农业环境科学学报 2011,30(2):347-352
Journal of Agro-Environment Science

秦岭神安沟矿区沟道地表水和沉积物中重金属分布形态研究

薛喜成[1], 王 攀[1], 何 勇[2], 张 蕊[1], 毕吉嵩[1]

(1.西安科技大学地质与环境学院, 西安 710054; 2.陕西煤田地质监理事务所, 西安 710054)

摘 要:为了探讨重金属在矿山水体环境中的富集规律,以秦岭神安沟矿区沟道地表水、沉积物中的重金属为研究对象,测试了各类重金属含量,并利用 Tessier 五步连续萃取法分析了沉积物中重金属的 5 种形态,旨在为该矿区环境恢复治理提供参考。结果显示,未受采矿活动影响的对照区地表水与沉积物均未检出 Zn、Pb、Cd,对照区未受污染。受开采活动影响的上、中、下游地表水、沉积物受到 Pb、Cd 不同程度的污染,下游地表水 Pb、Cd 分别超标 5.3 倍、43.3 倍,不符合农田灌溉用水水质要求;上、中、下游沉积物中重金属污染负荷指数均达Ⅲ级, 沟道沉积物已受到严重污染。沉积物中重金属形态分布特征为:Zn、Cd 以有机结合态所占比例最高,Pb 以铁锰氧化物结合态所占比例最高,Zn、Pb 的生物有效性高。由此得出下游地表水不适于灌溉。由于矿方目前已终止尾矿库淋滤水向沟道排放,沉积物中各类重金属含量已趋于稳定,矿区神安沟地表水、沉积物重金属污染严重,亟需治理恢复。

关键词:神安沟;铅锌矿区;重金属;Tessier 连续萃取法;形态分析

中图分类号:X522 **文献标志码**:A **文章编号**:1672-2043(2011)02-0347-06

Distribution and Configuration of Heavy Metals in Surface Water Sediments: A Case Study of the Mining Area in Qinling,Shenangou, China

XUE Xi-cheng[1], WANG Pan[1], HE Yong[2], ZHANG Rui[1], BI Ji-song[1]

(1.College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2.Shaanxi Coal Geological Supervision Office, Xi'an 710054, China)

Abstract: To explore the enrichment of heavy metal in surface water sediments of mining area in Qinling, Shenangou, this article tested the content of each heavy metal, taking the surface water and sediments as the research objects. The configurations of heavy metals in surface water sediments were also analysed by using Tessier five-step sequential extraction methods. The result showed that there were no Zn, Pb, and Cd in surface water unaffected by the mining area and the contrast area was not polluted. However, it also showed that the upper, middle and lower reaches of water were relatively polluted by Pb and Cd which were 5.3 and 43.3 times above the allowed figures respectively. Therefore, it was not in accord with the standard for irrigation water. And the *PLI* of the water samples of sediments had reached Ⅲ grade and sediments were seriously polluted. The distribution of the heavy metals was as follows: the content of organic matter was the highest in Zn and Cd, the oxidation state of Fe-Mn was the highest in Pb, and bioavailability was the highest in Zn and Pb. Three conclusions could be drawn: (1)The downstream water was unfit for irrigation;(2)The content of the heavy metal sediments tended to stabilize because the waster water emission from the mine field had been stopped; and (3)The surface water and heavy metal sediments of the mining area had been polluted severely, and needed urgent treatment.

Keywords: Shenangou; lead-zinc mining area; heavy metals; tessier sequential extraction methods; configuration analysis

秦岭是我国南北重要的地理分界线,山区独特的成矿地质条件孕育了丰富的矿产资源, 区内 Pb、Zn、Au、Mo、Sb 等金属矿产资源丰富。由于矿产资源的高强度开发,采矿活动对山区地质环境的强烈扰动,弃渣、废石和尾矿肆意堆放,矿山泥石流灾害频发,特别是带来了以流域重金属成分扩散和污染为主的环境负效应问题[1-2]。尾矿和弃渣由于含有大量重金属元素, 其沉淀水和渗滤液可导致地表水重金属浓度

收稿日期:2010-08-16
基金项目:陕西省自然科学基金项目(SJ08-ZT08-3)
作者简介:薛喜成(1968—),男,博士,教授,主要从事矿山环境地质研究。E-mail:xuexc331@163.com

增加[3-5]。重金属在环境中的释放除了受总量控制外，还与其存在形态关系密切，而形态分析可评价其生物有效性[6-7]。为了研究秦岭神安沟铅锌矿区地表水与沉积物的重金属污染状况，通过系统采集地表水与沟道沉积物样品，采用Tessier五步连续萃取法对采集样品的各类重金属形态进行了测试分析，探讨重金属在矿山环境中富集和释放的规律，旨在为该矿区制订合理可行的环境恢复治理措施提供参考。

1 材料与方法

神安沟铅锌矿区位于陕西省凤县坪坎镇东部山区，地理坐标为东经106°52′，北纬33°49′，海拔1 500 m。矿区位于秦岭南麓，地形复杂，为山地褶皱带组成部分，山脉多呈近东西走向。本区属暖温带季风潮湿气候区，昼夜温差大。极端最高温37.3 ℃，极端最低温-16.5 ℃。年平均降雨量820.57 mm，雨量分配不均，夏、秋季多雨。当地多家铅锌矿山企业已开采20多年，部分坑口已停采关闭。采矿点集中分布在神安沟两侧，含有各类重金属的大量采矿弃渣堆积在沟道两侧及沟底，沟道上游还分布有一个铅锌尾矿库。前期尾矿库沉淀水直接排入沟道，目前已经采用回流措施，停止向沟道排放。受采矿弃渣淋溶和尾矿库前期沉淀废水排放影响，神安沟道流水及底泥具有较大的重金属污染隐患。

1.1 样品的采集与处理

通过矿山开采情况与环境污染现状调查，分别在沟道上游、中游和下游各确定1个采样区，采集沟道地表水与沉积物样品，并选择沟道上游的未开采区作为对照区(图1)。上游采样区分布着大量尾矿，中、下游沟道两侧有大量采矿点与采矿弃渣分布，采样区已受到矿山开采活动影响。在各采样区，分别按照地表水横断面与水流方向各取3份水样与沉积物样品，每个采样区采集水样与沉积物样各6份，共计水样与沉积物样品各24份。

采集的水样现场用硝酸酸化到pH小于2，密封后迅速带回实验室进行测试；沉积物样品经自然风干后，去除杂物并碾碎，用玛瑙研钵研磨至粒径小于0.149 mm(100目)，105 ℃恒温烘干24 h。测试所用试剂均为优级纯，实验用水为去离子水。每个采样区样品的测试结果均取所采集6份样品的平均值。

1.2 测试方法

地表水样品中的Zn、Pb、Cd依据GB 7475—1987测定；沉积物样品中的Zn依据GB/T 17138—1997测定，Pb、Cd依据GB/T 17140—1997测定，并采用Tessier五步连续萃取法对沉积物进行分步处理，分析样品中5种重金属的形态[8-9]。全部样品中重金属的含量采用TAS-986型石墨炉原子吸收分光光度计进行测定。每个样品设3组平行试验，每组样品均做空白对照，相对误差控制在5%以内。

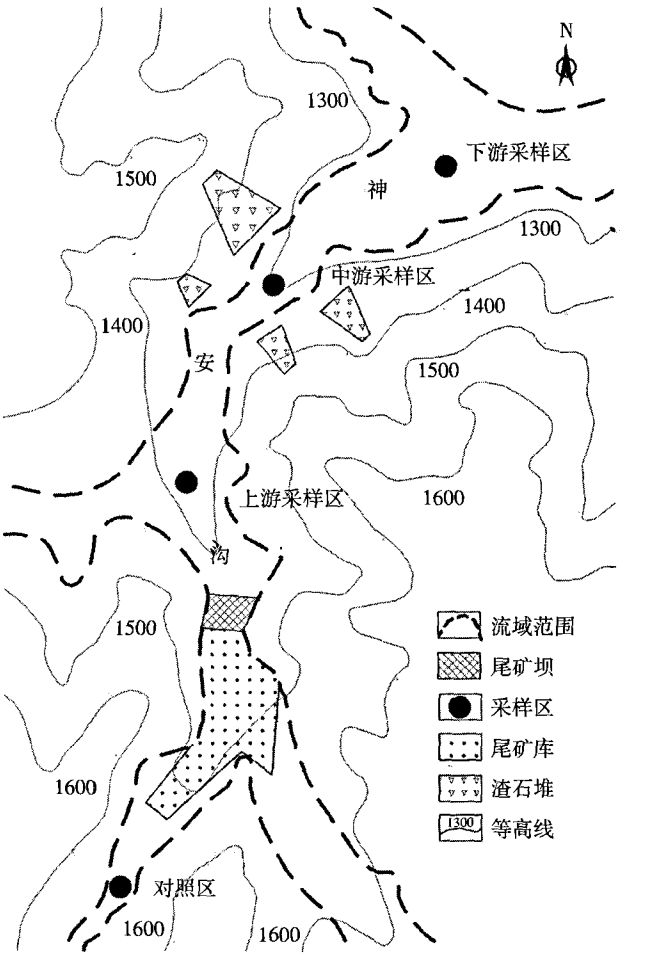


图1 采样区分布图

Figure 1 Distribution map of sampling area

1.3 地表水重金属评价标准与方法

地表水重金属评价标准采用GB 3838—2002《地表水环境质量标准值》(表1)。地表水中重金属评价方法采用密切值法[10]。此评价方法应用于多测点、多指标的环境质量评价，可以将各级评价标准视为样

表1 地表水环境质量标准(mg·L⁻¹)

Table 1 Environmental quality standards for surface water(mg·L⁻¹)

元素	Ⅰ(清洁)	Ⅱ(尚清洁)	Ⅲ(轻污染)	Ⅳ(中污染)	Ⅴ(重污染)
Zn	0.05	1.0	1.0	2.0	2.0
Pb	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1
Cd	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01

本连同各待评价的样本一起参与排序，从排序结果就能反映出各样本参照各标准的优劣情况，从而比较客观、准确、全面地反映出各待评价样本的质量状况。用密切值法进行地表水环境质量评价，可以较准确客观地反映该区域水环境质量以及各监测点的综合污染状况。

1.4 沉积物中重金属评价方法

沉积物中重金属评价标准采用全球页岩平均值(Pb，20 mg·kg^{-1}；Zn，95 mg·kg^{-1}；Cd，0.1 mg·kg^{-1})[11]。

沉积物中重金属评价方法采用污染负荷指数(PLI)[12]，其计算公式：

$$PLI=(CF_1\times CF_2\times CF_3\cdots CF_n)^{1/n}$$

当$PLI<1$时，污染等级0级，无污染；$1\leqslant PLI<2$时，污染等级Ⅰ级，中等污染；$2\leqslant PLI<3$时，污染等级Ⅱ，强污染；$PLI\geqslant 3$时，污染等级Ⅲ，极强污染。

最高污染系数(CF)的计算式$CF_i=C_i/C_{0i}$，式中C_i为元素i的实测含量；C_{0i}为元素i的评价标准。

2 结果与分析

2.1 地表水与沉积物pH的测定与分析

pH值是待测样品重要的基本性质，对于研究重金属的迁移转化至关重要。测试结果(表2)显示：神安沟沉积物pH值为7.06~7.28，略显碱性，基本反映了矿区岩土的偏碱性背景；沟道地表水pH值为5.12~6.82，偏酸性，且自上游到下游酸性有增加趋势。这是由于铅锌矿开采过程中酸性矿坑水及废石、尾矿淋滤水排放造成的。

表2 地表水与沉积物pH值

Table 2 pH value of surface water and sediments

地表水	pH	沉积物	pH
对照区	6.82	对照区	7.28
上游	6.50	上游	7.06
中游	6.05	中游	7.20
下游	5.12	下游	7.15

2.2 地表水重金属含量分析

对比神安沟地表水水样中Zn、Pb、Cd含量测定结果(图2)，可以得出以下结论：地表水中Zn的浓度变化情况是下游>上游>中游；Pb的浓度变化趋势是下游>中游>上游；Cd的浓度变化情况为下游>上游>中游；对照区地表水中未检出重金属Zn、Pb、Cd。

2.3 地表水重金属污染现状密切值评价

密切值法评价步骤为：建立初始矩阵R→建立无量纲矩阵r→求虚拟优点Q_G、劣点Q_B→计算待排序样本点与虚拟优点d_{i-G}、虚拟劣点d_{i-B}的距离→计算各样本的密切值Ei→实测样本点的分级与评价→密切值法评价。对神安沟铅锌矿区地表水水样进行密切值评价，评价过程如下：

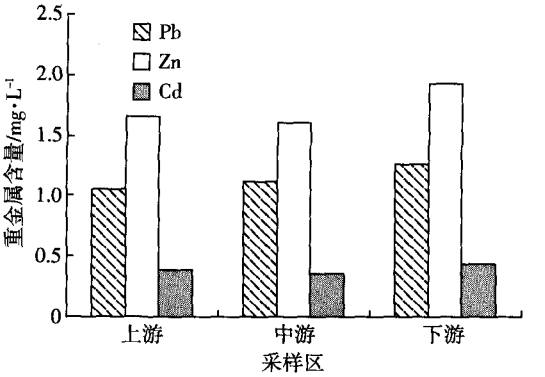


图2 地表水重金属含量对比

Figure 2 Content comparison of heavy metal in surface water

(1)将样品测定值与地表水环境质量标准值共同构成初始矩阵R，再对矩阵R进行归一化处理，得无量纲矩阵r。

$$R=\begin{array}{c|ccc} & \text{Zn} & \text{Pb} & \text{Cd} \\ \text{上游} & 1.661\,5 & 1.061\,5 & 0.338\,7 \\ \text{中游} & 1.604\,9 & 1.128\,0 & 0.361\,4 \\ \text{下游} & 1.939\,1 & 1.262\,7 & 0.443\,3 \\ \text{Ⅰ} & 0.05 & 0.01 & 0.001 \\ \text{Ⅱ} & 1.0 & 0.01 & 0.005 \\ \text{Ⅲ} & 1.0 & 0.05 & 0.005 \\ \text{Ⅳ} & 2.0 & 0.05 & 0.005 \\ \text{Ⅴ} & 2.0 & 1.0 & 0.01 \end{array}=(R_{ij})_{8*3}$$

$$r=\begin{array}{c|ccc} & \text{Zn} & \text{Pb} & \text{Cd} \\ \text{上游} & 0.380\,2 & 0.474\,8 & 0.509\,4 \\ \text{中游} & 0.367\,2 & 0.504\,5 & 0.543\,6 \\ \text{下游} & 0.443\,7 & 0.564\,8 & 0.666\,8 \\ \text{Ⅰ} & 0.011\,4 & 0.004\,5 & 0.007\,5 \\ \text{Ⅱ} & 0.228\,8 & 0.004\,5 & 0.007\,5 \\ \text{Ⅲ} & 0.228\,8 & 0.022\,4 & 0.007\,5 \\ \text{Ⅳ} & 0.457\,6 & 0.022\,4 & 0.007\,5 \\ \text{Ⅴ} & 0.457\,6 & 0.447\,3 & 0.015\,0 \end{array}=(r_{ij})_{8*3}$$

(2)从矩阵r得出虚拟优点、虚拟劣点：

Q_G=(0.011 4　0.004 5　0.007 5)

Q_B=(0.457 6　0.564 8　0.666 8)

(3)样本点与虚拟优点的距离：

d_{i-G}=0.780 4　0.8149　0.967 2　0.000 1　0.217 4　0.218 2　0.446 6　0.628 7

(4)样本点与虚拟劣点的距离:

d_{i-B}=0.197 1 0.164 3 0.013 9 0.973 5 0.895 0 0.883 9 0.853 7 0.662 3

(5)计算各点密切值 E_{i-B} 并排序(表 3)。

密切值计算结果表明,3 组样品中,污染等级均为Ⅴ级,整体污染严重。污染程度由重到轻为:下游>中游>上游。神安沟两侧采矿点密集,受开采活动影响尤甚,区内渣石占地面积庞大且堆放无序,渣石经地表水、雨水及人为排放的矿坑水的长期淋虑,释放了大量的重金属离子;在此期间又极易产生酸性废水,更加促进了重金属离子的释放;加之神安沟上游区堆积的大量尾矿砂前期沉淀水向沟道排放,导致大量金属元素进入周围环境及水体,最终导致了严重的重金属污染。总体而言,神安沟地表水中的重金属浓度由上游到下游具有明显增大之势,反映各种重金属元素在水环境中呈现出不断积累的过程。

2.4 沉积物中重金属总量分析

神安沟沟道沉积物中的 Zn、Pb、Cd 测试结果进行质量比对比(图 3),可以得出以下结论:沉积物中 Zn、Pb、Cd 的浓度均维持相对稳定,总体呈现上游 Zn 含量较高,下游 Pb、Cd 含量较高;对照区沉积物中未检出重金属 Zn、Pb、Cd。

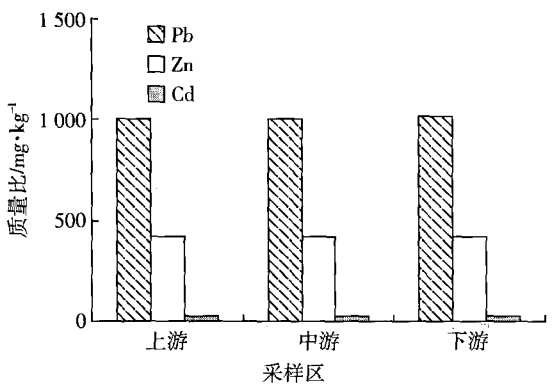


图 3 神安沟沉积物中重金属质量比对比

Figure 3 Comparison of mass ratio of heavy metal of sediments in Shen'an gully

2.5 沉积物中重金属污染负荷指数法评价

从污染负荷指数来看:下游最大,中游次之,上游最小,污染等级均达到Ⅲ级,水系沉积物已受到严重污染(表 4)。上游主要受尾矿渣释放的重金属影响,中游主要受大量采矿弃渣的影响,随着地表水流动,重金属元素随之迁移,下游综合污染程度严重。

表 4 重金属污染指数分级表

Table 4 Hierarchical index's table of pollution of heavy metal

采样区	重金属污染指数 CF_i			*PLI* 指数	污染等级	污染程度
	Zn	Pb	Cd			
上游	4.46	50.38	216	36.48	Ⅲ	极强污染
中游	4.45	50.38	220	36.67	Ⅲ	极强污染
下游	4.45	50.58	228	37.16	Ⅲ	极强污染

2.6 沉积物中重金属形态测试分析

由于目前普遍采用的沉积物重金属总量这一单一指标很难反映重金属的毒性、生物可利用性和迁移性,而各种重金属在沉积物中存在的形态能够有效地评价其化学行为[13]。为此,通过系统采集神安沟沉积物样品,采用 Tessier 五步连续萃取法对样品 Pb、Zn、Cd 各形态(可交换态 S1、碳酸盐结合态 S2、铁锰氧化物结合态 S3、有机结合态 S4、残渣态 S5)含量进行了测试分析。

沉积物连续萃取测试结果显示,Zn 不同形态含量分布为 S4>S3>S2>S1>S5 (图 4),Pb 不同形态含量分布为 S3>S4>S2>S1>S5 (图 5),Cd 不同形态含量分布为 S4>S1>S5>S3>S2(图 6)。沉积物中不同形态重金属的具体分布规律归纳如下。

可交换态(S1):可交换态重金属对于水环境条件的变化最为敏感,水迁移性和有效性强,是最易被生物吸收的重金属形态。沉积物中可交换态 Zn 的比例为 4.93%~5.01%,Pb 的比例为 6.68%~7.47%,Cd 的比例为 15.78%~17.39%。

碳酸盐结合态(S2):碳酸盐结合态指的是金属元素与碳酸盐形成共沉淀的部分,其对水环境的 pH 值变化最为敏感,也容易重新释放进入水相。沟道沉积物中碳酸盐结合态 Zn 的比例为 22.95%~23.06%,Pb

表 3 各样本点 E_{i-B} 值及排序

Table 3 The E_{i-B} value and sorting of each sample point

排序	1	2	3	4	5	6	7	8
样本	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	上游	中游	下游
E_{i-B}	70.036	64.162 9	63.364 3	60.955 5	46.997 5	13.373 0	10.977 6	0
评价						Ⅴ	Ⅴ	Ⅴ
结论	清洁	尚清洁	轻污染	中污染	重污染	重污染	重污染	重污染

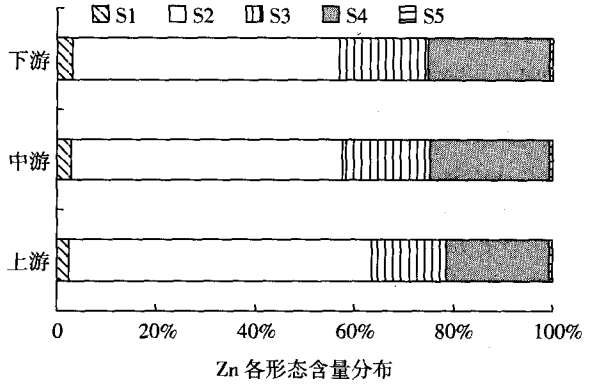


图 4 沉积物中 Zn 各形态含量对比

Figure 4 Content comparison among each form of Zn in sediments

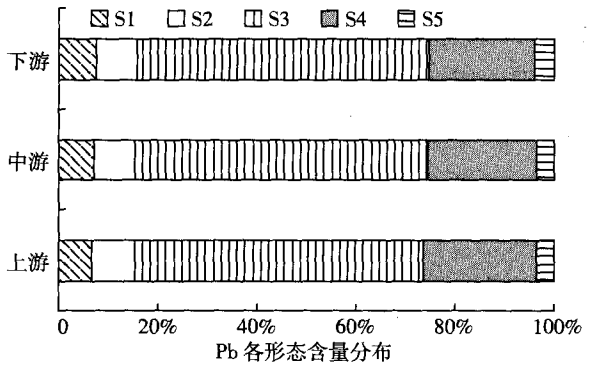


图 5 沉积物中 Pb 各形态含量对比

Figure 5 Content comparison among each form of Pb in sediments

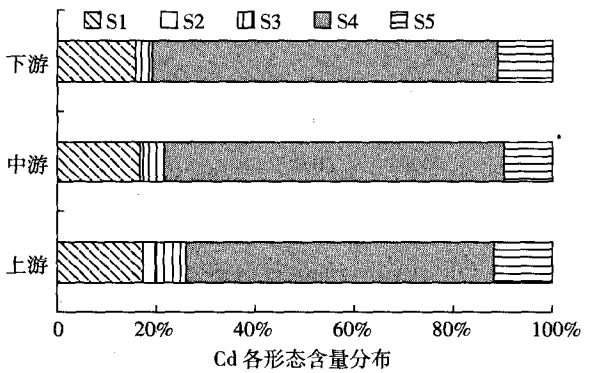


图 6 沉积物中 Cd 各形态含量对比

Figure 6 Content comparison among each form of Cd in sediments

的比例为 8.24%~8.67%，Cd 的比例为 0~2.48%。

铁锰氧化物结合态(S3)：铁锰氧化物结合态重金属在还原和酸性条件下能够被活化，这是测定某一地区污染范围的一个重要判据。沉积物中铁锰氧化物结合态 Zn 的比例为 29.81%~29.84%，Pb 的比例为 58.21%~59.16%，Cd 的比例为 3.47%~6.22%。

有机结合态(S4)：有机结合态是指水体中重金属以不同形式进入或吸附在有机物颗粒上，同有机物发生螯合或生成硫化物。有机结合态重金属相对较为稳定，不易被生物所吸收。沉积物中有机结合态 Zn 的比例为 40.87%~41.08%，Pb 的比例为 21.35%~22.93%，Cd 的比例为 62.10%~69.72%。

残渣态(S5)：残渣态存在于固体颗粒物的矿物晶格中，在 5 种形态中属于最稳定成分且对生物效应最低。这种形态的重金属所占比例越高，其对应金属元素产生的生物效应越小，对环境产生的污染危害也越小。沉积物中残渣态 Zn 的比例为 1.16%~1.25%，Pb 的比例为 3.50%~3.91%，Cd 的比例为 9.58%~11.80%。

3 讨论

神安沟地表水已受严重污染，这一测试结果与神安沟两侧采矿弃渣及尾矿砂中重金属元素的持续释放关系密切。区内采矿弃渣经地表水、雨水及人为排放的矿坑水的长期淋虑，释放了大量的重金属离子，期间又极易产生酸性废水，更加促进了重金属离子的释放，加之神安沟上游区堆积的大量尾矿砂经淋滤风化等作用，前期产生的沉淀水直接排放到沟道中，以致大量重金属元素进入周围环境及水体中，最终导致了严重的重金属污染。总体而言，神安沟地表水中的重金属浓度由上游到下游具有明显增大之势，反映各种重金属元素在水环境中呈现出不断积累的过程。沟道下游有耕地，因此依据 GB 5084—2005《农田灌溉水质标准》(Zn，2 mg·L^{-1}；Pb，0.2 mg·L^{-1}；Cd，0.01mg·L^{-1})对地表水中重金属进行评价。结果表明，下游 Zn 未超标，Pb、Cd 分别超标 5.3 倍、43.3 倍，已不能达到农田灌溉用水水质要求。

神安沟沟道沉积物中重金属浓度并未因水的流动而造成下游浓度明显增加，上、中、下游各采样区中沉积物中重金属浓度保持相对稳定，由于上游尾矿库沉淀水近年来采用了回流措施，停止向沟道内排放，有效避免了高浓度重金属向环境中的释放，使得沟道沉积物中的重金属浓度已趋于稳定。但是地表水中 Pb、Cd 浓度仍然超标，沉积物富集的重金属对环境仍然存在较大影响。相对地表水测试结果而言，沟道沉积物中重金属浓度更高，表明沉积物中重金属已经历了一个长期累积的过程。地表水中的重金属可以通过吸附、沉淀、交换和结合等多种复杂的过程进入沉积物之中。

神安沟沉积物中 Zn、Pb、Cd 的可交换态 (S1)所占比例均较少，Zn 主要趋向于有机结合态(S4)、铁锰氧化物结合态 (S3)；Pb 主要形成铁锰氧化物结合态

(S3)和有机结合态(S4);Cd多以有机结合态(S4)存在。Zn、Cd以有机结合态(S4)为主要成分,Pb以铁锰氧化物结合态(S3)为主要成分。由于S1+S2+S3之和可以表示重金属对生物的有效性[14-15]依据,那么Zn三态之和占57.70%~57.88%,平均值57.80%;Pb三态之和占73.55%~74.74%,平均值74.25%;Cd三态之和占19.24%~26.09%,平均值22.30%。显然,沟道沉积物中Zn、Pb的生物有效性较Cd更高。

4 结论

神安沟下游地表水中的重金属浓度高于上游,下游Pb、Zn、Cd浓度分别达到1.262 7、1.939 1、0.443 3 mg·L^{-1},Zn接近标准,Pb、Cd分别超标5.3倍、43.3倍。沟道流水未达到农田灌溉用水水质要求,不能用于下游耕地灌溉。

神安沟矿区沟道沉积物受前期尾矿库排水及采矿弃渣淋滤水长期沉淀累积的影响,沉积物中的Pb、Zn、Cd浓度分别平均达到1 008.8、422.9、22.1 mg·kg^{-1},属于严重污染等级。目前各类重金属的含量已趋于稳定,尾矿库停止排水可以有效减弱重金属对环境造成的威胁。

沉积物Tessier五步连续萃取法测试结果显示:在重金属分布的五种形态中,Zn、Cd以有机结合态所占比例最高,Pb以铁锰氧化物结合态所占比例最高。Zn、Pb的生物有效性高。

神安沟矿区沟道地表水、沉积物中重金属污染严重,亟需进行治理与恢复。

参考文献:

[1] 侯恩科,薛喜成,刘国民,等. 凤县矿山地质环境问题与保护对策[J]. 西北地质,2003,36(10):26-30.
HOU E K, XUE X C. Problems and protection countermeasures of mines geologic environment in Phoenix county[J]. *Northwestern Geology*, 2003, 36(10):26-30.

[2] 吴 超,廖国礼. 有色金属矿山重金属污染评价研究[J]. 采矿技术,2006,6(3):360-363.
WU C, LIAO G L. Evaluation and study of heavy metals pollution of non-ferrous metals mine[J]. *Mining Technology*, 2006, 6(3):360-363.

[3] Jin-Yong Lee, Jung-Chan Choi, Kang-Kun Lee. Variations in heavy metal contamination of stream water and groundwater affected by an abandoned lead-zinc mine in Korea[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2005, 27:237-257.

[4] Wong J W C, Ip C M, Wong M H. Acid-forming capacity of lead-zinc mine tailings and its implications for mine rehabilitation [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 1998, 20(3):149-155.

[5] Cappuyns V, Swennen R, Vandamme A, et al. Environmental impact of the former Pb-Zn mining and smelting in East Belgium [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 88:6-9.

[6] 曾清如,杨仁斌,周细红,等. 铅锌矿尾矿污染区重金属的形态分布特征[J]. 湖南农业大学学报,1995,21(2):111-115.
ZENG Q R, YANG R B, ZHOU X H, et al. Characteristics of their fractionation in the area polluted by the heavy metals of lead-zinc ore tailing particulates[J]. *Journal of Hunan Agricultural University*, 1995, 21(2):111-115.

[7] Margui E, Queralt I, Carvalho M L, et al. Assessment of metal availability to vegetation (Betula pendula) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145:179-184.

[8] Pagnanellia F, Moscardinia E, Giuliano V, et al. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: Pollution detection and affinity series[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 132:189-201.

[9] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51:844-851.

[10] 孙世群,汤金来,鲍锦磊. 南淝河水环境质量的改进密切值法综合评价[J]. 合肥工业大学学报,2007,30(2):188-189.
SUN Shi-qun, TANG Jin-lai, BAO Jin-lei. Comprehensive assessment of the water quality of the South Feihe River using the modified intimate data method [J]. *Journal of Hefei University of Technology*, 2007, 30(2):188-189.

[11] Forster U, Wittmann G T W. Metal pollution in the aquatic environment [M]. Second Revised Edition, New York:Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1981.

[12] 徐争启,倪师军,张成江,等. 应用污染负荷指数法评价攀枝花地区金沙江水系沉积物中的重金属[J]. 四川环境,2004,23(3):64-67.
XU Zheng-qi, NI Shi-jun, ZHANG Cheng-jiang, et al. Assessment on heavy metals in the sediments of Jinsha River in Panzhihua Area by pollution load index[J]. *Sichuan Environment*, 2004, 23(3):64-67.

[13] Rauret G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment[J]. *Talanta*, 1998, 46:449-455.

[14] 胡霞林,刘景富,卢士燕,等. 环境污染物的自由溶解态浓度与生物有效性[J]. 化学进展,2009,21(2/3):514-523.
HU Xia-lin, LIU Jing-fu, LU Shi-yan, et al. Freely dissolved concentration and bioavailability of environmental pollutants[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3):514-523.

[15] 穆晓慧,李世清,党蕊娟. 黄土高原不同土壤中Cd形态分级及其生物有效性研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2008,36(4):135-142.
MU Xiao-hui, LI Shi-qing, DANG Rui-juan. Study of soil Cd fractionation and its bioavailability on the Loess Plateau[J]. *Journal of Northwest A&F University (Nat. Sci. Ed.)*, 2008, 36(4):135-142.