

网络出版时间:2015-10 13 08:46

DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2015.11.025

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20151013.0846.050.html>

嘉陵江上游矿区河谷沉积物中重金属污染危害评价

薛喜成, 刘 刚

(西安科技大学 地质与环境学院, 陕西 西安 710054)

【摘要】【目的】研究嘉陵江上游矿区河谷沉积物中重金属污染危害程度,为土壤重金属修复治理提供科学依据。【方法】在嘉陵江上游矿区河道的源头、上游、中游、下游分别采集河道表层沉积物样品,并用火焰原子吸收法和原子荧光光谱法测定沉积物中重金属 Pb、Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、As 含量。用污染负荷指数法和潜在生态危害指数法,评价嘉陵江上游矿区河谷重金属污染危害程度,探讨重金属含量与 pH、有机质的相关性。【结果】从整体上看,研究区内重金属 Pb、Zn、Cu 含量变化明显,Cd、Ni、As、Cr 含量变化较小。污染负荷指数法评价结果表明,河道源头未受到重金属污染,上游重金属污染达中等级别,中、下游重金属污染达强污染;单项重金属污染贡献排序为 $Pb > Cd > Ni > As > Cu > Zn > Cr$; 采样区重金属污染程度大小排序为 中游 > 下游 > 上游 > 源头。重金属单项潜在生态危害程度排序为 $Cd > As > Pb > Ni > Cr > Zn > Cu$; 综合潜在生态危害指数值(RI)为 33.38~131.03; 源头所受生态危害轻微,上、中、下游重金属的生态危害均达中等水平。相关性分析表明,pH 值与沉积物中重金属 Pb、Cu、As 含量呈极显著相关。有机质的变化显著影响沉积物中重金属 Zn 和 pH 值的改变。此外,当有机质增高时显著影响重金属 Pb、Cu、Cr、Ni 在沉积物中的积累。【结论】嘉陵江上游矿区河道地段的重金属污染已对环境造成了污染与危害,并且会危害到下游居民生活,生态环境亟需修复治理。

【关键词】 重金属; 沉积物; 污染评价; 嘉陵江上游矿区

【中图分类号】 X53

【文献标志码】 A

【文章编号】 1671-9387(2015)11-0165-07

Hazard assessment of heavy metal pollution of valley sediment in mining area of Jialing River upstream

XUE Xi-cheng, LIU Gang

(College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710054, China)

Abstract: 【Objective】 This research focused on the level of heavy metal pollution of watercourse sediment in mining area of Jialing River upstream to provide scientific basis for the remediation of heavy metal polluted soil. 【Method】 The surface sediments of the watercourse were taken at the source, upstream, middle reaches, and downstream for measurement of Pb, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, and As by Flame atomic absorption method and Atomic fluorescence spectrometry method. Then the pollution and hazard degrees of heavy metals in valley sediments of the mining area were evaluated by Tomlinson pollution load index and Hakanson potential ecological risk index. The correlations of heavy metal, pH and organic matter were also analyzed. 【Result】 Overall, the contents of Pb, Zn, and Cu changed significantly in the study area, while the contents of Cd, Ni, As, and Cr changed slightly. The pollution load index showed that the source of watercourse was not polluted, upstream was moderately polluted, and middle reaches and downstream were heavily polluted.

【收稿日期】 2014-04-03

【基金项目】 陕西省自然科学基金项目(SJ08-ZT08-3); 西安科技大学博士研究项目(B2009-18)

【作者简介】 薛喜成(1958—),男,山西芮城人,教授,博士,主要从事矿山环境研究。E-mail: xuexc331@163.com

【通信作者】 刘 刚(1988—),男,陕西榆林人,硕士,主要从事矿山环境研究。E-mail: kate0048@126.com

ily polluted. The pollution levels were in a decreasing order of $Pb > Cd > Ni > As > Cu > Zn > Cr$. The order of total pollution degrees in study areas was midstream $>$ downstream $>$ upstream $>$ source. The order of potential ecological risk degrees was $Cd > As > Pb > Ni > Cr > Zn > Cu$. The comprehensive potential ecological risk values (RI) were 33.38–131.03. The source suffered low hazardous pollution, but the upstream, midstream and downstream suffered medium level pollution. Correlation analysis indicated that pH was significantly correlated with the contents of Pb, Cu, and As in sediment. The organic matter significantly affected the changes of heavy metal Zn and pH in sediment. In addition, the accumulation of Pb, Cu, Cr, and Ni in sediment decreased significantly as the increase of organic matter. 【Conclusion】 The pollution of water-course in mining area of Jialing River upstream caused damage to the environment and affected the living of downstream residents. Treatment is urgently needed to the ecological environment.

Key words: heavy metal; sediment; pollution evaluation; mining area of Jialing River upstream

重金属污染危害一直以来都是人们研究的热点^[1]。目前针对重金属的研究重点倾向于重金属形态特征、污染性、危害性、毒害性以及可降解性方面,而对于矿山重金属的污染机理、释放机理及重金属与矿物的关系研究较少,并且在选取某些重金属为研究对象时,缺乏科学依据。

嘉陵江上游位于秦岭北麓凤县地段,此地蕴含 Pb、Zn、Au 矿,且储量丰富。近几年来嘉陵江上游凤县一带采矿场分布增多,矿物开采量不断加大,安河 Pb、Zn 矿以及小峪河 Au 矿开采尤为严重,其采矿选矿产生的尾矿和废石经雨水冲刷、浸泡使重金属如 Pb、Zn、Au、Cd、Ni、Cu 从矿石中释放出来进入水体,少部分重金属经化学、物理、生物作用发生降解,大部分重金属转入沉积物中矿化埋藏。当 pH 及外在条件改变时,重金属可能会再次从沉积物中释放出来进入水体,而进入水体的重金属会严重危害人类的身体健康^[2]。因此,本试验选嘉陵江上游矿区一段河道为研究对象,分析河道沉积物中的重金属污染状况,运用污染负荷指数法(Pollution load index method)以及潜在生态危害指数法(Potential ecological risk index)评价嘉陵江上游矿区河谷一带重金属污染情况以及生态危害,以期嘉陵江上游流域生态系统、环境保护管理及重金属污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究对象的选取

嘉陵江上游矿区一带以 Pb、Zn、Au 矿为主, Pb、Zn 矿物中伴生有微量 Cu、Ag、Hg、Cd 等重金属矿, Au 矿的伴生矿含有辉银矿(Ag_2S)、黄铁矿(FeS_2)、黄铜矿($CuFeS_2$)、辉铋矿(Bi_2S_3)、硫化亚铁矿以及其他矿物。Au 矿的伴生矿中含有少量 As、

Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr、W、Sb、Mo 以及 Bi、Y 微量重金属,其中 Cu、As 多富集于硫化物相内,活跃性强,具有较强的迁移能力^[3],重金属 As、Cd 含量少但毒性巨大,可对植物体蛋白酶系统造成破坏,阻碍离子运输,影响植物光合作用等^[4]; Cd、Ni、Cr 在矿物内经浸泡溶解后极易进入生态环境中,对环境造成巨大危害。因此,本试验选 Pb、Zn、Cu、Cd、As、Cr、Ni 为研究对象,具有重大的研究价值。

1.2 样品采集与保存

沉积物采样点设置见图 1。



图 1 嘉陵江上游矿区河谷沉积物采样点分布
Fig. 1 Distribution of sampling points in valley sediment in mining area of Jialing River upstream

如图 1 所示,采集沉积物时,在源头设 3 组采样点,位置在嘉陵江发源地到黄牛铺镇一带;上游设 3 组采样点,位置在红花铺镇一段;中游设 3 组采样点,位置在安河到小峪河一带;下游设 3 组采样点,位置在凤县河道一带。每组有 20 个采样点。沉积物采样在枯水期进行。确定研究段河流距长,划分采样点,采样地点设在河道两岸漫滩淤积之处。采样密度分布均匀,水流不充足地段的采样点设在受水面积大的冲沟、凹地中。利用 Ballchek™ 沉积物采样器采集样品,采样深度为 20~30 cm,采集 4 个以上子样混合为一个样品,将其装入封口塑料袋。采集的沉积物样品经避光风干、研磨过 0.125 mm 尼龙筛后,冷却储存于干燥器中备用^[5]。

1.3 样品测定与分析

样品消解采用 MDS-6 温压双控微波消解仪进行。取沉积物样品 0.5 g(精确到 0.000 1 g),加入到聚四氟乙烯溶液杯中,加 5 mL HNO₃ 浸泡过夜,使沉积物中有机质初步分解。消解时加 2 mL HCl、3 mL HF、4 mL HClO₄ 于溶液杯中,加盖旋紧置于微波消解仪中按照《微波消解制样技术手册》设定温度、压力、时间进行消解。消解完毕后,液体呈现清亮透明色^[6-7]。冷却开盖多次润洗转移液体,用超纯水定容至 100 mL 容量瓶。Cr 含量参考 HJ 49-2009 方法,采用火焰原子吸收法测定;Cu、Zn 含量参考 GB/T 17138-1997 方法,采用火焰原子吸收法测定;Pb、Cd 含量参考 GB/T 17140-1997 方法,采用 KI MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法测定;Ni 含量参考 GB/T 17139-1997 方法,采用火焰原子吸收法测定;As 含量参考 GB/T 221052-2008 方法,采用原子荧光光度法测定;有机质含量参考 NY/T 85-1988 法测定。每个样品设 3 组平行试验,并设空白对照样,相对误差控制在 5% 以内^[8]。

2 评价模型

重金属的污染状况评价一般采用污染负荷指数法和潜在生态危害指数法。其中污染负荷指数法用于判断环境中各个重金属对区域污染的贡献程度,但评价范围有限,不能全面、综合地反映沉积物污染状况以及不同污染源所引起的背景差别^[9]。而潜在生态危害指数法综合考虑了重金属的环境毒性和区域范围对重金属的敏感程度,体现了重金属的相对贡献和地理空间差异特点,是综合反映重金属对生态环境影响潜力的指标,二者结合评价可优势互补^[10-11]。

2.1 污染负荷指数法模型

利用污染负荷指数法对沉积物中重金属进行定量分析,可直观反映 Pb、Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、As 对环境污染的严重程度,以及重金属在时间、空间上的变化趋势。以中国土壤元素背景值为标准,能准确判断其综合污染情况。

沉积物中重金属最高污染系数(CF_i)的计算公式为:

$$CF_i = C_i / C_{0i} \quad (1)$$

式中: C_i 为沉积物中重金属 i 的实测值, C_{0i} 为重金属 i 的中国土壤元素背景值。

依据最高污染系数 CF_i ,可计算某一采样点的重金属污染负荷指数 PLI_i :

$$PLI_i = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n} \quad (2)$$

式中: n 为重金属的种类。

采样区重金属污染负荷指数的计算式为:

$$PLI_0 = \sqrt[m]{PLI_1 \times PLI_2 \times PLI_3 \times \dots \times PLI_m} \quad (3)$$

式中: PLI_0 为采样区重金属污染负荷指数, m 为采样区内所包含的样本数目。

用 PLI_0 值评价污染等级, PLI_0 值小于 1,等级为 0,无污染; PLI_0 值介于 1~2,污染等级为 1 级,中等污染; PLI_0 值介于 2~3,污染等级为 2,属强污染; PLI_0 大于 3,为极强污染。

2.2 潜在生态危害指数法模型

采用潜在生态危害指数法评价可直观地反映重金属对嘉陵江上游矿区河谷一带的生态、环境效应以及毒害程度。潜在生态危害指数涉及到单项潜在生态危害指数、毒性响应系数以及综合潜在生态危害指数^[11],其计算公式如下:

$$C_f^i = C_s^i \cdot C_n^i \quad (4)$$

式中: C_f^i 为沉积物中重金属 i 的相对污染指数; C_s^i 为嘉陵江上游流域沉积物中重金属 i 的实测值; C_n^i 为沉积物中重金属 i 的背景参比值; f 表示中国土壤元素背景值。

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i \quad (5)$$

式中: E_r^i 为沉积物中重金属元素 i 的单项潜在生态危害指数; T_r^i 为重金属元素 i 的毒性响应系数,本研究中重金属 Pb、Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、As 的毒性响应系数分别为 5,1,5,30,2,5,10^[12]。

$$RI = \sum E_r^i = \sum T_r^i \cdot C_f^i \quad (6)$$

式中: RI 为沉积物中多种重金属的综合潜在生态危害指数,重金属单项潜在生态危害指数和多种重金属综合潜在生态危害指数的分级见表 1。

表 1 潜在生态危害指数污染程度的分级标准^[10-11]

Table 1 Classification standard of potential ecological risk index

指数 Index	危害等级 Pollution level	指数 Index	危害等级 Pollution level
$E_i < 40$	低等 Low	$RI < 40$	低等 Low
$40 \leq E_i < 80$	中等 Moderate	$40 \leq RI < 150$	中等 Moderate
$80 \leq E_i < 160$	显著 Significant	$150 \leq RI < 300$	显著 Significant
$160 \leq E_i < 320$	强 Serious	$300 \leq RI < 600$	强 Serious
$320 \leq E_i$	极强 Strong	$RI \geq 600$	极强 Strong

3 结果与分析

3.1 沉积物中重金属的污染状况

依据采样点设计要求,在嘉陵江上游矿区河道源头、上游、中游、下游采样,每段 3 组,分别编号为 1、2、3,测定不同采样点沉积物中重金属含量,结果

如表 2 所示。将表 2 中源头、上游、中游、下游采样点沉积物中各重金属的平均值与中国土壤元素背景值作对比,可知源头沉积物中重金属含量略有变化,但属于正常范围。由于嘉陵江源头海拔较高,植被覆盖茂密,属自然景区,未受入侵破坏,因此源头沉积物中各重金属含量接近于土壤本底值。

表 2 嘉陵江上游矿区河谷沉积物中的重金属含量

Table 2 Heavy metal contents of valley sediments in mining area of Jialing River upstream

采样区 Sampling location	编号 No.	Pb	Zn	Cu	Cd	Cr	Ni	As
源头 Source	1	14.73	26.76	15.56	0.078	31.56	18.67	6.05
	2	17.23	32.54	16.34	0.067	44.32	22.59	8.10
	3	26.16	57.45	17.34	0.096	32.45	31.40	8.01
	平均值 Average	19.37	38.92	16.41	0.080	36.11	24.22	7.38
上游 Upstream	1	64.67	63.65	22.45	0.210	45.34	43.78	5.24
	2	73.12	97.44	34.45	0.102	56.78	47.57	12.42
	3	87.67	86.34	44.23	0.132	66.42	54.69	15.51
	平均值 Average	75.15	82.48	33.71	0.148	56.18	48.68	11.06
中游 Middle reaches	1	92.67	198.43	52.78	0.286	43.89	49.64	16.44
	2	117.86	174.23	43.43	0.329	55.67	56.42	20.56
	3	103.63	199.34	65.34	0.432	63.22	54.53	18.57
	平均值 Average	104.72	190.67	53.85	0.349	54.26	53.53	18.52
下游 Downstream	1	100.34	137.49	43.54	0.367	67.34	48.23	10.42
	2	98.45	147.46	34.45	0.473	71.51	53.37	11.37
	3	95.34	104.54	32.79	0.218	66.30	63.43	13.53
	平均值 Average	98.04	129.83	36.93	0.357	68.38	55.01	11.77
研究区平均含量 Content of the study area		49.81	110.48	35.23	0.230	53.73	45.36	12.18
土壤元素背景值 Soil background value		26.00	74.20	22.60	0.097	61.00	26.90	11.20

注:以上采用的土壤元素背景值是中国土壤元素背景值算术平均值^[12]。

Note: The soil element background values are the arithmetic average of background soil in China^[12].

由表 2 可知,上游采样点沉积物中各重金属含量均值明显比源头高,其中 Pb、Zn 变化比较明显,分别较源头增加了 55.78 和 43.56 mg/kg。Cu、Cr、Ni、Cd、As 含量均值也略有上升。上游重金属 Pb、Zn 含量增加的原因为,此处采样点与 Pb、Zn 矿区相距比较近,而矿物在矿区分布近似于非标准正态分布向外递减,越靠近矿区土壤,Pb、Zn 含量越高。

表 2 显示,与源头相比,中游安河到小峪河一段沉积物的 Pb、Zn、Cu 含量持续增加,分别增加了 85.35,151.75,37.44 mg/kg,这是因为安河、小峪河 Pb、Zn 矿密集,其选矿所产生的废水以及废渣堆

砌经雨水冲刷浸泡,使得 Pb、Zn、As 从尾矿中释放进入水体继而转入沉积物,导致其重金属含量显著上升,使污染加重。中游沉积物中的 Cr、Ni、As 平均值比源头增加,污染明显加重,Cd 含量基本维持不变。而 Cr、Ni、As 污染增强的原因是小峪河 Au 矿的伴生矿,其含量未达到开采品位而被弃置于尾矿中,经风化、侵蚀、搬迁等作用使重金属被释放继而转入沉积物。

从表 2 可以看出,下游采样点沉积物中重金属 Pb、Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、As 平均含量远高于源头;但与中游相比,下游 Pb、Zn、Cu 平均含量下降 6.68,

60.84, 16.92 mg/kg, Cr、Ni、Cd 平均含量略有增加, As 平均含量相对下降。可见 Pb 平均含量较中游下降幅度小, Zn、Cu 下降幅度明显, 主要是由于此处采矿、选矿减少, 水系发达, 流量增大, 水系携带重金属能力增强, 导致少部分重金属 Pb 流经一段距离后, 被水草、藻类吸附使污染减轻。此外水中 Zn 离子化程度加大, 会改变氧化还原电位, 使得 Zn 各形态之间互相转化, 增强了 Zn 碳酸盐形态存在活性, 使其可降解能力比其他重金属强^[13-14]。而 Cr、Ni、As 是作为矿物中的附带、伴生元素存在, 其本身含量较低, 污染程度比较轻。整体而言, 除 Pb、Zn、Cu 平均含量变化明显外, Cr、Ni、As、Cd 作为微量重金属, 其自身性质决定了在沉积物中的累积程度。因此, Cr、Ni、As 平均含量在各个采样点变化均不明显。

3.2 污染负荷指数法对沉积物中重金属的评价结果

采用污染负荷指数法计算嘉陵江上游矿区河谷沉积物中 Pb、Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、As 最高污染系数

CF_i 值和污染负荷指数 PLI_0 , 结果见表 3。表 3 显示, 源头沉积物中的各重金属 CF_i 值均小于 1, 均未对环境造成污染。上游单项重金属污染贡献由大到小为 $Pb > Ni > As > Cd > Cu > Zn > Cr$, 中游单项重金属污染贡献由大到小为 $Pb > Cd > Zn > Cu > As > Ni > Cr$, 下游单项重金属污染贡献由大到小为 $Pb > Cd > Ni > As > Zn > Cu > Cr$ 。同一元素在不同采样点污染贡献程度也不相同, Pb、Zn、Cu、As 污染程度由大到小为中游 > 下游 > 上游 > 源头; Cd、Ni 的变化为下游 > 中游 > 上游 > 源头; Cr 的变化为下游 > 上游 > 中游 > 源头。源头重金属的 PLI_0 为 0.65, 小于 1, 表明源头未受污染; 上游 PLI_0 值为 1.75, 介于 1~2, 属于中等污染, 中游、下游重金属污染负荷 PLI_0 值均大于 2, 属于强污染。总体而言, 嘉陵江上游河道地段单项重金属污染贡献由大到小为 $Pb > Cd > Ni > As > Cu > Zn > Cr$, 污染已达中等水平。

表 3 嘉陵江上游矿区河谷沉积物中重金属污染负荷指数评价结果

Table 3 Evaluation of heavy mental pollution based on pollution load index of valley sediments in mining area of Jialing River upstream

采样区 Sampling location	最高污染系数(CF_i) The highest coefficient of pollution							污染负荷指数 (PLI_0) Pollution load index	污染程度 Degree of pollution
	Pb	Zn	Cu	Cd	Cr	Ni	As		
源头 Source	0.75	0.52	0.73	0.82	0.59	0.90	0.63	0.65	未污染 Unpolluted
上游 Upstream	2.89	1.11	1.49	1.53	0.92	1.81	1.63	1.75	中等 Moderate
中游 Middle reaches	4.03	2.58	2.38	3.58	0.89	1.99	2.17	2.39	强 Strength
下游 Downstream	3.77	1.75	1.63	3.68	1.12	2.04	1.83	2.16	强 Strength
平均值 Average	2.86	1.49	1.56	2.40	0.88	1.68	1.57	1.74	中等 Moderate

3.3 潜在生态危害指数法对沉积物中重金属的评价结果

将重金属实测值、中国土壤元素背景值和重金属的毒性响应系数值带入潜在生态危害指数法计算

公式中, 可计算出嘉陵江上游矿区河谷沉积物中不同重金属的单项潜在生态危害指数(E_i^p)和综合潜在生态危害指数(RI), 结果如表 4 所示。

表 4 嘉陵江上游矿区河谷沉积物中重金属潜在生态危害指数污染评价结果

Table 4 Evaluation of heavy mental pollution based on potential economical risk index of valley sediments in mining area of Jialing River upstream

采样区 Sampling location	单项潜在生态危害指数(E_i^p) Single potential ecological risk index							综合潜在生态 危害指数(RI) Composite potential risk index	危害程度 Degree of damage
	Pb	Zn	Cu	Cd	Cr	Ni	As		
源头 Source	3.59	0.55	0.71	13.33	1.78	4.67	8.75	33.38	低等 Low
上游 Upstream	16.24	1.16	1.47	24.67	1.84	11.92	22.75	80.05	中等 Moderate
中游 Middle reaches	19.39	2.69	2.34	58.17	2.24	13.50	32.70	131.03	中等 Moderate
下游 Downstream	18.16	1.83	1.61	59.50	2.12	14.04	26.78	124.04	中等 Moderate
平均值 Average	14.35	1.55	1.54	38.92	2.00	11.03	22.75	96.73	中等 Moderate

由表 4 可见, 源头单项重金属潜在生态危害能力排序为 $Cd > As > Ni > Pb > Cr > Cu > Zn$, 各重金属单项潜在生态危害指数值及综合潜在生态危害指数值均小于 40, 属于低等危害。上游重金属单项潜在生态危害能力排序为 $Cd > As > Pb > Ni > Cr >$

$Cu > Zn$, 各重金属单项潜在生态危害指数值均小于 40, 综合潜在生态危害指数值为 80.05, 介于 40~150, 属于中等危害。中游重金属单项潜在生态危害能力排序为 $Cd > As > Pb > Ni > Zn > Cu > Cr$, 下游重金属单项潜在生态危害能力排序为 $Cd > As >$

Pb>Ni>Cr>Zn>Cu, 中、下游重金属 Cd 的潜在生态危害指数值大于 40, 对生态环境造成中等危害, 其他重金属指数值均小于 40, 中、下游综合潜在生态危害程度均达中等级别。单项重金属潜在生态危害排序表明, Cd、As、Pb 的危害性较强, 上、中、下游重金属 Ni、Zn、Cu、Cr 的潜在生态危害程度与排放量有关。总体上, 从源头到下游的重金属单项潜在生态危害程度为 Cd>As>Pb>Ni>Cr>Zn>Cu, 危害程度达中等水平。

3.4 沉积物中不同重金属含量与 pH 及有机质的相关性分析

运用 SPSS 20 软件对嘉陵江上游矿区河道沉积

表 5 嘉陵江上游矿区河谷沉积物中不同重金属含量与 pH 及有机质之间的相关性

Table 5 Correlation coefficients between heavy metal contents, pH and organic matter of valley sediments in mining area of Jialing River upstream

指标 Index	Pb	Zn	Cu	Cd	Cr	Ni	As	pH	有机质 Organic matter
Pb	1	0.95**	0.85**	0.63*	0.54	0.78*	0.71*	0.86**	-0.46
Zn		1	0.84**	0.78*	0.79**	0.69*	0.69*	0.87*	0.87*
Cu			1	-0.44	-0.21	0.87**	0.94**	0.79**	-0.36
Cd				1	0.87*	0.78*	0.83**	0.92*	0.24
Cr					1	0.47	0.79*	0.67*	-0.56
Ni						1	0.87*	0.74*	-0.56
As							1	0.87**	0.16
pH								1	0.89*
有机质 Organic matter									1

注: * 和 ** 分别表示显著相关或极显著相关。

Note: * and ** represent significant and highly significant correlations, respectively.

4 结 论

1) 在嘉陵江上游矿区河谷一段, 源头为自然景区, 含矿量极少, 未开采, 故未受重金属污染, 各重金属含量接近土壤元素背景值; 上游沉积物中重金属 Pb、Zn 明显增加, 但未表现出明显污染, 污染程度相对较轻; 中游各重金属含量均有所增加, Pb、Zn、Cu、As 含量均值在中游达到最大值, 且中游污染程度最严重; 下游沉积物中重金属 Pb、Zn、Cu、As 含量均值相对下降, Cd、Cr、Ni 含量均值在下游达到最大, 这与其自身难降解和迁移能力较强有关。

2) 污染负荷指数法评价结果表明, 嘉陵江上游矿区河谷沉积物中重金属单项污染整体贡献排序为 Pb>Cd>Ni>As>Cu>Zn>Cr。源头各重金属污染系数均小于 1, 上游、中游、下游 Pb、Zn、Cu、As、Ni、Cd 污染系数均大于 1, 下游 Cr 污染系数大于 1。由污染负荷指数可知, 嘉陵江上游矿区河谷中重金属的整体污染程度为中游>下游>上游>源头, 污

物中重金属含量、pH 值、有机质进行相关性分析, 结果见表 5。表 5 显示, pH 值与沉积物中重金属 Zn、Cd、Cr、Ni 含量变化呈显著相关, 与沉积物中重金属 Pb、Cu、As 含量变化呈极显著相关, 原因是 pH 变化对重金属 Pb、Cu、As 各自在沉积物中的赋存形态影响较大^[15-16]。有机质与沉积物中重金属 Zn 和 pH 的变化呈显著相关, 与沉积物中重金属 Pb、Cu、Cr、Ni 含量呈负相关, 原因是沉积物中有机质含量增高不利于 Pb、Cu、Cr、Ni 在沉积物中积累。沉积物中 pH 值与有机质的改变呈显著相关, 当 pH 值升高时, 沉积物中有机质属碱性环境, 不利于有机质的分解。

染程度属中等级别。

3) 潜在生态危害指数法的评价结果表明, 嘉陵江上游矿区河谷一带各采样点的重金属单项潜在生态危害排序有差异。总体上研究区单项重金属潜在生态危害程度排序为 Cd>As>Pb>Ni>Cr>Zn>Cu。由综合潜在生态危害指数可知, 源头受低等危害, 上、中、下游均受中等危害。

4) 沉积物中重金属含量与 pH 值以及有机质的相关性研究表明, pH 值的改变对沉积物中重金属 Pb、Cu、As 的含量影响极显著。沉积物中重金属 Zn 和 pH 值改变受有机质的变化影响显著。此外, 有机质含量增高时不利于重金属 Pb、Cu、Cr、Ni 在沉积物中的积累。

[参考文献]

[1] 李小虎, 汤中立, 初凤友. 大型金属矿山不同环境介质中重金属元素化学形态分布特征 [J]. 地质科技情报, 2008, 27(4): 95-100.

Li X H, Tang Z L, Chu F Y. Chemical forms of heavy metals in

- soil and sediments around Jinchuan and Baiyin mines, Gansu province [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2008, 27(4):95-100. (in Chinese)
- [2] Dudka S, Adriano D C. Environment impacts of metal on mining and processing: A review [J]. *Journal of Environment Quality*, 2012, 26:590-602.
- [3] 黄智伟,王 宪,邱海源,等. 土壤重金属含量的微波法与电热板消解法测定的应用比较 [J]. *厦门大学学报*, 2007, 46(1):103-106.
- Huang Z W, Wang X, Qiu H Y, et al. Comparison of microwave digestion and electric heating board digestion in determining heavy metals content in soil [J]. *Journal of Xiamen University*, 2007, 46(1):103-106. (in Chinese)
- [4] 范拴喜,甘卓亭,李美娟,等. 土壤重金属污染评价方法进展 [J]. *中国农业通报*, 2010, 26(17):310-315.
- Fan S X, Gan Z T, Li M J, et al. Process of assessment methods of heavy metal pollution in soil [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(17):310-315. (in Chinese)
- [5] Qevauviler P. Operational defined extraction procedure for soil and sediment analysis; Standardization [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 17(5):289-298.
- [6] 郝 红,高 博,王健康. 滦河流域沉积物中重金属分布特征及风险评价 [J]. *岩矿测试*, 2012, 31(6):1000-1005.
- Hao H, Gao B, Wang J K. Distribution characteristic and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of the Luanhe River [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(6):1000-1005. (in Chinese)
- [7] 薛喜成,陈 菲. 小峪河矿区土壤、植被重金属污染研究 [J]. *西北农林科技大学学报:自然科学版*, 2013, 41(8):141-147.
- Xue X C, Chen F. Study on heavy metal pollution present situation of soil and vegetations in Xiaoyu gold mining area [J]. *Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition*, 2013, 41(8):141-147. (in Chinese)
- [8] 张晓晶,李畅游,贾克力,等. 乌梁素海表层沉积物重金属与营养元素含量的统计分析 [J]. *环境工程学报*, 2011, 5(9):1956-1957.
- Zhang X J, Li C Y, Jia K L, et al. Statistical analysis between heavy metals and nutrient elements in surface sediments of Wuliangsu Lake [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(9):1956-1957. (in Chinese)
- [9] Adamo P, Denaix I, Temibile F, et al. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana River valley (southern Italy) [J]. *Geoderma*, 2011, 117:347-366.
- [10] 刘淑民,姚庆祯,刘月良,等. 黄河口湿地表层沉积物中重金属的分布特征及其影响因素 [J]. *中国环境科学*, 2012, 32(9):1625-1631.
- Liu S M, Yao Q Z, Liu Y L, et al. Distribution and influence factors of heavy metals in surface sediments of the Yellow River estuary wetland [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(9):1625-1631. (in Chinese)
- [11] Hanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975-1001.
- [12] 魏复盛,陈静生,吴艳丽,等. 中国土壤环境背景值研究 [J]. *环境科学学报*, 1991, 12(4):12-19.
- Wei F S, Chen J S, Wu Y L, et al. Research on China soil environmental background value [J]. *Environmental Science*, 1991, 12(4):12-19. (in Chinese)
- [13] 李莲芳,曾希柏,李国学,等. 北京市温榆河沉积物的重金属污染风险评价 [J]. *环境科学学报*, 2007, 27(2):290-296.
- Li L F, Zeng X B, Li G X, et al. Heavy metal pollution of Wenyu River sediment and its risk assessment [J]. *Environmental Science*, 2007, 27(2):290-296. (in Chinese)
- [14] Shuman L M. Fractionation method for soil microelements [J]. *Soil Science*, 1985, 140:11-22.
- [15] 贾 英,方 明,吴友军,等. 上海河流沉积物重金属的污染特征与潜在生态风险 [J]. *中国环境科学*, 2013, 33(1):147-153.
- Jia Y, Fang M, Wu Y J, et al. Pollution characteristics and potential ecological risk of heavy metals in river sediments of Shanghai [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(1):147-153. (in Chinese)
- [16] Dauvalter V, Rognerudd S. Heavy metal pollution in sediments of the Pasvik River drainage [J]. *Chemosphere*, 2011, 42:9-18.