148.

- [47] Çevik F , Göksu MZL , Bans O et al. An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor , geoaccumulation index and statistical analyses [J]. Environmental Monitoring and Assessment , 2009 ,152(1-4): 309 - 317.
- [48] 王学松 秦勇.利用对数正态分布图解析徐州城市土壤 中重金属元素来源和确定地球化学背景值[J].地球化 学 2007 36(1):98-102.
- [49] 曾海鳌 吴敬禄. 近 50 年来抚仙湖重金属污染的沉积
 记录[J]. 第四纪研究 2007 27(1):128 132.
- [50] Muller G. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veranderungen seit 1971 [J]. Umschau Verlag ,1979 ,79 (24):778-783.

Heavy Metal Pollution Record of Xingyun Lake in the Past 60 Years

LIU Yong^{1,2}, YU Jun-qing¹ ZHANG Li-sha¹ GAO Chun-liang^{1,2}, CHENG Ai-ying^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences Xining \$10008 China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Science Beijing 100039 China)

Abstract: This paper focused on the change of heavy metal concentration in sediments from the deepest part of Xingyun Lake. Based on the analyses of ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb activities and heavy metals(Cd ,Cr ,Cu , Pb Zn) ,diagenetic elements (Fe ,Mg ,Al) , $LOI_{550/950}$,the sources and pollution history of heavy metals were systematically investigated. The geo-accumulation index (I_{geo}) has also been used to assess their contamination levels. It showed that ,before 1987 the influence of human activities was relatively small , and the heavy metals(Cd ,Cr ,Cu) was mainly originated from the nature. After 1987 ,due to the influence of local industrialization ,the influence of anthropogenic activities is apparently enhanced. The results also show that ,the Pb pollution began earlier than 1950s ,coinciding with many other places in the world. The Zn in the lake was "strongly polluted" ($3 < I_{geo} < 4$) during 1973 ~ 1991 ,which was probably due to the local special prodution activity. In general ,the present status of heavy metal pollution in Xingyun Lake is not strong ,but the human influence has obviously showed ,which should cause our attention. **Key words**: Xingyun Lake; ²¹⁰Pb; ¹³⁷Cs; Heavy metals; Geo-accumulation index