

新疆巩乃斯河水中微量重金属元素的特征分析

李梅英^{1,2}, 徐俊荣¹, 刘志兴^{1,2}, 史志文^{1,2}

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

摘要 对河流中微量重金属元素含量和来源的鉴别是准确、有效控制和预防污染的基本前提。通过对巩乃斯河水样进行分析, 初步探讨了河流重金属元素的含量及来源。结果表明, 水体中重金属元素 Pb、Cr、Cu、Fe 等的含量因采样断面的不同而相差悬殊, 所测重金属的含量都符合国家地表水环境质量标准中Ⅰ类水标准。通过主成分分析发现河流中金属元素分为 2 个主要来源: 第一主成分为矿物岩石的自然风化、侵蚀过程及工农业排污, 其贡献率为 63.43%; 第二主成分为河流沉积物中金属的迁移、转化, 其贡献率为 26.11%。其中 Pb、Cr、Cu、Fe 和 Ni 主要受第一主成分控制; Mn 和 Ni 主要受第二主成分控制; Cd 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; 特征分析; 巩乃斯河; 新疆

中图分类号 X522 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2009)05-0044-05

Characteristic analysis of trace heavy metal elements of Kunes River

LI Mei-ying^{1,2}, XU Jun-rong¹, LIU Zhi-xing^{1,2}, SHI Zhi-wen^{1,2}

(1. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011; 2. Graduate School, Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: Content and source identification of heavy metals is the basic goal of true and effective prevention and control of pollution. By means of water sample analysis, the contents and possible sources of the heavy metal in the Kunes River were preliminarily probed. The results showed that the contents of Pb, Cr, Cu, Fe and other heavy metals differ greatly in different sampling reaches of the river. The contents of heavy metals all conformed to I water standard of the Surface Water Environment Quality Standard. Two principal components of heavy metals were found using principal component analysis (PCA). There were two sources: the first principal component was the natural disintegration and erosion of rocks, and the discharge from industry and agriculture, which all together accounted for 63.43%; the second principal component was the migration and transformation of metals in the sediments, which accounted for 26.11%. And Pb, Cr, Cu, Fe and Ni were mainly controlled by the first principal component; Mn and Ni were mainly controlled by the second principal component; Cd was controlled by both of the two principal components.

Key words: heavy metals; spatial and temporal distribution; characteristic analysis; Kunes River; Xinjiang

重金属元素是水和生态系统的重要组成部分, 对人类健康具有重要影响^[1]。部分重金属具有高毒危害性, 其在人体内的过量累积可诱发心血管、肾、神经和骨骼等器官病变, 严重者甚至会致癌^[2-4]。20 世纪以来, 随着全球工业化的发展, 许多国家相继出现了因开矿和工业排污造成的河流重金属累积和超

标问题, 对河流生态系统产生了较大影响, 并通过食物链威胁到人类健康^[5-7]。

巩乃斯河是新疆伊犁地区工农业生产、人民生活及生态环境建设的三大主要水源之一。其流域内分布有丰富的矿产资源^[8-12]。近年来随着国民经济和科技的发展, 对伊犁山区巩乃斯河流域的矿产开

发已逐步纳入政府规划之中^[13]。一旦采矿实施以后,巩乃斯河及其支流将是伊犁河谷上游主要的纳污水体。然而,对于巩乃斯河流重金属的系统研究目前尚未发现,因此,分析巩乃斯河水的重金属分布特征及其来源,不仅对两岸各族人民的生

1 研究区概况

巩乃斯河位于伊犁河谷上游区域,发源于天山山脉的那拉提山、阿吾拉勒山和依连哈比尔尕山交界处。河流自东向西流,在巩乃斯种羊场西部与特克斯河汇合后,又与喀什河在雅马渡汇合后注入伊犁河,全长 258 km。沿程分布有数十条支流,平均年降水量达 800 mm 以上,多年平均流量 50.4 m³/s,流域面积为 7 000 km²^[14-16]。

巩乃斯河发育于巩乃斯复向斜单元,河源一带广泛分布浅海相陆源碎屑岩、碳酸盐岩及中、酸性火山岩、火山碎屑岩。中下游分布着浅海相绿色凝灰岩、海绿色凝灰岩、钠长石粗面角斑岩以及角闪辉长岩^[15]。岩层中富含 Pb、Cr、Cu、Fe、Zn、Ni、Mn、Cd 等,构成多种金属蕴藏丰富的矿区。如阿吾拉勒铁、铜矿,新源县沙拉窝库铁矿,班禅沟铜、铁矿等,那拉提铜、金、镍矿,锌矿等^[8-12]。

2 样品采集与分析

沿巩乃斯河及其支流设置了 9 个水样采集断面(图 1)。前 4 个(艾肯达坂、班禅沟、阿尔先沟、积雪站)位于山区,人口稀少;后 5 个(那拉提旅游区、那拉提镇、则克台镇、恰普河、种羊场)位于山前冲积平原,经济相对发达,人口密度相对较大。取样时间分别于 2007 年 8 月、2007 年 10 月、2008 年 1 月及 3 月。

巩乃斯河平均水深不大于 5 m,按照采样目的和国家河流采样标准,用清洗干净的直立式采样器在水面以下 0.5 m 处采集水样(注:河流水位不足 1 m 时,在水深 1/2 处采集)。水样收集后,立即使用

0.45 μm 的 Millipor 纤维滤膜过滤。滤液分 3 份:①200 mL 直接用于现场测定水温、pH 值和 HCO₃⁻ 浓度;②200 mL 用于其他阴离子浓度的测定;③200 mL 用 HNO₃ 溶液酸化到 pH 小于 2,用于主要阳离子的分析测定。所有滤液均贮存于聚乙烯瓶中。另外再用 500 mL 聚乙烯瓶直接收集河水用于重金属总量(可溶态+悬浮态)的分析。所有的聚乙烯瓶事先用体积比为 1:1 的 HNO₃ 浸泡 3 d,然后用超纯水清洗干净。收集后的所有水样密封保存,尽快送到实验室进行分析。同时现场记录河流的流速、流向、水的颜色、嗅味及感官性状等。

样品送回实验室后,矿化度采用残渣烘干-质量法测定;Cl⁻、SO₄²⁻ 的质量浓度采用离子色谱法测定;K⁺、Na⁺ 的质量浓度采用原子吸收光谱法测定;Ca²⁺、Mg²⁺ 的质量浓度采用 EDTA 络合滴定法测定。用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)法分析测定了 Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Zn 的质量浓度。在测定重金属元素质量浓度时,配制的标准曲线均采用国家标准中心提供的标准物质^[17],将测定值和标准值比较,结果表明所有待测元素的 RSD(相对标准偏差)值均低于 10%,各元素标准曲线的 R² 值均在 0.99 以上,数据的精度和准确度均符合要求。

3 结果与讨论

3.1 巩乃斯河水体重金属的质量浓度

4 次采样的重金属平均质量浓度见表 1。

表 1 巩乃斯河水重金属质量浓度 μg/L

采样点	ρ(Cd)	ρ(Cr)	ρ(Cu)	ρ(Fe)	ρ(Mn)	ρ(Ni)	ρ(Pb)	ρ(Zn)
W1	0.044	0.641	0.731	141.956	1.979	6.478	0.036	10.476
W2	0.061	0.554	0.559	175.776	0.230	8.813	0.040	3.976
W3	0.050	0.435	0.676	143.005	0.315	7.117	0.042	3.574
W4	0.039	0.395	0.658	171.594	0.234	8.371	0.029	3.511
W5	0.049	0.269	0.689	177.260	0.273	7.514	0.038	3.151
W6	0.048	0.301	0.613	137.376	1.831	6.618	0.032	6.671
W7	0.033	0.746	0.660	209.989	0.207	10.012	0.039	2.903
W8	0.081	1.373	1.469	280.351	0.751	11.957	0.227	10.956
W9	0.024	0.573	0.832	199.196	0.214	9.437	0.032	1.560
平均值	0.048	0.587	0.765	181.833	0.670	8.480	0.057	5.198

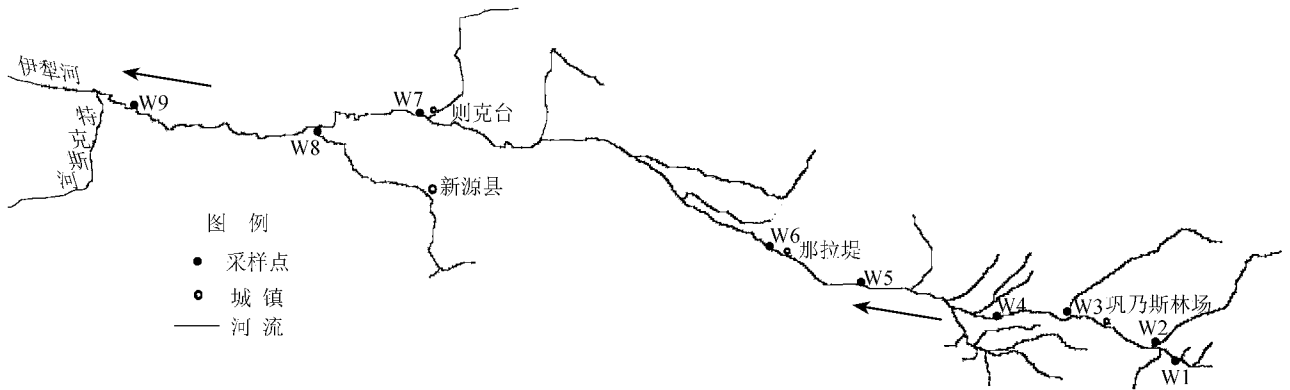


图 1 巩乃斯河采样点分布

参考 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》^[18],所测全部元素的质量浓度均低于相应的Ⅰ类水质标准值,巩乃斯河水质量符合国家地表水环境质量标准Ⅰ类水的要求。

3.2 重金属的空间分布

主要重金属的空间分布见图2。可以发现整条河流中Fe、Ni、Cd和Pb4种元素的质量浓度变化趋势基本一致,另外4种元素Zn、Mn、Cu与Cr的质量浓度变化趋势基本一致。与河水中主要离子的分布状况相似,除了Mn元素以外,其他所测元素的质量浓度在W8断面都是最大值。尤其是Pb、Cr、Cu、Fe的质量浓度明显高于其他断面。其中Pb的质量浓度约是其他断面的4~10倍,根据新源县志^[19],恰普河流域主要为石灰岩地段,不仅含有丰富的适合制造水泥用的石灰岩矿,还富含大量的铅锌矿,明清时已有民工沿着恰普河进行间断性采砂淘金,21世纪三四十年代,前苏联在境内大量开采过铅锌矿。部分裸露的石灰岩矿、铅锌矿以及尾矿等经过各种风化作用进入河流中,这可能是造成恰普河采样点Pb质量浓度较高的一个直接原因。根据图2(b),此处Zn的质量浓度也相对较高,同样跟此处的地质、历史条件相吻合。

3.3 重金属的相关性分析

在同一河流中,重金属的质量浓度不尽相同,若金属元素之间存在相关关系,说明它们的来源可能是相似的,若不存在相关关系,则来源是不同的^[20-21]。表2为巩乃斯河流中重金属的相关系数分析,可以看到,Fe和Ni、Cr、Cu、Pb都具有很好的相

关性,说明它们的来源可能相同;Pb与Fe、Cu、Cr有很好的相关性,与Cd、Ni有较好的相关性,说明Pb与Fe、Cu、Cr、Cd、Ni可能有着相同的来源;Cr与Cu、Cr与Ni也有很好的相关性;Cu与Ni有较好的相关性;Zn与Mn也有较好的相关性,同样说明它们的来源可能相同。Mn和Fe、Ni具有负相关性,说明它们的来源不同。

表2 巩乃斯河水中重金属相关系数

元素	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Cd	1							
Cr	0.557	1						
Cu	0.595	0.877**	1					
Fe	0.424	0.852**	0.832**	1				
Mn	0.136	0.007	0.034	-0.364	1			
Ni	0.319	0.815**	0.713*	0.964**	-0.504	1		
Pb	0.780*	0.890**	0.955**	0.824**	0.025	0.714*	1	
Zn	0.643	0.587	0.586	0.214	0.736*	0.060	0.629	1

注: **表示相关可信度为99%; *表示相关可信度为95%。

3.4 重金属来源的主成分分析

为了更好地界定巩乃斯河流中重金属元素的来源和类别,综合运用多种统计分析方法对原始数据进行统计分析^[22-24]。表3为巩乃斯河流中重金属的主成分分析结果。第一主成分的贡献率为63.427%,特点表现为因子变量Pb、Cr、Cu、Fe、Ni和Cd的浓度有较高的正载荷。结合巩乃斯河的地质条件、地理位置及环境因素可以推测,Pb主要来源于流域铅锌矿的自然风化、侵蚀作用,其次是人类进行农业生产活动所使用的农药、农膜等造成的污染。同时,由于巩乃斯河顺着218国道和316省道蜿蜒

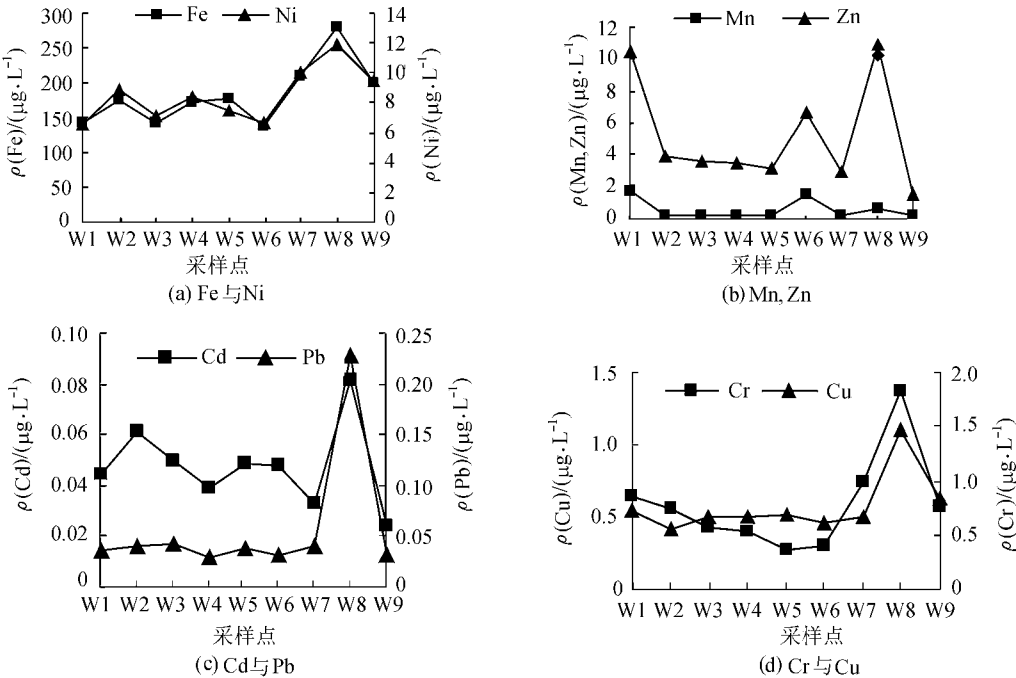


图2 巩乃斯河各主要金属元素质量浓度空间分布

表 3 河流中重金属主成分分析主要计算结果

项目	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%	质量浓度/mg·L ⁻¹							
				Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
第一主成分	5.074	63.427	63.427	0.706	0.950	0.948	0.891	-0.029	0.816	0.981	0.591
第二主成分	2.089	26.108	89.536	0.336	-0.008	0.044	-0.408	0.945	-0.532	0.089	0.789

流去,交通主干上的含铅汽油的燃烧也是造成河流铅含量增加的一个原因。通常情况下认为,Cr 主要来自于电镀、冶炼、制革、印染、制药等工业排污。巩乃斯河两岸有一些小规模矿产被开采冶炼,则克台镇的亚麻厂加工厂等都是重金属铬的一个重要来源。Cu、Fe 主要来自于河流底质母岩铜矿风化产物及沿岸陆源碎屑矿物的自然风化、侵蚀作用。巩乃斯河流域如班禅沟一带含有丰富的铜矿、铁矿,由于地质风化和和人类活动,巩乃斯河流域的 Cu 和 Fe 逐渐变成溶解态和悬浮态进入河流。同时,在重工业比较发达的则克台镇,储铁量也比较丰富,设有伊犁钢铁公司等,巩乃斯河是主要的供水和纳污河。在铁的开采和生产过程中产生的尾矿、废水都可能造成河水中 Fe 质量浓度比较高。镍矿往往伴生或共生在铁矿中,这可能是 Ni 载荷高的一个重要原因。从 Pb、Cr、Cu 和 Fe 4 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、侵蚀过程及工农业排污对河流重金属来源的影响。

元素之间的相关性也能够指示元素来源和迁移途径的相似性^[25]。参考表 2 各污染物之间的 Pearson 相关关系,其中 Pb、Cr、Cu、Fe、Ni 和 Cd 之间具有较强的相关性,相关系数从 0.713(Cu 与 Ni)至 0.964(Cr 与 Cd),可知第一主成分主要支配着河流中重金属 Pb、Cr、Cu、Fe 和 Ni 的来源,同时也部分支配着 Cd 的来源。第二主成分的贡献率为 26.108%,Mn 和 Zn 的载荷分别为 0.945 和 0.789,由于 Mn 和 Zn 是河流沉积物中的主要化学成分,所以这个主成分主要表征了河流沉积物中金属的迁移、转化对河流中重金属含量的影响^[26]。根据表 2,Mn 和 Zn 的相关系数为 0.736,这从另外一个角度佐证了第二主成分的划分。同时第二主成分还部分支配着 Cd 的来源。

4 结 论

a. 巩乃斯河的 pH 值为 7.93 ~ 8.17,水化学性质为弱碱性,河水中阴离子中 HCO₃⁻ 所占离子比例较大,阳离子中 Ca²⁺ 浓度最大。各离子的来源与流域的地质条件紧密相关,并且影响着水中重金属元素的含量变化。巩乃斯河水质符合 GB 3838—2002《国家地表水环境标准》的Ⅰ类水标准和 GB 5749—

2006《生活饮用水卫生标准》。

b. 河水中重金属的来源因地质条件和外界生产生活活动不同,导致质量浓度有很大的地域性差别。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则克台镇时,由于工业废水和生活生产废水的排入,水中金属元素质量浓度相对增加,河流的潜在纳污能力降低。

c. 通过多元统计分析发现,巩乃斯河流中所测的 8 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 63.427% 和 26.108%。其中 Pb、Cr、Cu、Fe 和 Ni 主要受第一主成分控制,即矿物岩石的自然风化、侵蚀过程及工农业排污;Mn 和 Ni 主要受第二主成分控制,即河流沉积物中金属的迁移、转化;Cd 则是受第一主成分和第二主成分共同支配。

因此,笔者建议在开发巩乃斯河流域的矿产时应注重尾矿和废水的处理,以免造成河水的重金属污染。

参考文献：

[1] IP C C M,LI X D,ZHANG G ,et al. Heavy metal and Pb isotopic compositions of aquatic organisms in the Pearl River Estuary ,South China[J]. Environmental Pollution ,2005 ,138 (3) :494-504.

[2] JARUP L. Hazards of heavy metal contamination[J]. British Medical Bulletin 2003 68 :167-182.

[3] STEELAND K ,BOFETTA P. Lead and cancer in humans : where are we now[J]. American Journal of Industrial Medicine 2000 38 :295-299.

[4] OSKARSSON A ,WIDELL A ,OLSSON I M ,et al. Cadmium in food chain and health effects in sensitive population groups[J]. Biology Metals 2004 ,17 :531-534.

[5] KHAN R ,ISRAILI S H ,AHMAD H ,et al. Heavy metal pollution assessment in surface water bodies and its suitability for irrigation around the Neyevli Lignite Mines and associated industrial complex ,Tamil Nadu ,India[J]. Mine Water and the Environment 2005 24 :155-161.

[6] COULTHARD T J ,MACKLIN M G. Modeling long - term contamination in river systems from historical metal mining[J]. Geology 2003 31(5) :451-454.

[7] FANG W X ,HUANG Z Y ,WU P W. Contamination of the environmental ecosystems by trace elements from mining activities of Badao bone coal mine in China[J]. Environment

- Geology 2003 44 373-378.
- [8] 卢宗柳,莫江平.新疆阿吾拉勒富铁矿地质特征和矿床成因[J].地质与勘探,2006 42(5) 8-11.
- [9] 韩长江.新疆新源县沙拉穹库铁矿主要地质特征及矿床成因探讨[J].新疆有色金属,2006(3) 2-3.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 邓亚琼.新疆那拉提地区地球化学特征及其找矿前景[J].重庆工学院学报:自然科学版,2007 ,27(3):103-109.
- [13] 伊犁哈萨克自治州人民政府.关于加快伊犁州直矿业开发,推进产业化发展的实施意见[EB/OL].[2005-3-30]. http://law.baidu.com/pages/chinalawinfo/1694/42/72dda570cfb4c14fd30d585963186760_o.html
- [14] 胡汝骥,马虹,姜逢清.中国天山积雪雪崩站区的地理环境[J].干旱区地理,1997 20(2) 25-33.
- [15] 胡汝骥.中国天山自然地理[M].北京:中国环境科学出版社,2004.
- [16] 王云才.巩乃斯河流域游憩景观生态评价及持续利用[J].地理学报,2005 60(4) 645-655.
- [17] 高继军,刘玲花,周怀东.北京地区饮用水重金属污染物浓度分布研究[J].中国给水排水,2006(S1) 436-439.
- [18] GB3838-2002 地表水环境质量标准[S].2002.
- [19] 《新源县县志》编委会.新源县志[M].乌鲁木齐:新疆人民出版社,2006.
- [20] ROBERTSON D J ,TAYLOR K G ,HOON S R. Geochemical and mineral magnetic characterization of urban sediment particulates ,Manchester ,U K[J]. Applied Geochemistry ,2003 ,18 :269-282.
- [21] 朱伟,边博,阮爱东.镇江城市道路沉积物中重金属污染的来源分析[J].环境科学,2007 28(7):1584-1589.
- [22] 王学松,秦勇.徐州城市表层土壤中重金属环境风险测度与源解析[J].地球化学,2006 35(1) 88-94.
- [23] ZHOU J ,MA D S ,PAN J Y ,et al. Application of multivariate statistical approach to identify heavy metal sources in sediment and waters :a case study in Yangzhong , China [J]. Environment Geology ,2008 54 373-380.
- [24] 李玉,俞志明,宋秀贤.运用主成分分析(PCA)评价海洋沉积物中重金属污染来源[J].环境科学,2006 27(1):137-141.
- [25] MANTA D S ,ANGELONE M ,BENANE 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.
- [26] KRZYSZTOF L ,DANUTA W. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir [J]. Chemosphere ,2003 51 :723-733.

(收稿日期:2008-07-22 编辑:高渭文)

(上接第36页)区各部门各用户用水效益,从理论上说是完整的,但从实际应用的角度看,这种大而全的模型尚存在值得进一步探讨的问题。对于多目标问题的处理本文采用权重法将多目标转化为单目标进行求解,这是一种简化的求解方法,而实际水资源管理工作中,对于农业、工业、生活和环境等部门供水问题的考虑要复杂得多,因此,为了提高优化配置模型在水资源管理和决策中的技术支持作用,有必要根据实际情况对多目标优化方法作深入研究^[12-14]。

参考文献:

- [1] 索丽生.我国可持续发展水资源战略[J].学会,2001(11):15-16.
- [2] 陈禹六.大系统理论及其应用[M].北京:清华大学出版社,1988 :123.
- [3] 孙翠清.区域水资源优化配置的控制论模型[D].南京:河海大学,2005.
- [4] 朱成涛.区域多目标水资源优化配置研究[D].南京:河海大学,2006.
- [5] 钟平安.流域水利系统水资源的多目标优化分配[D].南京:河海大学,1995.
- [6] 邹长国.区域水资源合理配置人机交互系统的研究与应用[D].南京:河海大学,2005.
- [7] 张长江,徐征和.应用大系统递阶模型优化配置区域农业水资源[J].水利学报,2005 36(12):1480-1485.
- [8] 陈乐湘.库群优化调度[M].南京:河海大学出版社,1997 :16-50.
- [9] 袁洪州.区域水资源优化配置的大系统分解协调模型研究[D].南京:河海大学,2005.
- [10] 赵伟.高州水库灌区水资源优化配置研究[D].南京:河海大学,2005.
- [11] 朱成涛,梁忠民,孙宗凤,等.基于Web框架的连云港市水资源管理决策支持系统[J].水利水电科技进展,2005 25(增刊1):153-156.
- [12] 刘健民.水资源规划与管理决策支持系统的发展和应用[J].水科学进展,1995 16(3):255-259.
- [13] 胡铁松,万永华,冯尚友.水资源决策支持系统目前动态及展望[J].水科学进展,1993 14(3):237-241.
- [14] 尤祥瑜,谢新民,孙仕军,等.我国水资源配置模型研究现状与展望[J].中国水利水电科学研究院学报,2004 2(2):131-140.

(收稿日期:2008-06-02 编辑:熊水斌)