

唐山陡河水库沉积物汞的分布、来源及污染评价

吴婷婷¹, 王明猛², 陈旭锋³, 刘文利³, 李太山³, 闫海鱼⁴, 何天容¹, 李仲根^{4*}

(1. 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治重点实验室, 贵阳 550003; 2. 太原理工大学环境科学与工程学院, 太原 030024; 3. 唐山市环境监测中心站, 唐山 063000; 4. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘要: 为弄清陡河燃煤电厂大气汞沉降对毗邻的陡河水库沉积物中总汞、甲基汞的贡献及其污染程度, 于 2013 年 8 月对陡河水库沉积物进行了采样, 测定了沉积物中总汞、甲基汞、有机质以及孔隙水中溶解态汞含量等参数, 运用地累积指数法评价了陡河水库沉积物的汞污染现状和污染程度。结果表明, 陡河水库沉积物中总汞含量(dw) 范围为 19~97 ng·g⁻¹, 甲基汞含量(dw) 范围为 0.02~1.27 ng·g⁻¹, 均表现为表层高于底层, 说明陡河水库沉积物的汞含量正逐年升高, 外源汞输入对陡河沉积物负荷产生了一定的影响。受电厂大气汞干湿沉降影响, 陡河水库周边土壤汞含量(dw) 平均值为 22 ng·g⁻¹, 而陡河水库 3 个沉积物柱库心总汞含量最高, 其次为西支, 东支最低。结合上游大黑汀水库较高的沉积物汞含量(总汞平均值为 176 ng·g⁻¹), 以及陡河水库附近较低的土壤汞含量, 初步判断陡河水库沉积物中汞的主要来源为大黑汀水库的高汞水源输入, 电厂汞沉积输入贡献相对较小。陡河沉积物总汞、甲基汞与有机质之间均呈显著的正相关关系, 表明沉积物中有机质具有较好的吸附总汞和甲基汞的能力, 并对甲基汞产生具有重要作用。地累积指数 I_{geo} 的评价结果表明, 陡河水库各点位沉积物的汞污染程度依次为库心 > 西支 > 东支, 库心和西支属于中度污染, 东支属于轻微污染。大黑汀水库受周边采矿企业影响, 两个采样点沉积物的地累积指数污染评价属于中强污染和强污染。

关键词: 陡河水库; 沉积物; 总汞; 甲基汞; 污染评价

中图分类号: X131.2; X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)03-0979-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201609088

Distributions, Sources and Pollution Assessment of Hg in Sediment of Douhe Reservoir in Tangshan City

WU Ting-ting¹, WANG Ming-meng², CHEN Xu-feng³, LIU Wen-li³, LI Tai-shan³, YAN Hai-yu⁴, HE Tian-rong¹, LI Zhong-gen^{4*}

(1. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550003, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. Tangshan Municipal Environmental Monitoring Center, Tangshan 063000, China; 4. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: Sediment cores from Douhe reservoir in Tangshan City were sampled in August 2013, in order to evaluate the mercury (Hg) pollution degree and its possible sources. Agriculture soils surrounding the Douhe reservoir and sediments from an upstream reservoir (Daheiting) were also collected. Total mercury (THg), methylmercury (MeHg), dissolved mercury in pore water (DHg) and organic matter (OM) in sediment of Douhe reservoir were analyzed, while, only THg in the agriculture soils and upstream reservoir sediments was determined. Finally, the geoaccumulation index method was applied to evaluate the Hg pollution status in soils and reservoir sediments. The results showed that THg content in sediment of Douhe reservoir ranged from 19 to 97 ng·g⁻¹. dw, MeHg (dw) from 0.02 to 1.27 ng·g⁻¹, and the contents of both THg and MeHg were higher in the upper layers than the deeper layers, indicating that Hg in sediments was increasing in recent years by the exogenetic loadings. THg (dw) in soils offshore the Douhe reservoir, which is close to a large coal-fired power plant, averaged at 22 ng·g⁻¹. Among the three sediment cores of Douhe reservoir, the central point had the highest THg, followed by the western site, and the eastern site had the lowest THg. While, THg content (dw) in sediments of Daheiting reservoir was much higher, with a mean of 176 ng·g⁻¹. Combining all the above information, we concluded that Hg in Douhe reservoir was mainly derived from the Daheiting reservoir and the mercury atmospheric deposition from the nearby coal-fired power plant contributed a less content. THg and MeHg in the sediments of Douhe reservoir were positively correlated with OM, indicating that OM in sediments had good ability of adsorbing THg and MeHg, and also played an important role in Hg methylation. The geoaccumulation index (I_{geo}) showed that the Hg pollution status decreased in this order: central of Daheiting, Daba of Daheiting, central of Douhe, western of Douhe, eastern of Douhe, soils surrounding Douhe. Central and western sites in Douhe belonged to moderate pollution and the eastern site belonged to slight pollution. While, sediments of Daheiting reservoir, affected by the iron ore

收稿日期: 2016-09-11; 修订日期: 2016-10-14

基金项目: 唐山市科学技术研究与发展计划项目(12130215A); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2013CB43001); 国家自然科学基金项目(41373056, 41273099)

作者简介: 吴婷婷(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为汞的环境地球化学, E-mail: wutingtingcc@163.com

* 通信作者, E-mail: lizhonggen@vip.skleg.cn

mining activities, were in the moderate and strong pollution status.

Key words: Douhe reservoir; sediment; total mercury; methyl mercury; pollution assessment

汞是一种剧毒且人体非必需的金属元素,工业革命以来,不断增强的人为活动源(化石燃料燃烧、有色金属冶炼、水泥生产等)导致了不同环境介质中汞的迅速增加^[1]. 大气中汞的滞留时间可达 0.5~2 a,伴随气流参与大气循环,成为全球污染物. 大气汞可以通过干湿沉降影响地表生态环境,通过沉降途径进入水环境后,部分汞可以在微生物作用下转化为剧毒性的甲基汞,进而通过食物链积累影响动物和人群健康.

湖泊沉积物对水中溶解物质有强烈的吸附作用,是流域中各种环境物质迁移转化的重要介质. 在湖泊水-沉积物体系中,由于 90% 以上的汞被沉积物吸附,所以沉积物作为水体环境中汞的汇以及潜在的二次释放源,对反映自然变化与人类活动对湖泊环境的影响具有重要的借鉴意义.

陡河水库建库 60 余年,总库容 5.1 亿 m³,集水面积 530 km²,平均水深 3.4 m,属湖泊型水库,坐落于燕山以南,唐山市的东北角,是一座兼具防洪、灌溉、供水等综合性作用的大型水库,是唐山市的主要生活饮用水源地. 陡河水库形状近似心型,西北角为泉水河入库口,东北角为管河入库口,水源来自上游的管河和泉水河,西南方为人工修筑的大坝,西岸是总装机容量为 1 550 MW 的陡河火力发电厂,该电厂从 20 世纪 70 年代便开始运行. 电厂的冷却用

水,生活用水以及唐山市居民用水都是出自于陡河水库. 为了弄清陡河水库沉积物中汞的来源及汞污染程度,本文分别采集了陡河水库沉积物柱样品、上游大黑汀水库沉积物柱样品,结合水库周边土壤汞含量信息,分析了陡河水库沉积物中汞的可能来源以及汞的污染现状,这对于当地流域环境质量管理具有重要的借鉴意义.

1 材料与方法

1.1 采样点布设

在陡河水库 (N 39° 45′ 30.31″ ~ E 118° 18′ 16.29″) 选取了 3 个采样点,分别为库心 (DHKX), 靠近东支 (DHDZ, 简称“东支”) 和靠近西支 (DHXZ, 简称“西支”) 的 3 个点 (如图 1). 另外在距离陡河水库约 50 km 的上游迁西县大黑汀水库的两个采样点,采集了库心 (DHTKX) 和大坝 (DHTDB) 2 根沉积物柱. 大黑汀水库是“引滦入唐”工程中陡河水库的主要给水来源,是跨流域将滦河大黑汀水库的水源引入还乡河邱庄水库,然后从邱庄水库穿过还乡河与陡河分水岭,注入泉水河,再由泉水河引入陡河水库,因此选用大黑汀水库作为陡河水库的上游环境背景信息. 另外,在靠近陡河电厂和水库的 6 km 范围内,采集了表层 (0~20 cm) 农业土壤 19 件,作为流域土壤的背景信息.



图 1 样品采样点位置示意

Fig. 1 Sampling locations of this study

1.2 样品采集

沉积物采用 SWB-1 型便携式非扰动湖泊沉积物采样器采集^[2]. 结合陡河水库及大黑汀水库的地形、水域、流向等情况,分别在陡河水库西支、东支、库心,大黑汀水库库心、大坝等 5 个采样点采集 (采样点位置如图 1 所示),沉积物柱内径 6 cm,柱长 19~27 cm. 沉积物柱采集后,先用花泥堵住 PVC

管两端,再用橡胶塞密封避光保存. 采样过程中需要保证沉积物柱界面水清澈明亮、表层沉积物完好、整个沉积物松散均匀纹理清晰^[2]. 将所采集的沉积物样品当天带回实验室,进行厌氧分割. 所采集的沉积物上层 15 cm 总体呈黑色,只有靠近底部的部分有褐色黏土. 沉积物按 1 cm 间隔分割,装于 50 mL 聚乙烯离心管中,用 Parafilm® 封口膜密封盖

紧,以 $3\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度离心 $30\ \text{min}$,用经酸预处理的注射式过滤器取上清液,再用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜(Millipore)将上清液过滤后,分别装入 $15\ \text{mL}$ 聚乙烯离心管保存,得到孔隙水。孔隙水加 $0.5\%\ \text{HNO}_3$,在低温 $4\ ^\circ\text{C}$ 下恒温保存,用于测定孔隙水溶解态汞^[4]。提取孔隙水后的沉积物样品用真空冷冻干燥仪在 $-80\ ^\circ\text{C}$ 下冷冻干燥后,用玛瑙研钵研磨至 200 目备用。

根据当地主导风向(冬季主导风向为W、WNW风,夏季主导风向为E风,全年主导风向为E风)及距电厂的距离,采集了陡河电厂周边 $6\ \text{km}$ 范围内的土壤样品,采样点分布如图1所示,共布设采集了19件农田表层土壤($0\sim 20\ \text{cm}$)样品。表层土壤主要采自玉米地,少部分为花生地,在每个采样点利用对角线方法采集 $5\ \text{m}$ 范围内的5个点,混合后作为该点的样品。土壤样品带回实验室后,晾干、用玛瑙研钵研磨过 100 目尼龙筛后备用。

1.3 样品的分析测定

(1) 沉积物和土壤总汞的测定

采用赛曼效应测汞仪(RA-915+塞曼效应汞分析仪和配套PYRO-915热解装置,俄罗斯)高温燃烧法测定^[3]。在样品分析时,把称好的沉积物样品($200\sim 500\ \text{mg}$)先通过PYRO-915+热解装置(加热至 $800\ ^\circ\text{C}$)将样品中的各种形态Hg转化为 Hg^0 蒸气,再通过冷原子吸收仪在线实时检测得出样品峰面积,经工作标准曲线换算得出总汞值。每个样品分析 $3\sim 4$ 次,取平均值作为该样品Hg的含量结果。总汞的标准参考物质[GSS-5, (0.29 ± 0.03) $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$]平均回收率为 98% ,相对标准偏差为 0.9% ($N=10$)。

(2) 沉积物甲基汞的测定

采用二氯甲烷-酸浸提-萃取和反萃取-水相甲基化-气相色谱-冷原子荧光法测定^[4]。称取 $300\ \text{mg}$ 已冷冻干燥研磨备用的样品用硫酸铜溶液和硝酸浸提,二氯甲烷(CH_2Cl_2)萃取、反萃取,再经水相甲基化反应,Tenax富集结合恒温气相色谱、冷原子荧光(GC-CVAFS)法测定沉积物中的甲基汞(BrooksRand III)。甲基汞的标准参考物质(ERM-CC580, $75.5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)平均回收率为 104% ,相对标准偏差为 8.5% ($N=6$)。

(3) 孔隙水溶解态汞

将过滤后的孔隙水样品加BrCl氧化, SnCl_2 还原,金汞齐预富集,再经冷原子荧光光谱法测定(BrooksRand III)^[5]。

(4) 沉积物有机质

$30\ \text{min}$ 恒温水浴加热-重铬酸钾容量分析法^[6]。

1.4 评价方法

本研究采用德国科学家Muller于1969年提出的地累积指数法(index of geoaccumulation I_{geo})对沉积物重金属进行生态风险评估。该方法是一种研究土壤、沉积物中重金属污染程度的定量指标^[7,27]。近年来已被国内外学者广泛应用于人为活动产生的重金属对土壤污染的评价。其计算公式为:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 [C_i / (k \times B_i)]$$

式中 I_{geo} 为地累积指数; C_i 为样品中重金属 i 的实测含量; B_i 为土壤中重金属 i 的地球化学背景值(河北省唐山市汞元素土壤背景值(dw)为 $15\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[8] k 是考虑各地岩石差异可能会引起背景值的变动而取的系数(一般取值为1.5);重金属地累积指数(I_{geo})等级划分标准与污染程度关系如表1所示^[9,27,28]。数据分析采用Origin 8.6和SPSS 11.5统计软件。

表1 地累积指数评价指标

等级	阈值区间	富集程度	污染程度
I	$I_{\text{geo}} \leq 0$	无富集	无污染
II	$0 < I_{\text{geo}} < 1$	轻微富集	轻微污染
III	$1 \leq I_{\text{geo}} < 2$	中度富集	中度污染
IV	$2 \leq I_{\text{geo}} < 3$	中强富集	中强污染
V	$3 \leq I_{\text{geo}} < 4$	富强集	强污染
VI	$4 \leq I_{\text{geo}} < 5$	较强富集	较强污染
VII	$I_{\text{geo}} \geq 5$	极强富集	极强污染

2 结果与讨论

2.1 沉积物、土壤中总汞的分布特征

受电厂大气汞干沉降影响,电厂和陡河水库周围土壤总汞含量(dw,下同),最高值为 $44\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,最低为 $10\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 $22\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,由图2可见,电厂和陡河水库周围土壤总汞含量与电厂距离有显著负相关关系($r^2=0.23$, $P=0.022$, $n=19$),说明电厂大气汞干湿沉降是影响电厂及陡河水库周围土壤汞含量的重要因素。而由图3可见,陡河水库沉积物表层的总汞浓度明显高于底层,这说明陡河水库的沉积物汞含量在逐渐上升,陡河水库3个采样点沉积物中总汞含量平均值为 $65\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,库心最高为 $82\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其次是西支 $57\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,东支最低 $55\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,总含量变化范围为 $19\sim 97\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。陡河水库3个沉积物剖面总汞含量从底层到表层呈现增加的趋势,从 $15\ \text{cm}$ 深度以上汞含量迅速增加,东支的增幅相对较小。一般沉积物厚度以 $1\ \text{cm}\cdot\text{a}^{-1}$ 的速度

增加,平原地区相对较低^[10]. 以此粗略推断,最近的十余年水库汞污染在迅速增加. 该区域的土壤天然背景值总汞含量为 15 ng·g⁻¹^[8],而该水库沉积物底部的汞含量为 22 ng·g⁻¹,若以此均值作为背景值,到目前为止,陡河东、西支流汞含量增加了 2 倍,而库心则增加了约 3 倍.

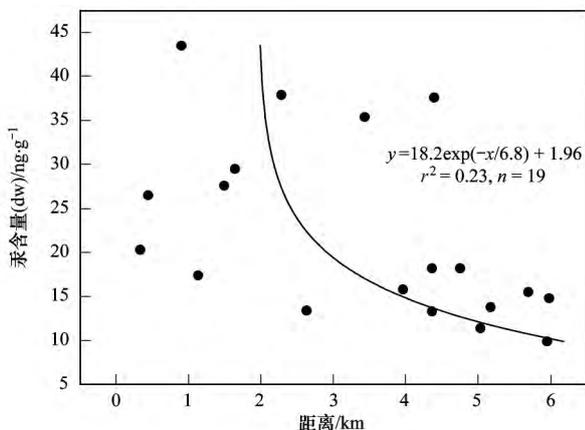


图 2 电厂和陡河水库周围土壤总汞含量与电厂距离的相关性
Fig. 2 Correlations between THg in soils and the distance to the coal-fired power plant

作为上游水源地的大黑汀水库库心总汞平均含量高达 248 ng·g⁻¹,大坝为 104 ng·g⁻¹ (图 4),明显高于下游陡河水库和农田土壤,说明大黑汀水库汞的来源可能在其上游水源或当地其他污染源(如当地的铁矿石开采活动). 据马权等^[11]在 2011 年初对水库周边的选矿企业进行调查发现:大黑汀水库大坝以上、漱河桥以下,库区两边采矿、选矿企业就达 12 家(主要是铁矿). 这些采矿、选矿企业所产生的废矿渣、尾矿砂、废石料直接或间接排入水库,其中直接排入的有 4 家,间接排入的有 8 家(年处理矿石近 100 万 t,产生尾矿 70 万~80 万 t,按 1.3 m³·t⁻¹计算,约为 91 万~104 万 m³). 当地的采

矿、选矿对废渣的处理存在着许多问题,无论是乱堆乱放还是修筑尾矿库堆积,都严重侵占大黑汀水库的有效库容,污染水体. 2007 年水利部也有报道称潘家口、大黑汀水库周边及上游临近地区矿产资源丰富,有大、小铁选厂矿 100 余家,年处理原矿量达 750 万 t,年污水排放量约 3 800 万 t. 铁矿石含有一定的微量元素汞(浓度范围: 2.5~305 μg·kg⁻¹,平均值为 53 μg·kg⁻¹ ± 2.6 μg·kg⁻¹)^[12],铁矿石的开采可能是大黑汀水库汞污染的主要来源. 大黑汀水库水源地总氮指标较高,水质为劣 V 类^[13]. 而受地表径流影响,由“引滦入唐”工程跨流域将滦河大黑汀水库的水源经泉水河引入陡河水库,可能是引起陡河水库沉积物汞含量升高的主要原因. 一般来说,水库汞的输入来源包括大气干湿沉降、流域土壤侵蚀和支流输入,结合以上几方面信息,可以推断陡河水库汞主要来源于上游大黑汀水库,电厂干湿沉降使周围土壤和沉积物略微增加,贡献较小. 这也符合 Lohman 等^[14]的灵敏度模拟分析,即燃煤电厂的点源汞排放对于邻近区域的直接沉降贡献并不显著,只有不到 5% 的汞沉降到该点源的 50 km 以内的区域^[15].

由于不同区域汞的天然丰度不同,其背景值差异较大,陡河水库沉积物总汞含量(19~97 ng·g⁻¹)与同样是临近的天津于桥水库沉积物总汞相近(65 ng·g⁻¹^[16],表 2); 而与受燃煤发电影响的加拿大阿尔伯特省 9 个淡水湖泊的沉积物总汞浓度(58~110 ng·g⁻¹)也基本相近^[17](表 2). 陡河水库沉积物汞含量略高于同属一个土壤背景区的河北省衡水湖(总汞 12~47 ng·g⁻¹)^[18],因此认为陡河水库已经受到了轻微的汞污染,但其污染程度远低于贵州的几个水库,由于贵州处于高汞地质背景区,区域土壤、沉积物汞含量普遍很高,且早年存在土法炼锌、

表 2 国内外淡水湖泊和水库沉积物汞浓度比较

Table 2 Comparison of mercury in sediment of freshwater lakes in China and other countries

湖泊名称	水体污染状况	省份/国家	沉积物总汞 /ng·g ⁻¹	沉积物甲基汞 /ng·g ⁻¹	孔隙水溶解态汞 /ng·L ⁻¹	文献
陡河水库	富营养化	河北,中国	19~97	0.02~1.27	2.0~15.1	本研究
大黑汀水库	富营养化	河北,中国	23~343	0.23~3.21	0.9~41.5	本研究
乌江渡水库和东风水库	地质富汞带	贵州,中国	180~330	0.1~8.0	15~30	[21]
红枫湖水库	营养正常	贵州,中国	212~603	0.2~8.4	10~50	[22]
百花湖水库	Hg 污染区	贵州,中国	260~39 000	0.5~28	6.1~5 860	[23]
阿哈水库	Hg 污染区	贵州,中国	160~252	0.2~7.2	—	[24]
衡水湖	背景水平	河北,中国	12.2~47.0	0.01~0.45	1.1~24.2	[18]
太湖	富营养化	江苏,中国	12~470	0.02~0.96	8.8~260	[20]
Salmon Falls Creek Reservoir	营养正常	Idaho,USA	23~83	0.24~2.5	11~230	[25]
Spring Lake	背景水平	Minnesota,USA	30~230	0~4.5	10~22.0	[26]
加拿大 9 个湖	轻度富营养化	Alberta,Canada	58~110	—	—	[17]

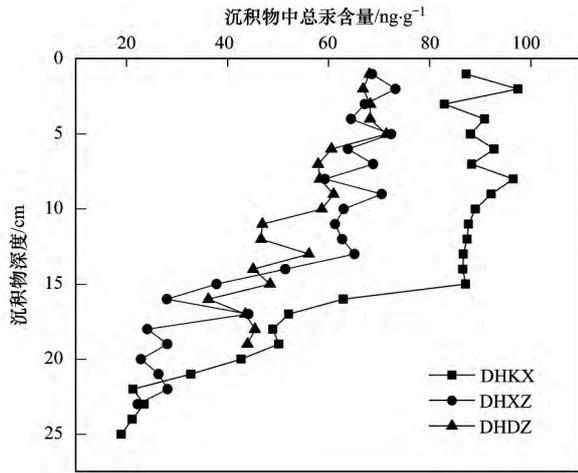


图3 陡河水库沉积物总汞含量的垂直分布
Fig. 3 Vertical distribution of THg in sediment cores of Douhe reservoir

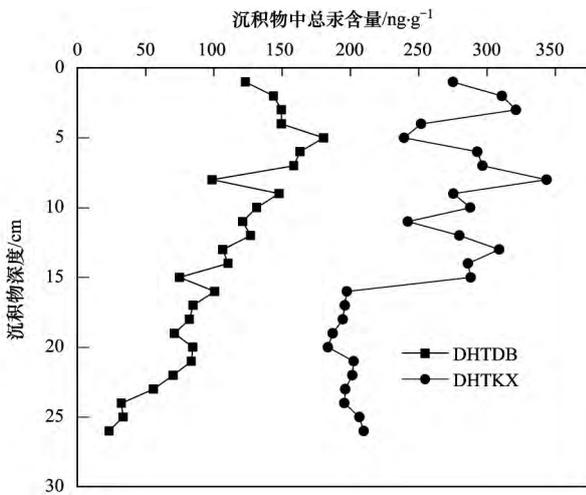


图4 大黑汀水库沉积物总汞含量的垂直分布
Fig. 4 Vertical distribution of THg in sediment cores of Daheting reservoir

炼汞等大量人为活动,使得该地区湖泊水库中的沉积物 Hg 含量明显高于其他地区^[19];而作为我国第三大淡水湖泊的太湖也因距离城市较近,从 80 年代开始就接纳太湖流域繁荣的工农业和城市生活产生的大量污水,使得太湖也受到了一定的汞污染^[20],其污染程度略高于陡河水库。

2.2 陡河水库沉积物中的其他汞形态及相关参数

陡河水库沉积物 3 个沉积物柱的甲基汞的剖面图(图 5)显示东支甲基汞含量最高(表层约 1.2 ng·g⁻¹),西支最低(表层约 0.2 ng·g⁻¹)。3 个采样点的甲基汞占总汞的比例分别为:库心 0.31%,西支 0.31%,东支 0.55%,说明陡河的东支沉积物甲基化率高于库心和西支。沉积物表层甲基汞最高,底部逐渐降低,这与大部分有厌氧分层的水库

中沉积物甲基汞的分布特征相似^[24]。总汞不是控制汞甲基化的唯一因素,有机物是影响沉积物汞的甲基化及甲基汞分布的重要因素之一^[22],陡河沉积物有机质含量较高(最高达 9%),不但与沉积物总汞呈显著正相关关系($r^2 = 0.284, P < 0.01, n = 67$) (图 6),也与沉积物甲基汞含量呈显著的正相关性($r^2 = 0.204, P < 0.01, n = 67$) (图 7)。陡河水库属富营养型水库,有机物质既可来自内源性输入(如藻类),也可能来自他外源输入(如农业面源污染)。

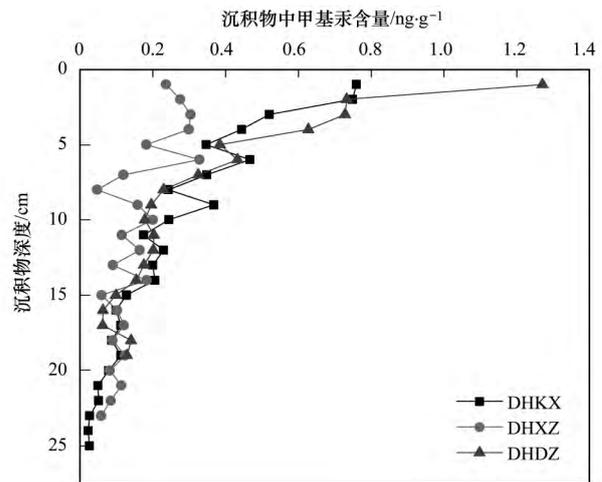


图5 陡河水库沉积物甲基汞含量变化
Fig. 5 Vertical distribution of MeHg in sediment cores of Douhe reservoir

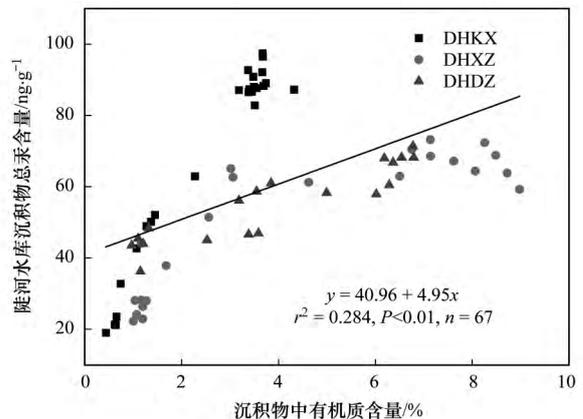


图6 陡河水库沉积物总汞与有机质含量的相关性
Fig. 6 Correlation between THg and OM in sediment of Douhe reservoir

陡河沉积物孔隙水中的溶解态汞浓度为 2.0 ~ 15.1 ng·L⁻¹,平均为 7.6 ng·L⁻¹ (图 8)。沉积物表层 1 cm 处出现最大峰值,随着沉积物深度的增加溶解态汞浓度呈逐渐降低的趋势,陡河库心样品溶解

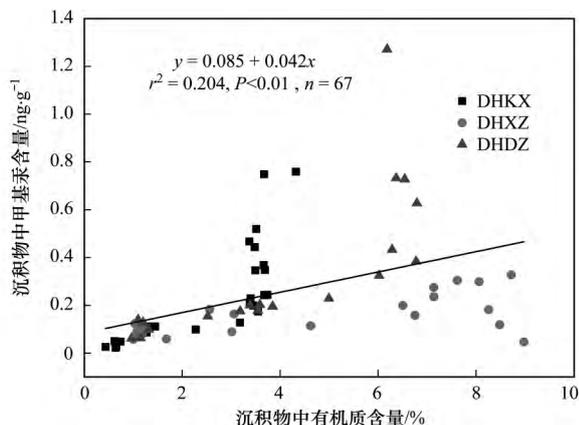


图 7 陡河水库沉积物甲基汞与有机质含量相关性
Fig. 7 Correlations between MeHg and OM in sediment of Douhe reservoir

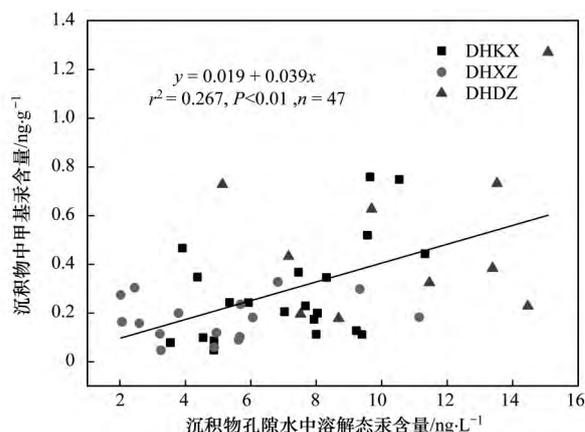


图 9 陡河水库沉积物甲基汞与孔隙水溶解态汞含量相关性
Fig. 9 Correlations between MeHg in sediment and dissolved Hg in pore water of Douhe reservoir

态汞浓度为 3.5 ~ 11.3 ng·L⁻¹, 平均为 7.2 ng·L⁻¹, 陡河西支沉积物孔隙水溶解态汞浓度为 2.0 ~ 11.1 ng·L⁻¹, 平均为 5.0 ng·L⁻¹, 陡河东支沉积物孔隙水溶解态汞浓度为 5.1 ~ 15.1 ng·L⁻¹, 平均为 10.6 ng·L⁻¹, 其中陡河东支沉积物孔隙水溶解态汞浓度最高, 库心其次, 西支最低, 且表层均出现峰值. 孔隙水溶解态汞的空间分布特征与沉积物甲基汞一致. 从二者的相关性分析可知(图 9), 沉积物孔隙水中溶解态汞越高, 沉积物甲基汞含量越高, 沉积物中甲基汞含量与沉积物孔隙水溶解态汞含量呈显著正相关关系 ($r^2 = 0.267, P < 0.01, n = 47$). 暗示孔隙水中的溶解态汞对沉积物甲基汞的产生起着重要作用, 因为沉积物孔隙水中的可利用态汞对汞的甲基化起主要作用, 是沉积物汞甲基化的前驱体^[24-27].

2.3 汞的污染评价

陡河水库沉积物、周边农田土壤以及大黑汀水库沉积物中 Hg 的地累积指数 I_{geo} 计算结果如图 10 和表 3 所示. 陡河水库周边土壤的汞含量相对较低, 部分采样点土壤总汞含量低于当地土壤背景值, 19 个采样点的地累积指数 I_{geo} 范围为 -1.18 ~ 0.95, 平均值小于 1, 属于无污染状况; 陡河水库的 3 个沉积物柱, 库心和西支的 Hg 元素地累积指数 I_{geo} 的平均值均大于 1, 属于中度污染, 陡河东支采样点的 Hg 元素的地累积指数 I_{geo} 平均值接近于 1, 属于轻微污染; 大黑汀水库的大坝区域与库心区域地累积指数 I_{geo} 平均值高达 2.2 和 3.5, 分别属于中强污染和强污染.

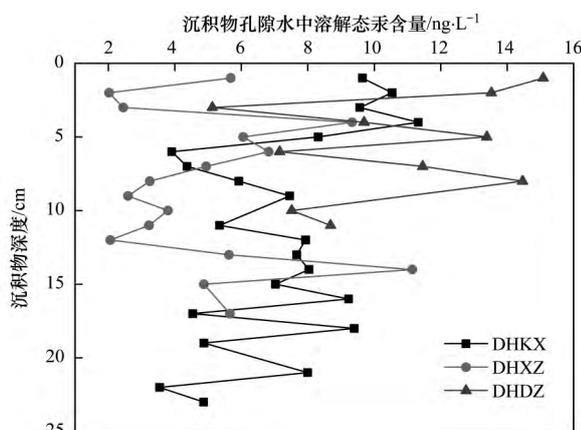


图 8 陡河水库沉积物孔隙水溶解态汞含量垂向变化
Fig. 8 Vertical distributions of dissolved Hg in pore water of sediment cores of Douhe reservoir

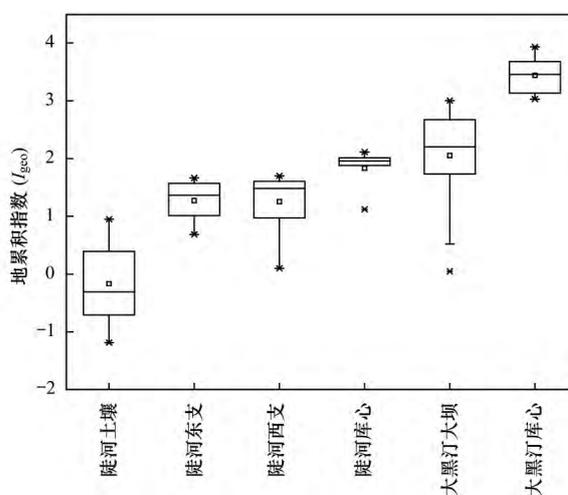


图 10 陡河水库周边土壤、陡河水库及大黑汀水库沉积物汞的地累积指数 (I_{geo})
Fig. 10 Result of the geoaccumulation index method (I_{geo}) for sediment and soils in this study

表3 水库沉积物和土壤汞含量与地累积指数
Table 3 Hg and the geoaccumulation index of soils and sediments

采样点位	各点位总汞平均浓度 /ng·g ⁻¹	地累积指数范围及 平均值 I _{geo}	整体污染程度
陡河水库周边土壤	22	-1.18 ~ 0.9 (-0.03)	无污染
陡河水库库心	82	1.1 ~ 2.1 (1.9)	中度污染
陡河水库西支	57	0.1 ~ 1.7 (1.3)	中度污染
陡河水库东支	55	0.69 ~ 1.67 (0.97)	轻微污染
大黑汀水库大坝	104	0.05 ~ 3.0 (2.2)	中强污染
大黑汀水库库心	249	3.0 ~ 3.9 (3.5)	强污染

3 结论

(1) 陡河水库沉积物总汞垂直分布显示库心含量最高,其次为西支,最低为东支,总汞含量变化范围为 19 ~ 97 ng·g⁻¹,平均值为 65 ng·g⁻¹,高于当地土壤背景值 15 ng·g⁻¹,3 个采样点的沉积物总汞含量都随深度增加而逐渐降低,且均为表层沉积物总汞含量最高。

(2) 陡河水库沉积物甲基汞垂直分布显示,东支含量最高,平均值为 0.33 ng·g⁻¹,最高达 1.27 ng·g⁻¹,库心其次,平均为 0.31 ng·g⁻¹,西支最低 0.17 ng·g⁻¹,3 个采样点沉积物柱甲基汞占总汞的比例分别为:库心 0.31%,西支 0.31%,东支 0.55%。

(3) 陡河水库沉积物孔隙水中溶解态汞的垂直分布趋势同沉积物甲基汞,说明孔隙水溶解态汞是沉积物汞甲基化的供体,是沉积物汞甲基化的主要制约因素。

(4) 大黑汀水库沉积物总汞(平均值 176 ng·g⁻¹)远高于陡河水库,由于陡河水库部分来水源自大黑汀水库,大黑汀输水可能是引起陡河水库沉积物汞含量升高的主要原因。燃煤电厂对陡河水库的影响较小,但影响的空间范围更大。

(5) 根据地累积指数法评价结果,显示污染程度由高到低分别为:大黑汀水库沉积物(中强-强污染)、陡河沉积物(轻微污染-中度污染)、陡河周围土壤(无污染-轻微污染)。

致谢: 采样过程中得到仇广乐研究员、孙广义、阳许、陈吉、陆卓同学以及陡河水库与大黑汀水库管理局的帮助,一并表示感谢!

参考文献:

[1] 董灿. 我国人为源大气汞排放清单的分析研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
Dong C. Anthropogenic atmospheric mercury emissions inventory and analysis in China [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.

[2] 王雨春, 黄荣贵, 万国江. SWB-1 型便携式湖泊沉积物-界面水取样器的研制[J]. 地质地球化学, 1998, (1): 94-96.
Wang Y C, Huang R G, Wan G J. A newly developed sampler for collecting samples near the lacustrine sediment-water interface[J]. Geology-Geochemistry, 1998, (1): 94-96.

[3] 王翠萍, 闫海鱼, 刘鸿雁, 等. 使用 Lumex 测汞仪快速测定固体样品中总汞的方法[J]. 地球与环境, 2010, 38(3): 378-382.
Wang C P, Yan H Y, Liu H Y, et al. The method of rapidly measuring total mercury in solid samples using Lumex analytical equipment[J]. Earth and Environment, 2010, 38(3): 378-382.

[4] 何天容, 冯新斌, 戴前进, 等. 萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物及土壤中的甲基汞[J]. 地球与环境, 2004, 32(2): 83-86.
He T R, Feng X B, Dai Q J, et al. Determination of methyl mercury in sediments and soils by GC-CVAFS after aqueous phase ethylation [J]. Earth and Environment, 2004, 32(2): 83-86.

[5] 闫海鱼, 冯新斌, 商立海, 等. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究[J]. 分析测试学报, 2003, 22(5): 10-13.
Yan H Y, Feng X B, Shang L H, et al. Speciation analysis of ultra trace levels of mercury in natural waters [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2003, 22(5): 10-13.

[6] 季天委. 重铬酸钾容量法中不同加热方式测定土壤有机质的比较研究[J]. 浙江农业学报, 2005, 17(5): 311-313.
Ji T W. Comparison on determining the organic matter contents in the soils by different heating methods in the potassium dichromate-volumetric method [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2005, 17(5): 311-313.

[7] Li Z G, Feng X B, Li G H, et al. Distributions, sources and pollution status of 17 trace metal/metalloids in the street dust of a heavily industrialized city of central China [J]. Environmental Pollution, 2013, 182: 408-416.

[8] 蒋丽婷. 河北省唐山市丰润区土壤中重金属分布及土壤质量评价[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2006.
Jiang L T. The heavy metal concentrations and soil quality evaluation in the Fengrun Region, Tangshan City, Hebei Province [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006.

[9] 赵庆令, 李清彩, 谢江坤, 等. 应用富集系数法和地累积指数法研究济南部区域土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. 岩矿测试, 2015, 34(1): 129-137.
Zhao Q L, Li Q C, Xie J K, et al. Characteristics of soil heavy metal pollution and its ecological risk assessment in South Jining district using methods of enrichment factor and index of

- geoaccumulation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, **34** (1): 129-137.
- [10] 王红亚,石元春,于澎涛,等. 河北平原南部曲周地区河间洼地沉积若干特征及相关问题——对吴忱等问题的回答[J]. *第四纪研究*, 2004, **24**(1): 105-109.
Wang H Y, Shi Y C, Yu P T, *et al.* Some characteristics of the interchannel-depression deposits in Quzhou Area, the Southern Hebei Plain and relevant issues: a reply to Wu Chen *et al* [J]. *Quaternary Sciences*, 2004, **24**(1): 105-109.
- [11] 马权,韩光泽,赵栋华. 大黑汀水库生态环境现状及保护对策[J]. *海河水利*, 2012, (6): 22-23.
- [12] 张雅慧,张成,王定勇,等. 典型钢铁行业汞排放特征及质量平衡[J]. *环境科学*, 2015, **36**(12): 4366-4373.
Zhang Y H, Zhang C, Wang D Y, *et al.* Characteristic of mercury emissions and mass balance of the typical iron and steel industry [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(12): 4366-4373.
- [13] 王立卿,宋秋波. 潘家口、大黑汀水库水源地保护对策研究[J]. *海河水利*, 2007, (4): 21-23, 27.
- [14] Lohman K, Seigneur C, Edgerton E, *et al.* Modeling mercury in power plant plumes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(12): 3848-3854.
- [15] Seigneur C, Vijayaraghavan K, Lohman K. Atmospheric mercury chemistry: sensitivity of global model simulations to chemical reactions [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2006, **111**(D22): D22306.
- [16] Wu G H, Wei Z, Su R X. Distribution, accumulation and mobility of mercury in superficial sediment samples from Tianjin, northern China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(9): 2488-2495.
- [17] Sanei H, Goodarzi F, Outridge P M. Spatial distribution of mercury and other trace elements in recent lake sediments from central Alberta, Canada: an assessment of the regional impact of coal-fired power plants [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, **82**(1-2): 105-115.
- [18] 陈吉,李秋华,李仲根,等. 河北省衡水湖沉积物中汞的分布特征及生态风险[J]. *生态毒理学报*, 2014, **9**(5): 908-915.
Chen J, Li Q H, Li Z G, *et al.* Distribution and risk assessment of mercury in the sediments of Hengshuihu Lake, Hebei Province [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, **9**(5): 908-915.
- [19] 潘鲁生,刘秀伟,石春梅,等. 乌江流域东风水库沉积物中汞及甲基汞的时空分布特征[J]. *地球与环境*, 2012, **40**(2): 201-207.
Pan L S, Liu X W, Shi C M, *et al.* Spatial and temporal distribution of mercury and methylmercury in sediments of the Dongfeng reservoir, Guizhou Province [J]. *Earth and Environment*, 2012, **40**(2): 201-207.
- [20] Wang S F, Xing D H, Jia Y F, *et al.* The distribution of total mercury and methyl mercury in a shallow hypereutrophic lake (Lake Taihu) in two Seasons [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, **27**(1): 343-351.
- [21] Feng X B, Jiang H M, Qiu G L, *et al.* Geochemical processes of mercury in Wujiangdu and Dongfeng Reservoirs, Guizhou, China [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(11): 2970-2984.
- [22] 何天容,冯新斌,郭艳娜,等. 红枫湖沉积物中汞的环境地球化学循环[J]. *环境科学*, 2008, **29**(7): 1768-1774.
He T R, Feng X B, Guo Y N, *et al.* Geochemical cycling of mercury in the sediment of Hongfeng Reservoir [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(7): 1768-1774.
- [23] Yan H Y, Feng X B, Shang L H, *et al.* The variations of mercury in sediment profiles from a historically mercury-contaminated reservoir, Guizhou Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **407**(1): 497-506.
- [24] 白薇扬. 阿哈水库中不同形态汞迁移转化规律的初步探讨[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006.
Bai W Y. The primary study on the distributions and transformations of the different species mercury in Aha Reservoir [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2006.
- [25] Gray J E, Hines M E. Biogeochemical mercury methylation influenced by reservoir eutrophication, Salmon Falls Creek Reservoir, Idaho, USA [J]. *Chemical Geology*, 2009, **258**(3-4): 157-167.
- [26] Hines N A, Brezonik P L, Engstrom D R. Sediment and porewater profiles and fluxes of mercury and methylmercury in a small seepage lake in Northern Minnesota [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(24): 6610-6617.
- [27] 刘凯,杨芳,冯新斌,等. 贵州省普定水库水体及沉积物孔隙水中汞的含量和形态分布初步研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2009, **28**(3): 239-247.
Liu K, Yang F, Feng X B, *et al.* Concentrations and species distributions of mercury in water and sediment porewater of Puding Reservoir, Guizhou Province [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2009, **28**(3): 239-247.
- [28] 覃东立,姜海峰,黄晓丽,等. 松花江沉积物汞的新变化: 分布、演化与现状及潜在生态风险评估[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(6): 1910-1916.
Qin D L, Jiang H F, Huang X L, *et al.* Changes of total mercury in sediments from Songhua River: distribution, evolution and potential ecological risk [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(6): 1910-1916.
- [29] 李莹杰,张列宇,吴易雯,等. 江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2016, **37**(4): 1321-1329.
Li Y J, Zhang L Y, Wu Y W, *et al.* GIS spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of shallow lakes in Jiangsu Province [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1321-1329.