

兰州市城区河道表层沉积物重金属污染及磁学参数相关关系研究

王博¹, 赵爽¹, 夏敦胜^{1,2}, 余晔², 田世丽², 贾佳¹, 蒋小荣³

(1. 兰州大学西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院寒区旱区环境科学与工程研究所, 兰州 730000; 3. 兰州大学资源环境学院, 兰州 730000)

摘要:以兰州市城区 8 条河流的表层沉积物为研究载体,通过 Håkanson 潜在生态风险指数法、地质累积指数法及富集因子评价法等 3 种污染评价指标以及环境磁学方法对 As、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、V、Zn 共 8 种重金属元素污染特征进行分析.结果显示,①元素 As、Co、Ni、V 在 8 条河流中均表现为轻微生态危害;元素 Cr、Pb、Zn 在鱼儿沟下游表现为中等生态危害;元素 Cu 在鱼儿沟中下游表现为很强生态危害;②各条河流重金属污染程度表现为:污染较轻的河流有大沙沟和罗锅沟,属轻微污染型;排洪沟、水磨沟、寺儿沟及鱼儿沟污染相对严重的区域均位于下游地区,表现为末端污染富集型;七里河上游污染相对最为严重,表现为源头污染富集型;烂泥沟上游和下游均有较为严重的污染;③通过兰州市河道表层沉积物重金属元素以及 3 种评价指标与磁学参数相关关系研究发现,Cr、Ni、Pb、Zn、Cu 与表示磁性矿物总体含量的参数(χ 、SIRM、 M_s)之间均具有良好的相关性,Pb 与 χ_{ARM} 之间良好的相关性则显示了 Pb 与单畴亚铁磁性颗粒密切相关,粗晶粒磁性矿物与 Cr、Ni、Pb、Zn 良好的负相关,进一步说明磁晶粒度越大,元素含量越高,人为影响越严重;④表示磁性矿物含量的参数(χ 、SIRM、SOFT、 M_s)与地质累积指数(I_{geo})相关性显著高于潜在生态风险指数(RI)和总富集因子(R),反映出磁学参数对低污染指示较为敏感,同时也表明应用磁测方法研究城市河流沉积物污染分布,评价重金属元素污染程度的可行性与可靠性.

关键词:沉积物;重金属;环境磁学;生态风险评价;地质累积指数;富集因子;兰州市

中图分类号:X144 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)05-1430-11

Characteristics of Heavy Metal Elements and Their Relationship with Magnetic Properties of River Sediment from Urban Area in Lanzhou

WANG Bo¹, ZHAO Shuang¹, XIA Dun-sheng^{1,2}, YU Ye², TIAN Shi-li², JIA Jia¹, JIANG Xiao-rong³

(1. Key Laboratory of Western China's Environmental System (Ministry of Education), Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3. College of Earth and Environmental Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract:The contents of As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V and Zn in the surface sediments from 8 rivers in urban area in Lanzhou were monitored by ecological risk which was assessed by the potential ecological Håkanson index, and the index of geoaccumulation(I_{geo}), sediment enrichment factor(R), and environmental magnetism. The results showed that: ①the potential ecological risk of heavy metals of As, Co, Ni, V in surface sediments from 8 rivers were low, which belonged to low ecological risk. But the risk of heave metals Cr, Pb, Zn in surface sediments from Yuer river was high, which belonged to middle ecological risk, and in downstream of Yuer river, the element of Cu belonged to high ecological risk. ②The rivers in Lanzhou could be divided into four groups according to the heavy mental pollution degree: first type, such as Paihong river, Shier river, Yuer river and Shuimo river, called downstream concentrate type; second type, such as Qili river, called upstream concentrate type; third type, such as Luoguo river and Dasha river, called less affected type; fourth type, Lanni river, which polluted heavily in up and downstream; ③The correlation analysis between magnetic parameters and element contents show that the parameters which mainly reflect the concentration of the magnetic minerals(χ , SIRM, M_s) have close association with Cr, Ni, Pb, Zn, Cu, So we can infer that the magnetic minerals in deposits samples mainly came from electroplating effluent, motor vehicle emission, and domestic sewage. SIRM/ χ shows a strong correlation with Cr, Ni, Pb, Zn, indicating the distribution of anthropogenic particulates. ④The magnetic minerals(χ , SIRM, M_s) have a strong correlation with the geoaccumulation(I_{geo}) than potential ecological risk index and enrichment factor(R). These results suggest a possible approach for source identification of magnetic material in pollution studies and the validity of using magnetic measurements to mapping the polluted area.

Key words:river sediment; heavy metal; environmental magnetism; ecological risk; geoaccumulation; enrichment factor; Lanzhou

收稿日期:2010-05-22;修订日期:2010-09-16

基金项目:国家自然科学基金项目(40871090,41071125);中国科学院“百人计划”项目(0827631002)

作者简介:王博(1986~),女,硕士研究生,主要研究方向为城市污染与环境磁学,E-mail:wangbo1107@126.com

大量科学研究表明,通过各种途径进入水体的重金属元素的最终归宿都是被悬浮物和沉积物所吸附而沉积到河流底部,并通过水-沉积物的交换反应在液相与固相之间形成动态的迁移富集平衡^[1-3],对水生生物致毒致害.当外界环境发生改变时,这些有毒重金属元素还会重新释放进入水体形成“二次污染”,因此对河流沉积物重金属元素污染状况进行监测和评价具有重要的现实意义^[4,5].同时随着环境磁学用于污染监测的迅速发展,其经济、快速、便捷的特点已得到广泛学者的普遍认可^[6-8],对于磁学与传统化学方法之间关系的研究也成为目前的热点.前人的研究多侧重于探寻磁化率与元素之间的相关关系,且已发现磁化率与元素 Cr、Cu、Pb、Zn 具有较好的相关性^[9-11],而对多种磁学参数与元素之间关系以及磁学参数与污染程度评价标准之间关系的研究尚不多见.磁学参数的结合分析能够从磁性矿物含量、类型、磁晶粒度等多方面多角度对研究对象进行深入分析;各磁学参数与重金属元素之间不同的相关性既可表明不同粒径、不同类型的磁性矿物与重金属的关系,亦可从磁性矿物的来源上区分自然源和人为源对重金属元素的贡献;而不同磁学参数与不同评价法之间的关系则可为磁学方法更适合于监测何种污染程度的研究对象提供证据支持,这一问题的解决将对环境磁学在城市污染监测中的应用发展起到举足轻重的作用.本实验即选取兰州市城区 8 条河流的表层沉积物为研究载体,通过潜在生态危害指数法,地质累积指数法及富集因子评价法等 3 种污染评价指标以及环境磁学方法对兰州市城区河道表层沉积物 As、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、V、Zn 等 8 种重金属污染特征进行分析,探讨兰州市河流重金属污染程度,并进一步对重金属元素

含量及评价指标与环境磁学之间的关系进行研究.

1 研究区概况

黄河是流经兰州市的重要地表河流,是兰州市工农业用水和人畜饮用水的主要水源,其独特的地理位置和特殊的水文地质条件使其与整个兰州的经济息息相关.而兰州作为一个重工业城市,工业企业大部分分布在黄河流域的干支流两岸,各类企业排放的污水水量大,污染物种类多,导致黄河兰州段水质污染严重,加上近年来生活污水的不断增加,致使兰州市水污染现状十分严峻^[12].兰州市河道较多,且大多发源于兰州市南面的皋兰山及北面的九州台,下游流经商业区和工业区.由于这些河道水量较小,且主要以生活污水为主,其危害也相对较小,多年来未能引起人们的重视^[13,14].但近年来随着经济的发展和人口的增加,一些个体经营作坊及小型经营场所大量出现(如餐厅、澡堂、理发店、洗车场、废塑料厂、配件厂、修理厂),这些河道自然就成了两岸居民及小型经营场所排污纳废的“便利之地”,并且这些河道污水最终均在未加处理的情况下排入黄河,直接对黄河的水质产生影响,因此阐明兰州市河流污染现状、程度和污染源分布显得尤为重要.

2 样品采集与实验方法

本研究于 2008 年 7 月,采集兰州市寺儿沟(Se)、水磨沟(S)、七里河(Q)、罗锅沟(Lg)、大沙沟(Ds)(上游已断流,未采样)、排洪沟(D)、烂泥沟(L)及鱼儿沟(Y)等典型河道表层沉积物样品共计 23 个,采样分上、中、下游(下文分别以 1、2、3 表示,如寺儿沟上、中、下游分别表示为 Se-1、Se-2、Se-3,其他依次类推)进行(图 1),取样深度 0~5

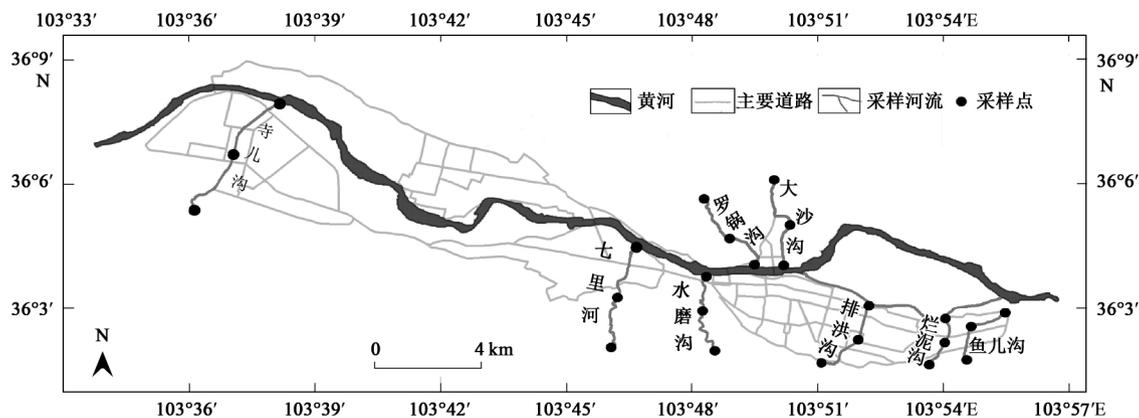


图 1 兰州市城区河道表层沉积物采样点位置分布示意

Fig. 1 Sketch map of the sampling sites of river sediment from urban area in Lanzhou

cm. 同时为使样品具有代表性, 采样时尽量选取河流水流较为平缓的河道, 并在同一采样点周围采样 2~3 次, 使得样品可以反应该断面的沉积物信息, 最后将同一断面上采集的样品混合均匀后分装.

将沉积物样品在室温下自然风干, 去除碎石、杂草等杂质, 分装后进行室内实验. 首先对沉积物样品的理化性质进行了测定, 包括粒度, 有机质含量, 和 pH 值的测定. 粒度指标采用 Master-sizer2000 型激光粒度仪测定. 有机质含量采用重铬酸钾容量法测定, pH 值采用 PHS-3C 型精密 pH 计测定. 将研磨后的样品过 200 目筛, 同时用粉末压片法进行预处理, 采用帕纳科公司生产的 PW2403/00X 射线荧光光谱仪测定样品的地球化学元素含量, 测量前已用标样校准, 测量精度标准偏差 <2%. 从测定的 41 种化学元素中选取 8 种常见的重金属元素砷 (As)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、钒 (V)、锌 (Zn) 进行研究, 8 种重金属元素光谱测试均远高于基线值, 且样品经多次重复测量结果一致. 同时称取研磨过筛后的样品 5.5 g, 用保鲜膜包紧后装入磁学专用样品盒中并压实. 用 Bartington 磁化率仪测量样品磁化率, 包括低频磁化率 χ_{lf} 和高频磁化率 χ_{hf} , 并计算百分频率磁化率 [$\chi_{fd}\% = (\chi_{lf} - \chi_{hf}) / \chi_{lf} \times 100$] 及频率磁化率 χ_{fd} ($\chi_{fd} = \chi_{lf} - \chi_{hf}$). 非磁滞剩磁 (ARM) 的测量用交变退磁仪、Minispin 旋转磁力仪, 并计算 χ_{ARM} 及 χ_{ARM} / χ_{lf} 等各种比值参数. 等温剩磁 (IRM) 及饱和等温剩磁 (SIRM) 的测量使用 Minispin 旋转磁力仪和 MPPM10 脉冲磁化仪. 根据等温剩磁及饱和等温剩磁测量结果可计算获得硬剩磁 HIRM [$HIRM = (SIRM + IRM_{-300mT}) / 2$], 软剩磁 SOFT [$SOFT = (SIRM - IRM_{-20mT}) / 2$] 等参数, 以及比值参数

SOFT%、HARD%、 χ_{ARM} / χ 、SIRM/ χ 和 S-ratio [在 300mT 的反向磁场下获得的等温剩磁视为 IRM_{-300mT} , 其比值 ($IRM_{-300mT} / SIRM$) 为 S-ratio]. 饱和磁化强度 M_s 采用 VFTB 居里秤测得. 以上实验均在兰州大学西部环境教育部重点实验室完成.

3 结果与分析

3.1 兰州市河道表层沉积物理化性质分析

沉积物颗粒组成差异反映水动力条件、沉积速率等沉积环境差异, 同时也表现为颗粒物吸附能力之间存在差异^[15,16]. 沉积物中重金属元素含量与沉积物的颗粒组成之间存在密切关系^[17]. 图 2 反映了沉积物中不同粒径颗粒的组成情况. 结果显示, 兰州市河道表层沉积物主要以 <63 μm 的细颗粒为主, <2 μm 的颗粒平均含量为 5.24%, 2~16 μm 的颗粒平均含量为 20.53%, 16~20 μm 的颗粒平均含量为 4.07%, 20~63 μm 颗粒平均含量为 34%. 说明所采沉积物主要在河流平水期沉积下来, 水动力条件较弱, 沉积下来的颗粒物中细颗粒含量较大, 以粉砂级颗粒为主.

有机质是反映土壤和沉积物营养程度的重要指标^[18]. 有机质通过吸附、络合, 对沉积物中的营养物质、重金属、有机有毒物等的环境迁移行为起着不可忽视的作用^[19,20]. 由图 3 可以看出, 排洪沟、水磨沟、鱼儿沟末端呈现有机质高值, 烂泥沟、七里河源头呈现有机质高值, 大沙沟、罗锅沟、寺儿沟有机质值均较低. pH 结果显示 (图 3), 大部分河流均呈中性, pH 平均值为 7.4, 水磨沟下游水质呈酸性, pH 值为 3.66, 污染严重.

3.2 兰州市城区河道表层沉积物重金属元素含量

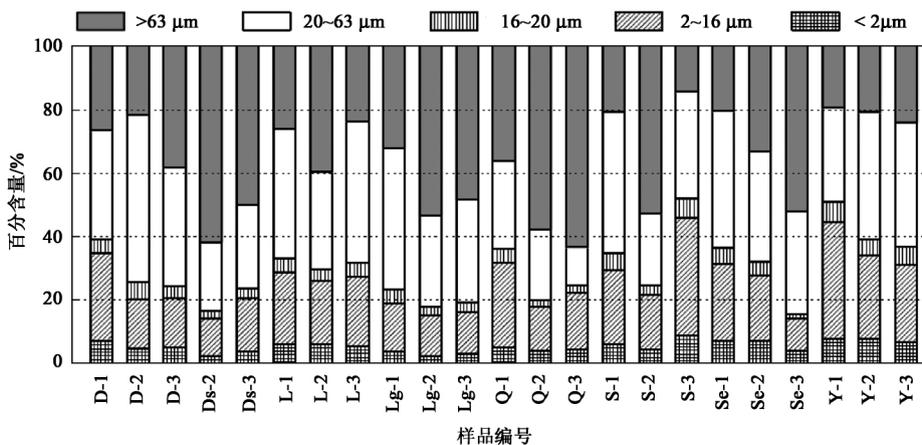


图 2 兰州市河道表层沉积物粒度组成

Fig. 2 Grain Size Distribution of river sediment from urban area in Lanzhou

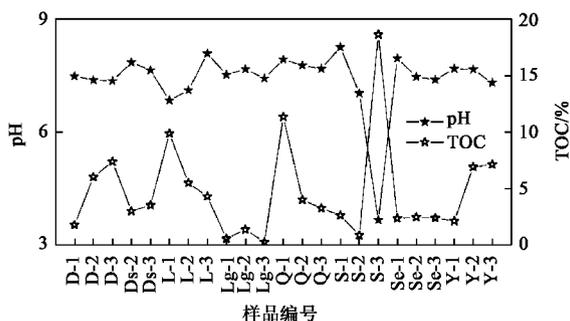


图3 兰州市城区河道表层沉积物 TOC 与 pH

Fig.3 TOC & pH of river sediment from urban area in Lanzhou

兰州市城区河道表层沉积物 8 种重金属元素的平均含量及范围如图 4 所示,表 1 是甘肃省土壤元素背景值及兰州市主要土壤类型灰钙土的元素含量.结果显示,兰州市河道表层沉积物多数样品元素含量高于甘肃土壤背景值以及主要土壤类型的元素含量,即兰州市河流沉积物重金属元素存在一定量的积累和富集.由图 4 可以看出,As、Co、V 含量相对较低,变异系数分别为 0.14、0.19、0.11,区域差异较小. Ni、Pb 含量平均值分别为 41.8 mg/kg、58.2 mg/kg,范围在 19.5 ~ 138.1 mg/kg、32.3 ~ 162.3 mg/kg 之间,变异系数分别为 0.79、0.51,存在一定的空间差异;Cr 含量平均值为 190.3 mg/kg,

范围在 76.8 ~ 2 147.5 mg/kg 之间,变异系数为 2.24,存在较大的区域差异;Cu 含量平均值为 102.5 mg/kg,范围在 18.7 ~ 762.6 mg/kg,变异系数为 1.97;Zn 含量平均值为 315.3,范围在 65.4 ~ 3 907.3 mg/kg 之间,变异系数为 2.50. Cr、Cu、Ni、Zn 的平均值高于土壤背景元素含量 25% ~ 75% 的范围,空间差异显著,其原因在于鱼儿沟中、下游出现 Cr、Cu、Ni、Zn 高值,其含量分别高出背景值的 30 ~ 35、31 ~ 38、4 ~ 5、57 ~ 64 倍之多,致使样品平均值升高.

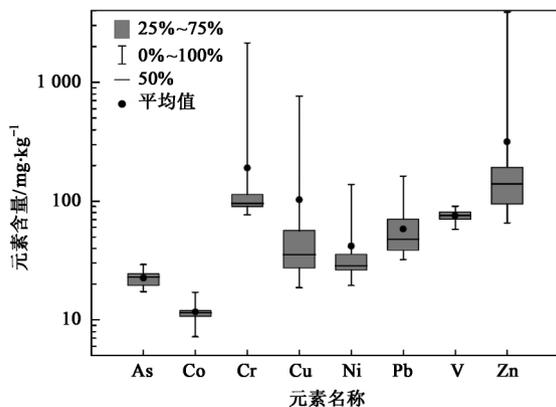


图4 兰州市河流表层沉积物重金属元素含量

Fig.4 Concentrations of heavy metal elements of river sediment from urban area in Lanzhou

表 1 重金属元素含量背景值^[21]/mg·kg⁻¹Table 1 Background of heavy metal elements/mg·kg⁻¹

项目	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
样品元素含量	22.6	11.7	190.3	102.5	41.8	58.2	75.6	315.3
甘肃背景值	12.6	12.6	70.2	24.1	35.2	18.8	81.9	68.5
灰钙土背景值	11.5	10.0	59.3	20.3	33.0	18.2	70.8	61.3

3.3 重金属元素潜在生态风险分析及污染评价

本研究采用 Håkanson^[22] 提出的评价沉积物中重金属的潜在生态风险指数法对 8 种重金属进行潜在生态风险评价,该法从沉积学角度对沉积物中重金属污染进行评价,公式如下:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i C_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i C_{i\text{实测}}^i / C_n^i \quad (1)$$

式中: E_r^i 为潜在生态风险单项系数, T_r^i 为某一重金属的毒性响应系数. C_r^i 为单项污染系数, $C_{i\text{实测}}^i$ 为表层沉积物中重金属浓度实测值, C_n^i 为参比值(本研究选取灰钙土背景值为参比值).

本研究采用的重金属毒性响应系数为: $As = 10 > Co = Ni = Pb = Cu = 5 > Cr = V = 2 > Zn = 1$ ^[23]. 潜

在生态风险单项系数 (E_r^i) 描述某一污染物(元素)的污染程度,从低到高分 5 个等级;而潜在生态风险指数(RI)描述某一点多个污染物潜在生态风险系数的综合值,此值分为 4 个等级^[23](表 2).

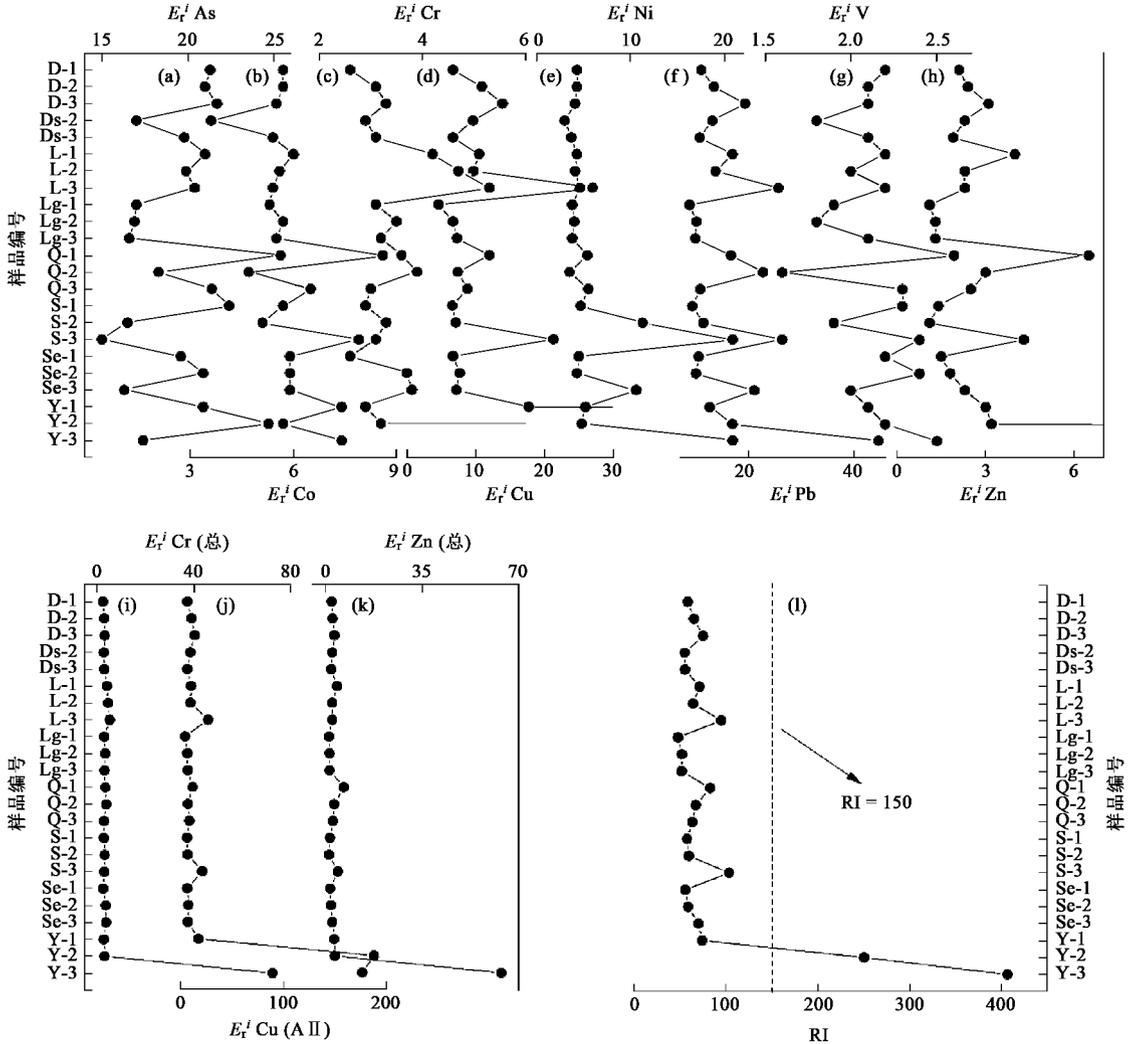
表 2 潜在生态风险评价指标与分级关系^[23]

Table 2 Indices and grades of potential ecological risk assessment

潜在生态危害单项系数 E_r^i 与污染程度		RI 与污染程度	
$E_r^i < 40$	I 轻微生态风险	$RI < 150$	A 轻微生态风险
$40 \leq E_r^i < 80$	II 中等生态风险	$150 \leq RI < 300$	B 中等生态风险
$80 \leq E_r^i < 160$	III 强生态风险	$300 \leq RI < 600$	C 强生态风险
$160 \leq E_r^i < 320$	IV 很强生态风险	$RI \geq 600$	D 很强生态风险
$E_r^i \geq 320$	V 极强生态风险		

通过兰州市河道表层沉积物重金属元素潜在生态风险分析结果(图5)可知,兰州市河道表层沉积物多数样品 $E_r^i < 40$, 属轻微生态风险. 排洪沟、大沙沟、烂泥沟、罗锅沟、七里河、水磨沟、寺儿沟 8 种重金属元素潜在生态风险单项系数均较低, 表现为轻微生态风险, 鱼儿沟 As、Co、Ni、V 亦表现为轻

微生态风险; Cr、Pb、Zn 在鱼儿沟下游表现出中等生态风险; Cu 在鱼儿沟中、下游表现为很强生态风险. 对单一采样点沉积物多种重金属综合潜在生态风险指数 RI 的计算结果表明: 多数河流表现为轻微生态风险; 鱼儿沟中游表现为中等生态风险, 下游表现为强生态风险.



图中(a)、(b)、(e)、(f)、(g)、(i)、(j)、(k)表示包含全部样品的元素As、Co、Ni、Pb、V、Cr、Cu、Zn潜在生态危害单项系数;图(c)、(d)、(h)表示去除极端值(鱼儿沟中、下游)的元素Cr、Cu、Zn潜在生态危害单项系数;(l)表示各采样点8种重金属元素的潜在生态危害指数

图5 兰州市河道表层沉积物重金属元素潜在生态危害单项系数及潜在生态危害指数

Fig. 5 E_r^i and RI about river sediment from urban area in Lanzhou

目前国内对河流沉积物中重金属污染评价的标准和方法较多,本研究主要采用地质累积指数法和富集因子法对兰州市河流表层沉积物重金属的污染现状进行评价.

地质累积指数法(I_{geo})为Muller^[24]提出的一种评价水环境沉积物中重金属污染的定量指标^[25].

其公式为:

$$I_{geo} = \log_2 [c_n / (1.5 \times BE_n)] \quad (2)$$

式中, c_n 是指元素n的浓度; BE_n 是所测元素的平均地球化学背景值,由于河道受本地(兰州)主要土壤类型灰钙土的影响较大,因此本研究以灰钙土元素的含量作为背景值^[21];1.5为修正指数,用来校正

由于风化等效应引起的背景值差异.

地质累积指数可分为 7 个级别,0~6 级表示污

染程度由无污染到极强污染, >64 倍的背景值的富集为第 7 级. I_{geo} 与重金属污染水平如表 3 所示.

表 3 地质累积指数与污染程度分级

Table 3 Index of geoaccumulation (I_{geo}) and the pollution grades

I_{geo}	< 0	0 ~ 1	1 ~ 2	2 ~ 3	3 ~ 4	4 ~ 5	> 5
级别	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无污染	无污染 ~ 中度污染	中度污染	中度污染 ~ 强污染	强污染	强污染 ~ 极强污染	极强污染

富集因子^[26]主要反映了自然源和人为源对研究对象中元素含量的贡献水平. 对于富集因子的计算,本研究采用 Adamo 等^[27]提出的富集因子法,单元素的富集因子(r)和单个采样点的总富集因子(R)计算式分别如下:

$$r = (c_i - c_b) / c_b \quad (3)$$

$$R = (\sum r) / n \quad (4)$$

式中, c_i 为样品重金属含量的实测值; c_b 为重金属元素的背景参考值. $r > 1$ 表示该重金属元素受到人类活动的影响,已呈现富集状态. R 值越大,表示沉积物重金属污染程度愈高.

表 4 显示,兰州市河流表层沉积物重金属地质累积指数多 < 1,属于无污染到中度污染范畴. 同时由富集因子值可以看出(表 4),多数样品富集因子 < 1,为无富集范畴. Cr、Cu、Pb、Zn 的富集因子 > 1,且富集因子大小顺序为 Zn > Cu > Cr > Pb. 综合以上 2 种河流沉积物重金属污染评价方法可知:兰州市城区河流总体污染较轻,富集较多的重金属元素有 Cr、Cu、Pb、Zn,且主要在鱼儿沟中、下游有大量富集,表示兰州市河道沉积物中的这些元素相对于兰州市主要土壤类型(灰钙土)的元素含量具有显著的富集趋势.

表 4 兰州市河道表层沉积物重金属元素地质累积指数及富集因子¹⁾

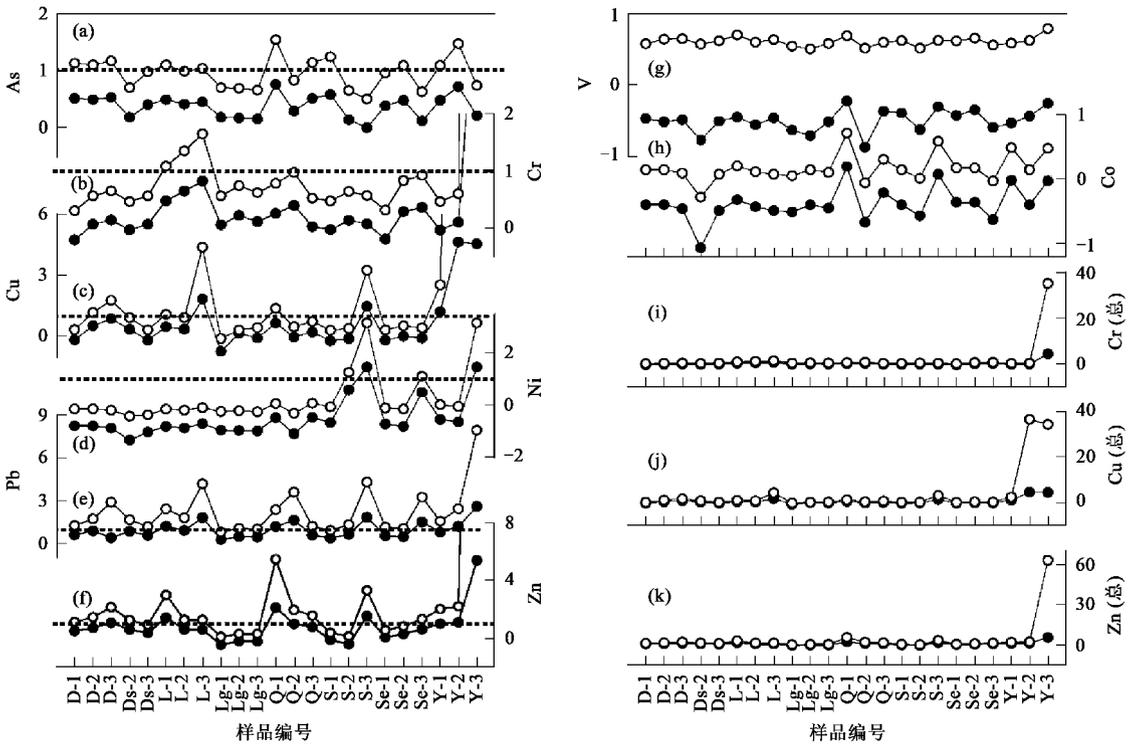
Table 4 Index of geoaccumulation (I_{geo}) and sediment enrichment factor (R) of river sediment from urban area in Lanzhou

元素	地质累积指数	富集因子	元素	地质累积指数	富集因子
As	0.37	0.96	Ni	-0.49	0.27
Co	-0.38	0.17	Pb	0.96	2.19
Cr	0.36	2.21	V	-0.50	0.61
Cu	0.68	4.05	Zn	0.78	4.14

1) 黑体表示此元素富集

通过以上对兰州市河道表层沉积物重金属元素的综合分析,本研究进一步对各采样点重金属元素的累积现状进行具体分析,结果显示(图 6):兰州市城区河道表层沉积物重金属元素的地质累积指数和富集因子变化趋势基本一致. Co 和 V 的富集因子和地质累积指数均较低,污染较小,在此不作讨论. As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 这 6 种重金属累积和富集曲线显示,重金属 As 富集较多的区域有排洪沟和烂泥沟的上、中、下游,七里河上、下游,水磨沟上游,以及寺儿沟和鱼儿沟的上、中游. 重金属 Cr 富集较多的区域有烂泥沟的上、中、下游和鱼儿沟的下游. Cu 则较多富集在排洪沟中、下游,烂泥沟和水磨沟下游,以及七里河上游和鱼儿沟的上、中、下游,同时水磨沟中、下游和鱼儿沟下游 Ni 富集较多. Pb 在所研究河流中均有较大量的富集. 排洪沟、大沙沟、烂泥沟、七里河和鱼儿沟的上、中、下游,以及水磨沟和寺儿

沟的下游 Zn 富集较多. 综合以上分析发现,排洪沟以 As、Cu、Pb、Zn 富集较多,且富集趋势从上游到下游逐渐增加,下游污染相对较为严重;烂泥沟 As、Cr、Cu、Pb、Zn 富集较多,且中游污染相对较小,上游和下游污染相对较大;七里河受 As、Pb、Zn 的影响相对较大,且污染主要集中在上游,中、下游相对较轻;水磨沟主要受 As、Cu、Ni、Pb、Zn 的影响较大,As 的富集主要集中在上游,其余 5 种重金属主要集中在下游,下游污染相对较大;鱼儿沟中游主要受到 As、Cu 的影响,下游 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 富集因子和地质累积指数均出现极高值,显示了鱼儿沟下游 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 具有较大量的富集,污染严重. 进一步结合图 7 重金属总富集因子可以看出,排洪沟下游,烂泥沟上、下游,七里河上游,水磨沟、寺儿沟下游和鱼儿沟上、中、下游 $R > 1$,特别是鱼儿沟的中下游 $R > 4$,显示出强污染信号.



图中(a)、(d)、(e)、(g)、(h)、(i)、(j)、(k)表示包含全部样品的元素 As、Ni、Pb、V、Co、Cr、Cu、Zn 的地质累积指数与富集因子;图中(b)、(c)、(f)表示去除极端值(鱼儿沟中、下游)的元素 Cr、Cu、Zn 地质累积指数与富集因子

图6 兰州市河道表层沉积物典型重金属元素地质累积指数与富集因子

Fig.6 Index of geoaccumulation and sediment enrichment factor of river sediment from urban area in Lanzhou

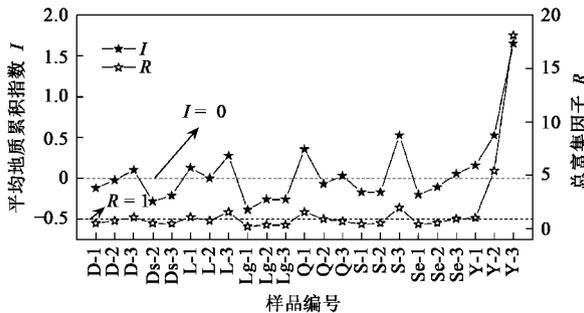


图7 兰州市河流沉积物重金属总富集因子

Fig.7 Total sediment enrichment factor of river sediment from urban area in Lanzhou

3.4 兰州市河道表层沉积物磁学特征

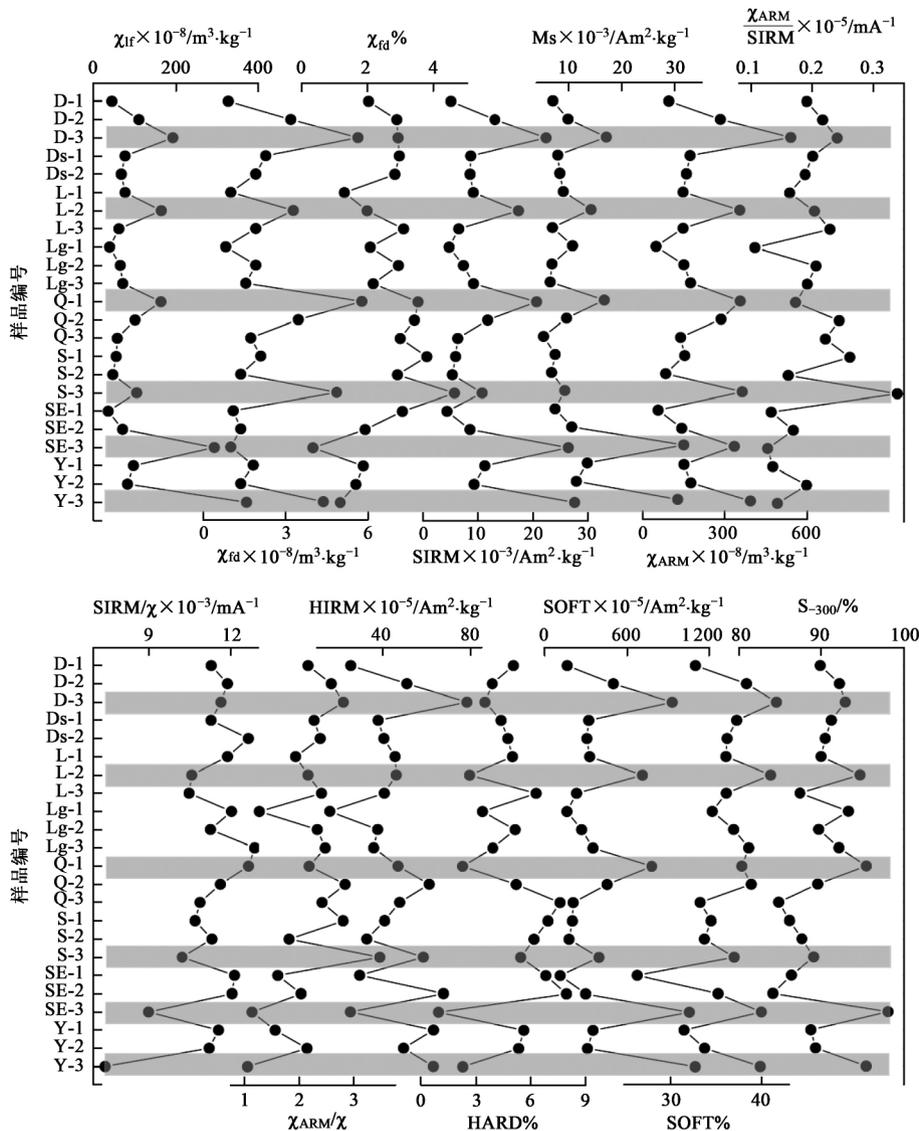
磁化率 χ 表示样品在外界磁场作用下被磁化的难易程度,常用的质量磁化率反映了样品中亚铁磁性矿物(如磁铁矿)的富集程度^[28].兰州市河道表层沉积物样品 χ 高值分布在排洪沟下游、烂泥沟中游、七里河上游、以及水磨沟、寺儿沟、鱼儿沟的下游.饱和等温剩磁 SIRM 是样品在某一温度(一般是室温)条件下受强磁场(通常是 1T)磁化而产生

的最大剩磁,主要由亚铁磁性矿物和不完整反铁磁性矿物所贡献^[29].由图 8 可以看出 SIRM 与 χ 具有很好的一致性,反映了样品中有一种磁性矿物占主导. χ_{ARM} 通常与单畴亚铁磁性矿物的含量成正相关^[30]. M_s (饱和磁化强度)可以指示磁性矿物的总体含量^[31].由图 8 可以看出表示磁性矿物含量的参数变化趋势基本一致.SOFT 可以近似反映磁铁矿的含量,尤其是多畴(MD)和低矫顽力磁性颗粒的含量^[32].HIRM 可以大致地反映不完全反铁磁性矿物的浓度^[33].SOFT% 远大于 HARD%,表明样品中以亚铁磁性矿物为主,同时含有少量的不完全反铁磁性矿物.

χ_{fd} 、 $\chi_{ARM}/SIRM$ 、 $SIRM/\chi_{Hf}$ 、 χ_{ARM}/χ_{Hf} 及 S-ratio 主要反映了磁性矿物的颗粒大小和类型^[28-33]; χ_{fd} 值反映样品中超顺磁性颗粒物的含量^[34,35]; S-ratio 指示了高矫顽力(“硬”)剩磁与低矫顽力(“软”)剩磁物质的相对含量的多少,可用来评价亚铁磁性物质和反铁磁性物质的相对重要性^[29],样品 S₋₃₀₀ 均在 82% 以上,反映了样品以亚铁磁性矿物占主导.百分频率磁化率 χ_{fd} 用来指示不同测量场频率之间磁

化率差异的百分数,可用来估计样品中是否存在超顺磁性物质^[34,35].用频率磁化率和磁化率值可以反映样品中磁性颗粒物大小或磁畴状态,当质量磁化率值较高而频率磁化率值接近零时,样品中磁性颗粒以大颗粒为主,不含有 SP 颗粒;当 $\chi_{fd} \% < 2\%$ 时,说明土壤或沉积物基本上不含 SP 颗粒或其含量在

10% 以下;当 $\chi_{fd} \% < 5\%$ 则表明样品磁性矿物组合中 SP 颗粒不占主导地位;当 $\chi_{fd} \% > 6\%$ 时,样品中含有较高比例粒径近于 $0.015 \mu\text{m}$ 的 SP 颗粒;当 $\chi_{fd} \% > 10\%$ 时则表明样品中含有大量的 SP 颗粒^[28,29].本研究中样品的 $\chi_{fd} \%$ 值较低,均小于 4.6%,反映了样品中超顺磁性颗粒物含量较低.



阴影部分为磁化率高值点对应的样品

图 8 兰州市城区河道表层沉积物样品磁学参数图

Fig. 8 Magnetic parameters of river sediment of urban area in Lanzhou

4 讨论

4.1 兰州市河流污染程度分析

根据兰州市河道表层沉积物理化性质分析可知,所采样品颗粒物中细颗粒含量较大,水磨沟下游

有机质含量很高,pH 值含量很低,其余点较均衡,样品重金属含量可以反映其相应断面污染状况.同时根据文中 3 种分析方法给出的污染信息可知:兰州市污染较轻的河流有大沙沟和罗锅沟,这 2 条河流流向自北向南,最终汇入黄河.其中罗锅沟上游流经

九州开发区,河流在两山之间穿流,沿岸多为居民楼,只有个别汽修厂排污,且河流有相当长一段被埋入地下,大大减少了沿途物源输入,污染相对较轻;下游流经庙滩子商业区,有部分餐饮业的排污,引起水质变化,但对重金属的沉积和富集没有较大影响,铅有较多的富集,可能主要为汽车尾气影响所致.大沙沟上游断流未予采样,中游埋入地下,周围环境对其影响也较小,污染较小.排洪沟、水磨沟、寺儿沟污染相对严重的区域均在下游,表现为末端污染型.排洪沟和水磨沟下游亦流经商业区,有较多的餐饮、洗浴污水排入,河流两侧车辆来往频繁,同时周围有未完成的建筑施工,可能成为这2条河流下游沉积物重金属污染较为严重的原因.寺儿沟下游流经西固火电厂和兰炼厂,且有2个较大的排污口,主要为锅炉废水排放,其重金属富集程度并不高,而磁学参数的测定表明下游沉积物中含有大量的强磁性矿物.已有研究表明^[36],在高温条件下,即使在空气中加热也会形成一个相对还原的局部环境含铁硅酸盐矿物或黏土矿物(如绿泥石)、水铁矿、针铁矿等经过加热可能会转化成磁铁矿,其原因可能是排入河道中的污水为已加热过的污水,其磁性矿物含量已保持稳定状态所致.由此可见,寺儿沟下游磁铁矿浓度的升高一部分来自污染物质与河流沉积物混合过程中产生磁铁矿,一部分来自排入河道中已加热过的污水导致的磁性矿物浓度及磁化率值升高,且后者占主导.七里河上游污染相对最为严重,可归结为源头重污染型.烂泥沟上游和下游均有较为严重的污染,其上游有一较大的工业排污且排水量较大,水呈黑色,成为中下游污水的主要物源,由此导致其上游重金属元素有较多的富集.而经过河流的自净作用,中游污染相对上游呈减小趋势,但其下游流经商业区,受商业排污的影响,下游污染又呈增加趋

势.鱼儿沟中下游污染极为严重,应予以重视.其中下游主要受到货场、皮革厂、家具厂等小型厂家排污的影响,导致其污染呈增高趋势.同时以上对兰州市河流污染程度及类型的分类与之前运用磁学方法对兰州市城区河道表层沉积物污染状况的分类^[37]一致,显示了磁学方法运用于现代环境监测的可行性和可靠性.

4.2 兰州市河道表层沉积物重金属元素与磁学参数相关关系研究

环境磁学与化学监测方法之间关系的研究已成为当今环境磁学的热点问题.本研究在对兰州市河道表层沉积物进行化学分析的基础上,对重金属元素与磁学参数相关关系也进行了探讨.研究发现(表5),反映强磁性矿物总体含量的参数(χ 、SIRM、 M_s)与Cr、Ni、Pb、Zn、Cu含量呈显著正相关,暗示此类重金属与强磁性矿物的产生可能存在内在联系,即二者在成因或搬运赋存机制上可能存在相似性. χ_{ARM} 值指示单畴亚磁性矿物颗粒^[29],其与Pb的含量呈显著正相关,显示了Pb与单畴亚铁磁性颗粒密切相关.SIRM/ χ 作为磁铁矿粒度大小的指示器,在SP颗粒含量少的前提下体现出磁晶粒度越小,比值越大的特征^[32].文中论述已表明兰州市河道表层沉积物样品SP颗粒含量很少,受人为影响较大,因此对本研究样品而言,SIRM/ χ 与磁晶粒度大小呈反比,而其与Cr、Ni、Pb、Zn、Cu均成负相关,则进一步表明重金属元素含量越高,磁晶粒度较粗的物质含量就越大,人为影响越严重.SOFT%与Pb、Zn、Cr、Ni呈显著正相关,则进一步指示Pb、Zn、Cr、Ni对低矫顽力磁性颗粒的贡献.

综合各项磁参数与重金属元素的相关性可以看出,Cr、Cu、Pb、Zn、Ni与多数指示磁性矿物总体含量的参数(χ 、SIRM、 M_s)之间均具有良好的相关

表5 兰州市河道表层沉积物重金属元素与磁学参数 Pearson 相关系数表¹⁾

Table 5 Pearson Correlations between magnetic parameters and heavy metal elements about river sediment of urban area in Lanzhou

磁学参数	置信水平	重金属元素	磁学参数	置信水平	重金属元素
χ	0.01	Cr、Ni、Pb、Zn	χ_{ARM}/χ	0.01	
	0.05	Cu		0.05	Cr(-)
χ_{fd}	0.01	Pb	HIRM	0.01	
	0.05	Co		0.05	Pb
SIRM	0.01	Cr、Pb、Zn	SOFT	0.01	Pb、Zn
	0.05	Ni		0.05	Cr、Ni
χ_{ARM}	0.01	Pb	SOFT%	0.01	
	0.05			0.05	Pb
SIRM/ χ	0.01	Cr(-)、Ni(-)、Pb(-)、Zn(-)	M_s	0.01	Cr、Pb、Zn
	0.05	Cu(-)		0.05	Cu、Ni

1) 0.01 表示在信度 $\alpha = 0.01$ 时显著相关(双边检验); 0.05 表示在信度 $\alpha = 0.05$ 时显著相关(双边检验)

性,而 Pb 与 χ_{ARM} 之间良好的相关则指示了 Pb 与单畴亚铁磁性颗粒密切相关. As、Co、Ti、V 与各磁学参数均不相关,可能是由于这几种元素的污染来源较为复杂且含量较低,加之土壤本底元素含量的影响,致使二者之间相关性较小.

4.3 兰州市河道表层沉积物重金属元素评价结果与磁学参数相关关系研究

对比上文 3 种沉积物重金属污染评价方法可以发现,富集因子和地质累积指数两种指标对河流沉积物中重金属污染的总体趋势反映一致,潜在生态风险分析则对强污染的指示比较灵敏,对较弱污染的指示则比较笼统,不能对河流的污染程度进行有效细致的分析,而地质累积指数对轻微的污染亦有信号,富集因子对中等污染反应较为灵敏,有效弥补了这一缺陷,因此 3 种方法在城市污染监测过程中需要相互补充和借鉴.另一方面,磁学参数也能够很好的反映出城市污染信息.探讨分析这 3 种化学污染评价方法与磁学方法之间的关系,可以为磁学监

测方法适合于测定多大程度的污染提供一定的依据,对进一步综合应用磁学参数和数学模拟以达到定量监测的目标起到一定的推动作用.

表 6 列出了兰州市河道表层沉积物磁学参数与潜在生态风险指数(RI),平均地质累积指数(I_{geo}),总富集因子(R)的相关关系.结果显示,表示磁性矿物含量的参数(χ 、SIRM、SOFT、 M_s)与潜在生态风险指数(RI),平均地质累积指数(I_{geo}),总富集因子(R)均具有良好的正相关关系.且相比较而言,磁参数与 I_{geo} 相关性更胜于其余二者,而前文对 3 种评价方法的对比研究发现地质累积指数对较弱污染的指示较为敏感,可以看出,磁学参数对低污染指示也较为敏感,磁学方法用于污染研究具有广阔的发展前景.

综上所述,兰州市河道表层沉积物重金属元素以及指示重金属元素污染程度的指标参数与磁性矿物含量之间具有良好的相关关系,磁参数在很大程度上可以反映重金属污染程度.

表 6 兰州市河道表层沉积物重金属元素污染程度指标与磁学参数 Pearson 相关系数表¹⁾

Table 6 Pearson Correlations between magnetic parameters and index of pollution degree of river sediment from urban area in Lanzhou

磁学参数	综合潜在生态风险指数(RI)	平均地质累积指数(I_{geo})	总富集因子(R)	磁学参数	综合潜在生态风险指数(RI)	平均地质累积指数(I_{geo})	总富集因子(R)
χ	0.628 **	0.711 **	0.693 **	HIRM	0.327	0.470 *	0.315
χ_{fd}	0.275	0.458	0.310	HARD%	-0.252	-0.281	-0.299
SIRM	0.477 *	0.603 **	0.527 **	SOFT	0.458 *	0.578 **	0.512 *
χ_{ARM}	0.328	0.510 **	0.349	SOFT%	0.172	0.254	0.220
SIRM/ χ	-0.660 **	-0.693 **	-0.699 **	S ₋₃₀₀	0.252	0.282	0.299
χ_{ARM}/χ	-0.313	-0.189	-0.367	M_s	0.558 **	0.614 **	0.605 **

1) ** 表示在信度 $\alpha = 0.01$ 时显著相关(双边检验); * 表示在信度 $\alpha = 0.05$ 时显著相关(双边检验)

5 结论

(1) 兰州市城区河道表层沉积物样品 As、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、V、Zn 等 8 种重金属元素的测定及分析表明:As、Co、Ni、V 均属轻微生态风险;Cr、Pb、Zn 含量在鱼儿沟下游表现出中等生态风险;鱼儿沟中下游 Cu 表现为很强生态风险.

(2) 进一步结合重金属综合潜在生态风险指数,地质累积指数与富集因子评价法发现,兰州市污染较轻的河流有大沙沟和罗锅沟,排洪沟、水磨沟、寺儿沟污染相对严重的区域均在下游,表现为末端污染富集型;七里河上游污染相对最为严重,表现为源头污染富集型;烂泥沟上游和下游均有较为严重的污染;鱼儿沟中、下游污染极为严重.

(3) 通过兰州市河道表层沉积物重金属元素与

磁学参数相关关系研究发现,表示磁性矿物总体含量的参数(χ 、SIRM、 M_s)与 Cr、Ni、Pb、Zn 含量显著正相关,暗示此类重金属与强磁性矿物的产生可能存在内在联系.粗颗粒物质与 Cr、Ni、Pb、Zn、Cu 良好的负相关,进一步说明颗粒越粗,元素含量越高,人为影响越严重.

(4) 表示磁性矿物含量的参数(χ 、SIRM、SOFT、 M_s)与 I_{geo} 相关性更胜于潜在生态风险指数(RI)和总富集因子(R),反映出磁学参数对低污染指示较为敏感,同时也表明应用磁测方法研究城市河流沉积物污染分布,评价重金属元素污染程度的可行性与可靠性.

参考文献:

[1] Chau K W. Persistent organic pollution characterization of sediments in Pearl River estuary[J]. Chemosphere, 2006, 64:

- 1545-1549.
- [2] Håkanson L. Sediment variability [A]. In: Burton Jr G A. Sediment Toxicity Assessment [M]. Boca Raton, FL7 Lewis Publishers, 1992. 19-36.
- [3] Dauvalter V, Rognerudb S. Heavy metal pollution in sediments of the Pasvik River drainage [J]. Chemosphere, 2001, **42**: 9-18.
- [4] 吴光红,朱兆洲,刘二保,等. 天津城市排污河道沉积物中重金属含量及分布特征 [J]. 环境科学, 2008, **29**(2): 413-420.
- [5] 利锋,温琰茂,朱娉婷,等. 城市污染河道沉积物中 AVS 与 Cr 的生物积累研究 [J]. 环境科学, 2009, **30**(3): 875-881.
- [6] 张春霞,黄宝春. 环境磁学在城市环境污染监测中的应用和进展 [J]. 地球物理学进展, 2005, **20**(3): 705-711.
- [7] 王冠,夏敦胜,刘秀铭,等. 兰州市城市街道尘埃磁学特征时空变化规律 [J]. 科学通报, 2008, **53**(4): 446-455.
- [8] 夏敦胜,余晔,马剑英,等. 兰州市街道尘埃环境磁学特征及其环境意义 [J]. 环境科学, 2007, **28**(5): 37-944.
- [9] 段雪梅,沈明洁,胡守云,等. 首钢工业区土壤剖面重金属含量及其结合态的磁指示作用的研究 [J]. 地球物理进展, 2008, **23**(1): 225-232.
- [10] Heller F, St rzyszcz Z, Magiera T. Magnetic record of industrial pollution in forest soils of Upper Silesia, Poland [J]. Journal of Geophysical Research, 1998, **103**(B8): 17767-17747.
- [11] Bitjukova L, Scholger R, Birke M. Magnetic susceptibility as indicator of environmental pollution of soils in Tallinn [J]. Physics and Chemistry of the Earth A, 1999, **24**: 829-835.
- [12] 郑艳,李德生. 黄河兰州段水污染现状分析及防治 [J]. 环境科学与管理, 2007, **32**(1): 191-194.
- [13] 刘杰,张国珍. 黄河兰州段水质污染分析研究 [J]. 人民黄河, 2008, **30**(5): 23-24.
- [14] 史贵涛,陈振楼,毕春娟,等. 城郊小河流沉积物吸附 Pb^{2+} 的动力学过程 [J]. 环境科学, 2009, **30**(6): 1749-1755.
- [15] 叶玮. 顺直河道中沉积物的粒度及重矿物分布规律 [J]. 沉积学报, 1998, **16**(1): 134-138.
- [16] 孟红明,张振克,田海涛. 石梁河水库表层沉积物重金属含量与污染研究 [J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(2): 721-725.
- [17] 梁涛,陈岩,张朝生,等. 利用网格采样法比较潮间带沉积物不同粒度区域重金属含量特征 [J]. 环境科学, 2008, **29**(2): 421-427.
- [18] 袁旭音,陈骏,季峻峰,等. 太湖沉积物和湖岸土壤的污染元素特征及环境变化效应 [J]. 沉积学报, 2002, **20**(3): 427-434.
- [19] 王晓丽,包华影,郭博书. 黄河上中游沉积物理化特征及磷赋存形态研究 [J]. 环境科学, 2009, **30**(3): 720-725.
- [20] 郭志刚,杨作升. 东海陆架泥质区沉积有机质的物源分析 [J]. 地球化学, 2001, **30**(5): 416-424.
- [21] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [22] Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control; a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [23] 徐争启,倪师军,虞先国,等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算 [J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(2): 112-115.
- [24] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. Geojournal, 1969, **2**: 108-118.
- [25] Förstner U, Müller G. Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments: geochemical background, man's influence and environmental impact [J]. Geojournal, 1981, **5**: 417-432.
- [26] 吴新民,范迪富,华明,等. 太仓郊区河流沉积物重金属污染现状及评价 [J]. 地质学刊, 2009, **33**(1): 43-47.
- [27] Adamo P, Arienzo M, Imperato M, et al. Distribution and partition of heavy metals in surface and subsurface sediments of Naples city port [J]. Chemosphere, 2005, **61**: 800-809.
- [28] 夏敦胜,马剑英,王冠,等. 环境磁学及其在西北干旱区环境研究中的问题 [J]. 地学前缘, 2006, **13**(3): 168-179.
- [29] Thompson R, Oldfield F. Environmental Magnetism [M]. London: Allen & Unwin, 1986.
- [30] Dearing J A, Bird P M, Dann R J L, et al. Secondary ferrimagnetic minerals in Welsh soils: a comparison of mineral magnetic detection methods and implications for mineral formation [J]. Geophysical Journal International, 1997, **130**: 727-736.
- [31] Maher B A. Magnetic properties of some synthetic sub-micron magnetites [J]. Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society, 1988, **94**: 83-96.
- [32] Oldfield F, Richardson N. Lake sediment magnetism and atmospheric deposition [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1990, **B327**: 325-330.
- [33] Heider F, Zitzelsberger A, Fabian K. Magnetic susceptibility and remanent coercive force in grown magnetite crystals from 0.1 μm to 6 mm [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1996, **93**: 239-256.
- [34] Xie S, Dearing J A, Boyle J F, et al. Association between magnetic properties and element concentrations of Liverpool street dust and its implications [J]. Journal of Applied Geophysics, 2001, **48**: 83-92.
- [35] Xie S, Dearing J A, Bloemendal J, et al. Association between the organic matter content and magnetic properties in street dust, Liverpool, UK [J]. Science of the Total Environment, 1999, **241**: 205-214.
- [36] 邓成龙,刘青松,潘永信,等. 中国黄土环境磁学 [J]. 第四纪研究, 2007, **23**(2): 193-209.
- [37] 王博,夏敦胜,余晔,等. 兰州市城区河道表层沉积物磁性特征研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(8): 1740-1748.