

doi: 10.12029/gc20210413

徐宏林, 李梦茹, 姜华, 杨清富, 赵计伟, 胡绍祥, 周小娟. 2021. 丹江口水库土壤-底积物镉生态地球化学风险评价[J]. 中国地质, 48(4): 1166-1176.

Xu Honglin, Li Mengru, Jiang Hua, Yang Qingfu, Zhao Jiwei, Hu Shaoxiang, Zhou Xiaojuan. 2021. Ecological geochemical risk assessment of cadmium in soil-sediment of Danjiangkou Reservoir[J]. *Geology in China*, 48(4): 1166-1176(in Chinese with English abstract).

丹江口水库土壤-底积物镉生态地球化学风险评价

徐宏林¹, 李梦茹¹, 姜华¹, 杨清富², 赵计伟³, 胡绍祥², 周小娟²

(1. 中国地质调查局武汉地质调查中心(中南地质科技创新中心), 湖北 武汉 430205 ;
2. 湖北省地质调查院, 湖北 武汉 430034; 3. 北京矿产地质研究院有限责任公司, 北京 100012)

摘要:湖北省十堰—丹江口地区多目标地球化学调查由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所 2013—2015 年组织实施, 旨在查明测区元素地球化学分布和分配特征, 开展国土资源环境评价与基础地质研究, 为国家及地方经济社会可持续发展提供基础资料。调查发现了丹江口水库底积物及沿江土壤镉富集现象。为保护丹江口水源地及南水北调水质安全, 系统研究了丹江口库区不同生态区土壤、底积物中镉含量特点, 计算了镉含量背景值和富集因子, 为水库镉污染防治和生态修复提供了依据。镉生态地球化学风险评价显示, 调查的样点中, 100% 消落区土壤、100% 汉江底积物, 99.45% 深层土壤和 92.41% 的表层土壤属于农用地镉污染风险低土壤。水库底积物样点中低、中、高潜在生态风险比例分别占 15.52%、20.69%、63.79%。分析了土壤和底积物中镉含量与 pH 值、C_{org}、常量元素含量的关系; 建议通过切断上游污染源, 防止水土流失, 防治土壤酸化, 开展生态修复等措施来防治库区底积物的镉污染、降低其生态风险。

关键词: 镉; 土壤; 底积物; 生态地球化学风险; 地质调查工程; 南水北调水源地; 丹江口水库; 湖北
中图分类号: X142; P595 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2021)04-1166-11

Ecological geochemical risk assessment of cadmium in soil-sediment of Danjiangkou Reservoir

XU Honglin¹, LI Mengru¹, JIANG Hua¹, YANG Qingfu²,
ZHAO Jiwei³, HU Shaoxiang², ZHOU Xiaojuan²

(1. Wuhan Center, China Geological Survey(Central South China Innovation Center for Geosciences), Wuhan 430205, Hubei China; 2.Hubei Geological Survey, Wuhan 430034, Hubei China; 3.Beijing Institute of Geology For Mineral Resource, Beijing 100012, China)

Abstract: The multi-objective geochemical survey in Shiyan-Danjiangkou area of Hubei Province was organized by the Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences during 2013—2015. It aimed to determine the geochemical distribution characteristics of elements in the survey area, conduct land resource environmental assessment and basic geological research, and provide basic data for the sustainable development of national and local economic and social sciences.

收稿日期: 2020-06-09; 改回日期: 2020-10-24

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20190315、DD20190823、121201130012000)资助。

作者简介: 徐宏林, 男, 1975 年生, 硕士, 高级工程师, 从事土壤地球化学与生态地质调查与研究; E-mail: xhlingeo@qq.com。

The investigation revealed the accumulation of cadmium in the bottom sediments of Danjiangkou Reservoir and soil along the Hanjiang River. In order to protect the water source area of Danjiangkou and the water quality and safety of the South - to - North Water Transfer Project, the characteristics of cadmium content in soil and bottom sediments in different ecological areas of Danjiangkou reservoir area were systematically studied, and the background value and enrichment coefficient of cadmium content were calculated, which provided information for reservoir cadmium pollution prevention and ecological restoration. The eco - geochemical risk assessment of cadmium show that 100% of the water - fluctuating zone soil, 100% Hanjiang bottom sediment, 99.45% deep soil and 92.14% top soil belong to the agricultural land with low risk of cadmium pollution. The proportions of low, medium, and high - potential ecological risks in reservoir sediment samples account for 15.52%, 20.69%, and 63.79%, respectively. Based on the analysis of the relationship between the content of cadmium in soil and bottom product and the content of pH, Corg, and major elements, it is recommended to cut off upstream pollution sources, prevent soil erosion, prevent soil acidification, and carry out ecological restoration measures to prevent cadmium pollution of bottom sediments in the reservoir area and reduce its ecological risks.

Key words: Cadmium; soil; bottom sediment; ecological geochemical risk; water source of South-to-North water diversion; Danjiangkou Reservoir; Hubei

About the first author: XU Honglin, male, born in 1975, master, senior engineer, engaged in surveying and researching of soil geochemistry and ecological geology; E-mail: xhlingeo@qq.com.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey (No.DD20190315, No.DD20190823, No.121201130012000).

1 引言

2013—2015年开展的湖北省十堰—丹江口地区多目标地球化学调查获取了十堰—丹江口地区表、深层土壤中54项元素(氧化物和指标)的基础数据及成果资料,填补了该地区1:25万多目标区域地球化学调查工作的空白,系统采集了丹江口库区深水底积物样品,获取了54项指标的测试数据。调查发现水库底积物及沿江土壤镉富集现象。镉是毒性最强、危害最大的重金属之一,世界卫生组织将镉列为重点研究的食品污染物;2014年发布的全国土壤污染状况调查公报中提到镉污染点位超标率达到7.0%,是其他重金属污染物的好几倍。目前,中国对重点流域镉异常(闫百兴等,1996;成杭新等,2005;唐将等,2005)、镉污染(盛维康等,2019)、镉来源(马振东等,2005;成杭新等,2008;张德存等,2017)、富镉土壤修复(廖启林等,2008)的研究越来越重视,但针对丹江口水库镉的研究文献并不多。丹江口库区淹没区农田土壤(王剑等,2015)、迁建区土壤(张雷等,2013)、河流及库湾底积物(雷沛等,2013)、表层沉积物(李冰等,2018)重金属研究结果一致表明,不同重金属元素中镉污染最明显。丹江口水库是举世瞩目的南水北调中线工程的核心水源区,库区土壤、底积物等环境介质中的镉分布及其演变直接影响水库水资源安全及

其生态环境质量,系统地研究丹江口库区不同生态区镉含量很有必要。全面监控中国土地上有害物质的累积情况意义重大(严光生等,2001),利用多目标地球化学调查数据开展丹江口水库不同生态区镉含量特征研究和生态地球化学风险评价,可为生态地质调查及生态文明建设提供有利的支撑,为丹江口水源地环境保护、生态修复和南水北调水质安全保障提供依据。

2 研究区概况

本次研究区域为丹江口水库湖北省境内部分,主要包括十堰市郧阳区、张湾区、茅箭区的部分区域和丹江口市的大部分区域,北至郧阳区安阳镇,南至丹江口市浪河镇,西至张湾区茅坪镇,东至丹江口市市区,为丹江口水库大坝以上的汇水区域(汉江底积物为坝下采样),面积为2912 km²。

研究区属亚热带季风气候。汉江为长江最大支流,纳上游诸水注入丹江口水库,为国家南水北调中线工程水源地。地层从前震旦系到第四系均有出露(图1),以中元古代变质岩系武当山(岩)群分布最广,其次为白垩系,全新世沉积物主要为由冲积相和湖积相的砾石、砂砾、粉砂、淤泥、黏土层组成松散沉(堆)积物(湖北省区域地质志,1990)。主要土壤类型为黄棕壤,其次为黄棕壤性土,其他土壤类型还有灰紫色土、棕色石灰土、暗黄棕壤、潴育型水稻土等。

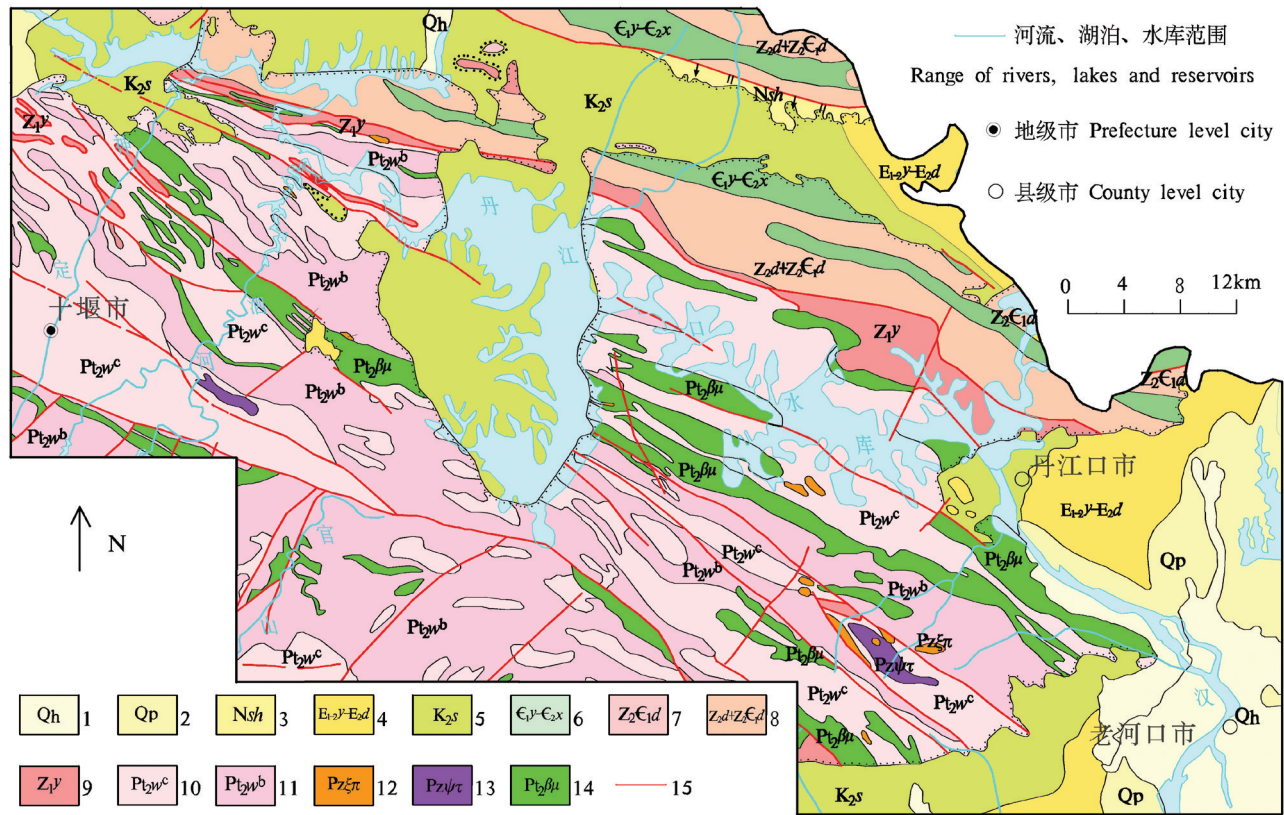


图1 研究区地质简图

1—第四系全新统;2—第四系更新统;3—新近系沙坪组;4—古近系玉皇顶组、大仓房组并层;5—白垩系寺沟组;6—寒武系杨家堡组、庄子沟组、冯家凹组、习家店组并层;7—震旦系灯影组;8—震旦系陡山沱组、灯影组并层;9—震旦系耀岭河组;10—中元古界武当山群、变火山碎屑—沉积岩组;11—中元古界武当山群变火山岩组;12—古生代正长斑岩;13—古生代辉岩、辉石玢岩;14—中元古代辉长辉绿岩;15—断裂

Fig.1 Simplified geological map of the study area

1—Holocene;2—Pleistocene;3—The Shaping Formation in Neogene;4—the Yuhuangding Formation and the Dacangfang Formation in Paleogene;5—The Sigou Formation in cretaceous ;6—The Yangjiapao Formation and the zhuangzigou Formation and the fengjiaao Formation and the xijiadian Formation in cambrian;7—The Dengying Formation in Sinian;8—The Doushantuo Formation and the Dengying Formation in Sinian;9—The Yaolinghe Formation in Sinian;10—The Wudangshan Group and the Metavolcaniclastic—sedimentary rock group in mesoproterozoic;11—The metavolcanic rocks of the Wudangshan Group in mesoproterozoic;12—The syenite porphyry in Paleozoic;13—The pyroxenite and the pyroxene porphyrite in Paleozoic;14—The gabbro—diabase in mesoproterozoic;15—Faults

3 样品采集与分析测试

3.1 样品采集与加工

样品按格网分别采自包括丹江口水库汇水区域内的表层土壤、深层土壤、消落区土壤、水库底积物和坝下的汉江底积物。表层土壤、深层土壤、消落区土壤样品采集鲜重 1 kg, 水库底积物、汉江底积物采集鲜重 3 kg; 样品采集时按多点组合, 并注意样品的代表性; 样品在自然条件下风干后, 全部过 20 目尼龙筛。表层土壤采样密度为 1 个样/km², 采样深度为 0~20 cm, 每 4 km² 组合一个分析样, 共获得组合样 619 件; 深层土壤采样密度为 1 个样/4km², 采

样深度为 1.5~1.8 m, 每 16 km² 组合一个分析样, 共获得组合样 182 件; 消落区土壤采样密度为 1 个样/km², 采样深度为 0~20 cm, 每 4 km² 组合一个分析样, 共获得组合样 63 件, 水库消落区又称涨落带或涨落区, 是水库季节性水位涨落而使周边被淹没土地周期性地出露于水面的一段特殊区域, 本次采样时间为平水期, 采样位置为水岸交接处。水库底积物采样密度为 1 个样/1~4 km², 采用抓斗式底泥采样器采集表层底积物, 采样深度为 0~20 cm, 遇到水底不平或底积物浅薄难采时, 则在样点所在方里网格 (2 km×2 km) 内适当移动采样船反复采集, 直到采集到足够重量的底泥样品, 共获得样品 58 件, 单样

测试分析;汉江底积物采样密度为1个样/ km^2 ,采样深度为0~20 cm,每4 km^2 组合一个分析样,共获得组合样10件。

3.2 分析测试

样品测试由湖北省地质实验测试中心完成。样品分析测试指标为: Cd、pH 值、Corg、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 共10项。各项元素和指标测试依据DZ/T 0258—2014《多目标区域地球化学调查规范(1:25万)》、DD2005—03《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》等相关规定执行。样品Cd测试采用电感耦合等离子体质谱法, CaO 、 MgO 、 N_2O 等指标采用电感全谱耦合等离子体发射光谱法, SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 等指标采用X射线荧光光谱法, pH值采用无二氧化碳水浸取, 离子电极法; Corg采用氧化还原法。

4 各生态区地球化学特征

4.1 理化性质及氧化物组成特征

理化性质和氧化物组成特征是土壤和底积物的重要特征, 重金属元素的含量和来源与其密切相

关(马振东等, 2005; 盛维康等, 2019)。丹江口水库土壤和底积物的pH值变化于4.45~8.68, pH值平均值从小到大顺序: 表层土壤为6.23, 深层土壤为6.88, 消落区土壤为7.36, 水库底积物为7.42, 汉江底积物为8.14; 显示表层土壤为弱酸性, 深层土壤、消落区土壤、水库底积物为中性, 汉江底积物为弱碱性; 与深层土壤相比, 表层土壤具有酸化的趋势。水库Corg含量为0.01%~3.34%, 其中水库底积物变异系数最小, 为0.25, 含量平均值为1.14%; 汉江底积物变异系数最大, 为0.82, 含量平均值为0.54%; 其他区域样品中变异系数都属于高度变异, 表明在水库底积物中Corg分布较为均匀。表层土壤、深层土壤和消落区土壤主量元素 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 的变异系数均小于0.35, 根据 Wilding (1985)对变异系数的分类, 变异程度不高, 表明它们在土壤的含量相对稳定, 受空间影响较小; MgO 、 CaO 、 Na_2O 的变异系数均大于0.35, 为高度变异, 表明它们在土壤中的含量变化较大, 受空间影响较大。变异系数分析显示水库底积物 Na_2O 受空间影响大, SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 K_2O 受空间影

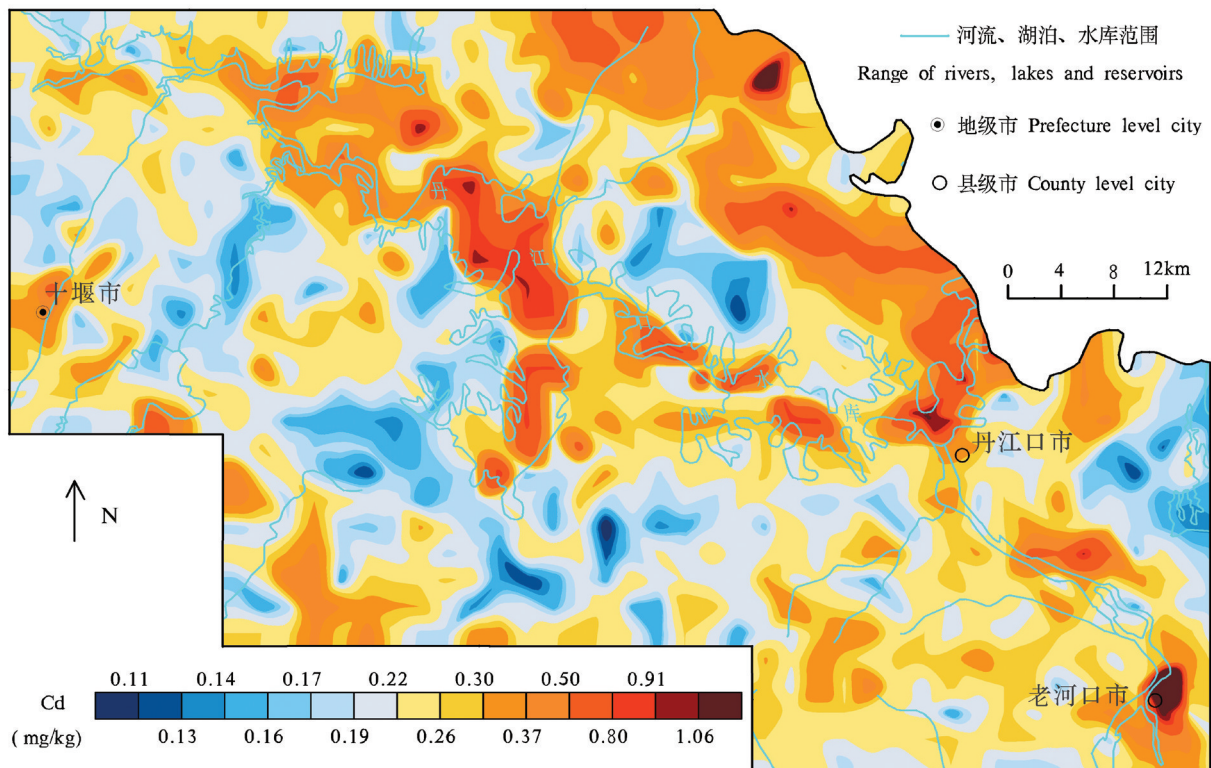


图2 表层土壤及底积物镉地球化学图

Fig.2 Cadmium geochemical map of surface soil and sediments

响小。汉江底积物 Fe_2O_3 受空间影响大, SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 受空间影响较小。

与上地壳元素丰度(Taylor et al.,1985)相比,水库底积物中明显亏损 SiO_2 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O , 而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 相对富集;与全国水系沉积物(史长义等,2016)相比,水库底积物明显亏损 SiO_2 、 Na_2O , 而 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 K_2O 相对富集;与江汉流域表层土壤背景值(张德存等,2015)相比,表层土壤、深层土壤、消落区土壤中明显亏损 SiO_2 、 Corg , 而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 相对富集。

4.2 镉元素含量特征

丹江口水库各生态区镉含量总体范围为 0.05~1.69 mg/kg, 表层土壤及底积物镉地球化学图见图 2, 水库底积物、研究区东北部区域土壤呈现为 Cd 富集。水库底积物平均值最高, 为 0.70 mg/kg; 深层土壤平均值最低, 为 0.16 mg/kg; 其他生态区的平均值分别是: 消落区土壤为 0.29 mg/kg, 表层土壤为 0.26 mg/kg, 汉江底积物为 0.25 mg/kg。

土壤中镉含量与土壤母质、土壤类型密切相关, 笔者统计了不同土壤母质成因、不同土壤类型的表、深层土壤镉含量平均值(表 1)。可见研究区成土母质为泥质条带灰岩风化物的表、深层土壤镉最高, 分别为 0.51 mg/kg 和 0.25 mg/kg, 该母质分布于寒武系, 与研究区东北部的 Cd 富集区比较一致。

不同土壤类型以棕色石灰土中镉含量最高, 表、深层土壤镉含量分别为 0.39 mg/kg 和 0.23 mg/kg, 主要分布于研究区东北部的 Cd 富集区。

镉含量的背景值对镉污染评价和预测等方面具有重要意义。环境地球化学中的背景通常是指在未受污染影响的情况下, 环境要素中化学元素的含量; 反映了环境要素在自然界存在和发展过程中, 本身原有的化学组成特征(成杭新等, 2014)。通过对各组数据分布形式(正态或对数正态)的检验显示, 表层土壤、深层土壤、消落区土壤镉含量呈正偏分布, 表明部分样点土壤在自然作用过程中也受到了人为活动的影响, 使镉含量积累增加; 水库底积物镉含量呈负偏分布, 可能是不同样点库底底积物与库底松软土壤相互作用的强度不同所致; 汉江底积物样品量较少, 镉含量呈非正态分布。本次背景值的计算统一按照算术平均值加减 3 倍标准偏差进行剔除, 经反复剔除后服从正态分布时, 用算术平均值代表土壤(底积物)背景值; 对既不服从正态也不服从对数正态分布采用中位值和绝对中位值差的稳健统计方法来估算(成杭新等, 2014)。丹江口水库 Cd 地球化学参数见表 2。

各类环境介质中镉含量的背景值(单位: mg/kg) 从大到小依次是: 水库底积物为 0.83, 消落区土壤为 0.29, 汉江底积物为 0.26, 表层土壤为 0.23, 深

表 1 不同成土母质、土壤类型的表、深层土壤镉平均含量对比 (mg/kg)

Table 1 Comparison of the average content of cadmium in the superficial and deep soils of different soil parent materials and soil types (mg/kg)

成土母质类型	表层土壤	深层土壤	土壤类型	表层土壤	深层土壤
泥质条带灰岩风化物	0.51(n=29)	0.25(n=5)	棕色石灰土	0.39(n=72)	0.23(n=20)
泥灰岩与砾岩互层风化物	0.42(n=6)	0.23(n=1)	暗黄棕壤	0.35(n=19)	0.13(n=7)
含炭质或锰磷硅质白云岩、灰岩风化物	0.35(n=58)	0.21(n=20)	灰紫色土	0.28(n=126)	0.18(n=37)
砂岩、粉砂砾岩夹砂质灰岩风化物	0.25(n=116)	0.18(n=36)	潜育型水稻田	0.26(n=3)	0.15(n=2)
变质基性火山岩、陆源碎屑岩风化物	0.25(n=19)	0.15(n=8)	黄棕壤	0.22(n=200)	0.14(n=62)
第四系黏土母质	0.23(n=4)	0.15(n=1)	黄棕壤性土	0.22(n=198)	0.14(n=54)
长石石英岩、变凝灰岩风化物	0.22(n=375)	0.14(n=111)			

注: n 为样品数。

表 2 丹江口水库 Cd 地球化学参数

Table 2 Cd geochemical parameters of Danjiangkou Reservoir

项目	样品数	平均值	中值	最小值	最大值	标准偏差	变异系数	数据类型	背景值
深层土壤	182	0.16	0.14	0.05	0.43	0.06	0.37	正态	0.15
表层土壤	619	0.26	0.22	0.08	1.69	0.14	0.53	正态	0.23
消落区土壤	63	0.29	0.27	0.15	0.58	0.08	0.28	正态	0.29
水库底积物	58	0.70	0.83	0.19	1.10	0.25	0.36	其他	0.83
汉江底积物	10	0.25	0.26	0.15	0.34	0.07	0.29	其他	0.26

层土壤为0.15。表层土壤镉含量背景值高于深层土壤,表层土壤镉存在富集;相对于表、深层土壤,水库底积物镉含量有明显富集。水库底积物背景值0.83 mg/kg,高于赵丽等(2016)研究的背景值0.70 mg/kg,低于雷沛等(2013)研究的平均值1.16 mg/kg;表层土壤、汉江底积物土壤镉元素背景值与江汉平原表层土壤镉含量背景值0.24 mg/kg(张德存等,2015)基本一致。

5 讨论

5.1 镉富集因子比较

在环境地球化学中,富集因子 EF (Zoller et al., 1974)是用以定量评价污染程度和污染来源的重要指标,常采用Al、Fe、Zr等元素作为参考元素进行计算。本文选取Al作为参考元素,计算公式为:

$$EF = \frac{(C_i/C_{Al})_{\text{sample}}}{(C_i/C_{Al})_{\text{standard}}}$$

式中: C_i 代表重金属元素*i*的含量,sample和standard分别代表样品和参比值,本文采用丹江口水库深层土壤背景值作为参比值。深层土壤背景值又称土壤基准值,代表自然背景(奚小环,2006)。Sutherland et al. (2000)根据富集因子的大小,将元素的污染程度分成5个级别: $EF < 2$ 代表无及轻微污染,2~5代表中度污染,5~20代表重度污染,20~40代表严重污染,>40代表极重污染。

富集因子计算结果(表3)表明研究区土壤和底积物中镉富集因子均小于20,且镉富集因子平均值都小于5。研究区土壤和底积物的镉富集因子平均值从大到小的顺序为:水库底积物>汉江底积物>水库消落区土壤>表层土壤>深层土壤。由表3和图3可见深层土壤镉富集因子中位线低于1为无污染,表层土壤、消落区土壤镉富集因子中位线都低于2,属于无污染或轻微污染程度,水库底积物和汉江底积物镉富集因子中位线在2~5,属于中度污染,

需要加强监控。消落区土壤镉含量平均值明显高于表层土壤,可能与长期与水接触吸附水中的镉有关。

5.2 生态风险评价

将本次各样点镉含量与GB15618-2018土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)(生态环境部国家市场监督管理总局,2018)中的镉风险值(不同土地利用分类取从严标准)与管控值直接对比,结果统计见表4。

结果表明,所有类型的土壤和底积物中镉含量均没有高于土壤风险管制值标准,不属于农用地镉污染风险高的土壤。消落区土壤、汉江底积物土壤镉含量100%低于风险筛选值,深层土壤镉含量99.45%低于风险筛选值,属于农用地镉污染风险低土壤,一般情况下镉污染可以忽略。表层土壤镉含量92.41%样品低于风险筛选值,总体上属于农用地镉污染风险低土壤,7.59%的样品镉含量高于风险筛选值、低于风险管制值,可能存在食用农产品不符合质量安全标准等土壤镉污染风险,原则上应当采取农艺调控、替代种植等安全利用措施。水库底积物镉含量32.76%样品低于风险筛选值,属于农用地镉污染风险低土壤;67.24%的样品镉含量高于风险筛选值、低于风险管制值,可能存在农用地土壤镉污染风险,因此在丹江口水库底积物处理时要注意防止对农用地造成土壤镉污染,应加强环境监测和农产品协同监测。

对水库底积物采用潜在生态危害指数法(Hakanson, 1980;何军等,2019;鲍丽然等,2020)进一步评价底积物中的镉生态风险评价。以单个重金属潜在风险指数来反映丹江口水库底积物镉富

表3 研究区镉富集因子

生态区	样品数	最小值	最大值	平均值	中值	标准离差	变异系数
深层土壤	182	0.37	3.18	1.08	0.97	0.43	0.40
表层土壤	619	0.48	11.64	1.77	1.52	0.98	0.55
消落区土壤	63	0.98	4.06	1.97	1.87	0.73	0.37
水库底积物	58	1.43	6.42	4.11	4.65	1.38	0.34
汉江底积物	10	1.68	4.11	2.55	2.49	0.74	0.29

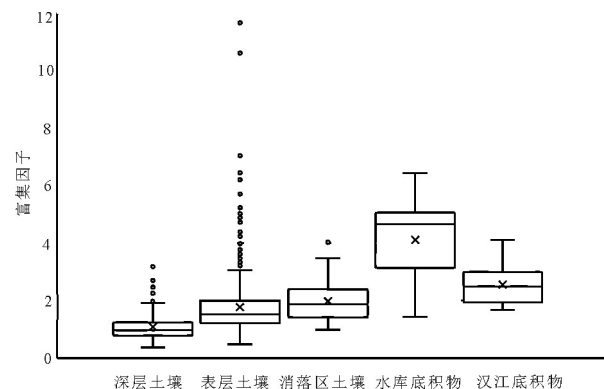


图3 丹江口水库底积物镉富集因子箱形图

Fig.3 Box diagram of cadmium enrichment factor of sediment in Danjiangkou Reservoir

表4 研究区沉积物镉环境质量分级

Table 4 Environmental quality classification of cadmium in the study area

沉积物	样品数	低于风险筛选值		风险筛选值与管制值之间		高于风险管制值	
		样点数	占比/%	样点数	占比/%	样点数	占比/%
深层土壤	182	181	99.45	1	0.55	0	0
表层土壤	619	572	92.41	47	7.59	0	0
消落区土壤	63	63	100.00	0	0	0	0
水库底积物	58	19	32.76	39	67.24	0	0
汉江底积物	10	10	100.00	0	0	0	0

表5 重金属污染程度及潜在生态危害等级划分标准

Table 5 Heavy metal pollution degree and potential ecological hazard classification standard

单一污染物污染系数 C_i 单一污染物潜在生态风险指数 E_i			
阈值区间	程度分级	阈值区间	程度分级
$C_i < 1$	低污染	$E_i < 40$	低风险
$1 \leq C_i < 3$	中等污染	$40 \leq E_i < 80$	中风险
$3 \leq C_i < 6$	较高污染	$80 \leq E_i < 160$	高风险
$C_i \geq 6$	很高污染	$160 \leq E_i < 320$	很高风险
		$E_i \geq 320$	极高风险

集对生态环境的影响潜力,计算公式如下:

$$C_i = C_b / C_r; \quad E_i = T_i \times C_i$$

式中 C_i 为单元素的污染系数, C_b 为底积物中单元素的实测含量, C_r 为计算所需的参比值; E_i 为潜在生态风险系数; T_i 为单元素的毒性响应系数。考虑到库区底积物是承继了汉江河道底积物基础上发生再富集,因此采用坝下汉江底积物背景值 0.26 mg/kg 作为参比值 C_r ,采用 Hakanson (1980) 提出的镉元素毒性响应系数为 30。潜在生态风险指数等级划分标准(Hakanson, 1980)如表 5。

水库底积物的镉污染系数及潜在生态风险指数见表 6。镉污染系数变化范围在 0.73~4.25,平均值为 2.71,低污染比例占 6.90%,中等污染比例占 36.20%,较高污染比例占 56.90%。镉潜在生态风险指数范围在 22.04~127.46,低潜在生态风险比例占 15.52%,中等潜在生态风险比例占 20.69%,高潜在生态风险比例占 63.79%。丹江口表层沉积物镉形态分析和稳定性评估表明,镉基本上都处于不稳定状态,快速解吸释放的风险较大(李佳璐等,2016)。采用综合治理的办法,防治丹江口水库底积物污染升级恶化很有必要。从镉污染系数分布示意图(图 4)可以看出:低污染点位主要分布在无明显人为影响的近岸浅水区,中等污染点主要分布在习均大桥以上及水库南段,采样水深一般在 30 m 以内的区域,较高污染点位主要分布在习均大桥以下至大坝附近及往渠首方向水深 30~65 m 的深水区。

5.3 相关性分析

理化性质、氧化物与元素的含量和富集有密切的关系。前人综述了底泥重金属含量的影响因素(任珺等,2017)主要包括:底泥的组成成分(如黏土矿物、二氧化硅和活性金属水合氧化物等)、底泥的

粒度,底泥的泥水比、pH 值、氧化还原电位、生物体的富集、温度、水体的扰动程度等方面。还通过常量元素研究来判断土壤的物质来源(张明等,2014);相关研究表明,Cd 在土壤中的形态分布与物理性黏粒及粉粒关系密切,且都为正相关(杜富芝等,2008)。将各生态区环境介质中镉含量与 pH 值、有机质和 7 种氧化物含量作相关性分析,结果(表 7)显示:

各生态区中镉含量与 Corg、CaO、MgO、Fe₂O₃ 呈正相关关系,与 SiO₂、Na₂O 呈负相关关系,反映了土壤矿物风化和镉的迁移和累积过程。丹江口水库深层土壤、表层土壤、消落区土壤和水库底积物中镉含量与 pH 值呈正相关,说明了土壤和底积物碱性越强,镉越容易被固定,镉含量越高。深层土壤、表层土壤 Al₂O₃ 含量越高,镉含量越低,说明表、深层土壤是镉的“源”,表、深层土壤随着风化作用加强,土壤富铝化作用加强,Al₂O₃ 含量增加,而镉流失加强,镉含量减少。水库底积物、汉江底积物中 Al₂O₃ 含量越高,镉含量越高,说明了水库与河流底积物作为镉的“汇”,随着底积物中黏粒的增加,吸附的镉也增加。

因此,土壤和底积物中镉含量与其 pH 值、黏粒、铁锰氧化物、有机质含量密切相关。土壤适当范围较高 pH 值可以减少镉的解吸。水库底积物是沿岸及上游河流多物质的汇集物,其有机质和黏粒含量较高,pH 值呈中性偏碱性,十分容易形成重金属镉的富集。防治水库底积物的镉污染降低其风险,需要:(1)关闭上游所有与镉污染物有关的工厂、矿山,截断上游污染物来源(王立社等,2012);(2)做好流域范围的水土保持,特别是含镉高的土壤母质和土壤类型的水土保持,防治镉随着土壤的



图4 水库底积物镉污染程度分级示意图

Fig.4 Schematic diagram of cadmium contamination degree classification of the reservoir sediment

水土流失进入水体造成污染或沉积到水库底积物造成镉污染隐患;(3)要防治流域内土壤、底积物的酸化,做好富镉土壤生态修复,减小镉向水体和生物的迁移。

6 结论

(1)丹江口水库各生态区镉含量背景值(单位:mg/kg)从大到小依次是:水库底积物为0.83,消落区土壤为0.29,汉江底积物为0.26,表层土壤为0.23,深层土壤为0.15。库区表层土壤镉存在富集现象,水库底积物镉含量有明显富集。

(2)富集因子计算显示,丹江口水库各生态区镉富集因子平均值从大到小的顺序为:水库底积物 > 汉江底积物 > 消落区土壤 > 表层土壤 > 深层土壤。深层土壤无镉污染,表层土壤、消落区土壤为无镉污染或轻微镉污染程度,水库底积物和汉江底积物属于中度镉污染,需要加强监控。

按GB15618-2018土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)评价,丹江口水库各生态区镉含量均低于土壤风险管制值标准;低于风险筛选值的比例是:消落区土壤为100%,汉江底积物为100%,深层土壤为99.45%,表层土壤为92.41%,水

表6 丹江口水库镉污染系数及潜在生态风险指数

Table 6 Cadmium pollution coefficient and potential ecological risk index of Danjiangkou Reservoir

项目	最小值	最大值	平均值	低污染比例/%	中等污染比例/%	较高污染比例/%	很高污染比例/%
C_{Cd}	0.73	4.25	2.71	6.90	36.20	56.90	0
E_{Cd}	22.04	127.46	81.27	15.52	20.69	63.79	0

表7 镉元素与pH值、有机质、氧化物之间的Pearson相关系数

Table 7 Pearson correlation coefficients between cadmium and pH, organic matter and oxides

项目	pH值	Corg	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
深层土壤Cd(n=182)	0.418**	0.273**	-0.466**	-0.177*	0.178*	0.474**	0.508**	-0.436**	-0.187*
表层土壤Cd(n=619)	0.271**	0.431**	-0.247**	-0.156**	0.027	0.321**	0.330**	-0.360**	-0.106**
消落区土壤Cd(n=63)	0.353**	0.242	-0.547**	0.050	0.300*	0.507**	0.609**	-0.347**	-0.039
水库底积物Cd(n=58)	0.401**	0.376**	-0.719**	0.604**	0.680**	0.707**	0.405**	-0.785**	0.543**
汉江底积物Cd(n=10)	-0.385	0.683*	-0.737*	0.447	0.527	0.454	0.376	-0.424	-0.018

注:**表示在0.01水平下显著相关,*表示在0.05水平下显著相关。

库底积物为 32.76%，均属于农用地镉污染风险低土壤，一般情况下镉污染可以忽略。高于风险筛选值且低于风险管制值的比例是：深层土壤为 0.55%，表层土壤为 7.59%，水库底积物为 67.24%，可能存在农用地土壤镉污染风险；丹江口水库底泥处理时要注意防止对农用地造成镉污染，应加强环境监测和农产品协同监测。

采用 Hakanson 潜在生态危害指数法对水库底积物进行生态风险评价，镉污染系数变化范围在 0.73~4.25，平均值为 2.71，低污染比例占 6.90%，中等污染比例占 36.20%，较高污染比例占 56.90%；较高污染点位主要分布在习均大桥以下至大坝附近及往渠首方向水深约 30 至 65 m 的深水区。镉潜在生态风险指数范围在 22.04~127.46，低潜在生态风险比例占 15.52%，中等潜在生态风险比例占 20.69%，高潜在生态风险比例占 63.79%；采用综合治理的办法，防治丹江口水库底积物污染升级恶化很有必要。

(3) 丹江口水库各生态区 pH 值平均值从小到大顺序：表层土壤为 6.23，深层土壤为 6.88，消落区土壤为 7.36，库区底积物为 7.42，坝下底积物为 8.14，表层土壤具有酸化的趋势。土壤和底积物中镉含量与其 pH 值、黏粒、铁锰氧化物、有机质含量密切相关；水库底积物有机质和粘粒含量较高，pH 值呈中性偏碱性，十分容易形成重金属镉的富集。防治水库底积物的镉污染降低其风险，需要关闭上游镉污染物有关的工厂和矿山、做好流域范围的水土保持、防治流域内土壤和底积物的酸化、开展生态修复。

致谢：野外地质工作得到了湖北省地质调查院胡正祥、张德存教授级高级工程师等的帮助和指导，向国、覃亚雄、胡江龙等同志参加了调查采样工作；论文得到了匿名审稿专家细致的指导性建议，在此一并表示衷心的感谢。

References

- Bao Liran, Deng Hai, Jia Zhongmin, Li Yu, Dong Jinxiu, Yan Mingshu, Zhang Fenglei. 2020. Ecological and health risk assessment of heavy metals in farmland soil of northwest Xiushan, Chongqing[J]. *Geology in China*, 47(6): 1625–1636(in Chinese with English abstract).
- Cheng Hangxin, Yang Zhongfang, Xi Xiaohuan, Zhao Chuandong, Wu Xinmin, Zhuang Guangmin, Liu Yinghan, Chen Guoguang. 2005. A research framework for source tracking and quantitative assessment of the Cd anomalies along the Yangtze River Basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 12(1): 261–272(in Chinese with English abstract).
- Cheng Hangxin, Yang Zhongfang, Xi Xiaohuan, Zhao Chuandong, Zhao Hecang, Zhang Jianxin, Luo Jianlan, Tang Jiang, Liu Yinghan, Zhuang Guangmin, Wang Wendong. 2005. Strategy and tactics for tracing and source tracking of Cd anomalies along The Changjiang River Basin[J]. *Quaternary Sciences*, 25(3): 285–291 (in Chinese with English abstract).
- Cheng Hangxin, Liu Yinghan, Nie Haifeng, Sun Zekun, Fu Qihong, Zhao Juan, Xie Lijuan. 2008. The Cd geochemical province in the source area of the Yangtze River and the output fluxes of Cd for its major water systems[J]. *Earth Science Frontiers*, 15(5): 203–211(in Chinese with English abstract).
- Cheng Hangxin, Li Kuo, Li Min, Yang Ke, Liu Fei, Cheng Xiaomeng. 2014. Geochemical background and baseline value of chemical elements in urban soil in China [J]. *Earth Science Frontiers*, 21(3): 265–305(in Chinese with English abstract).
- Du Fuzhi, Fu Wali, Zhen Xiaojun, Duan Zhengfeng, Wang Sufang. 2008. Modes of occurrence and bioavailability of Cd in soils of the urban–rural integration area [J]. *Geology in China*, 36(6): 1413–1418(in Chinese with English abstract).
- Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 14(8): 975–1001.
- He Jun, Pei Laizheng, Li Dingyuan, Lei Tianci, Xu Honglin, Li Peng. 2019. Potential ecological risk assessment of heavy metals in surface soil of a new planning urban districts [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 35(4): 457–462(in Chinese with English abstract).
- Hubei Bureau of Geology and Mineral Resources. 1990. *Regional Geology of Hubei Province*[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Lei Pei, Zhang Hong, Shan Baoqing. 2013. Analysis of heavy metals pollution and ecological risk assessment in the sediments from the representative river mouths and tributaries of the Danjiangkou reservoir [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 22(1): 110–117(in Chinese with English abstract).
- Li Bing, Wang Ya, Zheng Zhao, Xu Xin, Xin Yingdu, Huang Jin, Guo Shijun, Bi Shengge, Hu Lanqun, Chen Zhaojin, Li Yuying. 2018. Temporal and spatial changes in sediment nutrients and heavy metals of the Danjiangkou Reservoir before and after water division of the mid–route project [J]. *Environmental Science*, 39(8): 3591–3600(in Chinese with English abstract).
- Li Jialu, Jiang Xia, Wang Shuhang, Wang Wenwen, Chen Junli. 2016. Heavy metal in sediment of Danjiangkou Reservoir: Chemical speciation and mobility [J]. *China Environmental Science*, 36(4):

- 1207-1217(in Chinses with English abstract).
- Liao Qilin, Huang Shunsheng, Lin Renzhang, Fan Difu, Jin Yang, Zhu Baiwan. 2008. Element distribution characteristics of Cd-rich soils and their pollution remediation test in the lower reaches of the Yangtze River [J]. *Geology in China*, 35(3): 514-523(in Chinses with English abstract).
- Ma Zhendong, Zhang Decun, Bi Xiangyang, Liu Guangqiang, Ren Limin, Quan Haoli. 2005. Origin of cadmium high-value zones along the Yangtze River and Hanjiang River in Wuhan ,Hubei, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 24(8): 740-743(in Chinses with English abstract).
- National Market Supervision Administration of the Ministry of Ecology and Environment. 2018. GB 15618- 2018 Soil Environmental Quality Standards for Soil Pollution Risk Control of Agricultural Land(pilot edition)[Z] (in Chinses).
- Ren Jun, Tao Ling, Shang Zhen, Hao Jianxiu. 2017. Heavy Metal Content Analysis and Risk Assessment of Sediments in the Typical Area of the Upper Yellow River[M]. Beijing, Science Press, (in Chinses).
- Sheng Weikang, Hou Qingye, Yang Zhongfang, Yu Tao, Yuan Jiaxin, Dai Gaole, Tang Zhimin. 2019. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in sediments from Xiang River [J]. *China Environmental Science*, 39(5): 2230-2240 (in Chinses with English abstract).
- Shi Chang Yi, Liang Meng, Feng Bin. 2016. Average background values of 39 chemical elements in stream sediments of China [J]. *Earth Science*, 41(2):234-251(in Chinses with English abstract).
- Sutherland R A. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii [J]. *Environmental Geology*, 39(6): 611-627.
- Tang Jiang, Liu Anyun, Deng Fuyin, Lei Jiali. 2005. Geochemical characteristics of cadmium in soils and stream sediments in the Three Gorges reservoir area, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 24(8): 750-754 (in Chinses with English abstract) .
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution[J]. *The Journal of Geology*, 94(4): 57-72.
- Wang Jian, Yin Wei, Qiang Xiaoyan, Zhu Dun, Shi Zhihua. 2015. Ecological risk assessment of heavy metals in farmland soil from new submerged area around Danjiangkou reservoir [J]. *Research of Environmental Sciences*, 28(4): 568-574(in Chinses with English abstract).
- Wang Lishe, Zhang Fuxin, Hou Junfu, Fang Bo, Zhou Yan. 2012. Trace element geochemical of the Shuigoukou Formation black rock series in Shanyang area of the Qinling Mountains and their indication significance for sedimentation-mineralization[J]. *Geology in China*, 39(2): 311-325(in Chinses with English abstract).
- Wilding L P. 1985. Spatial variability: Its documentation, accommodation and implication to soil survey [C]//Soil Spatial Variability, 166-194.
- Xi Xiaohuan. 2006. A discussion on the geochemical standards and grade division of soil pollution [J]. *Geophysical and Geochemical exploration*, 30(6): 471-474(in Chinses with English abstract).
- Yan Baixing, He Yan. 1996. The geochemical feature of elements in sediment in The Han river[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 16(4): 312-316(in Chinses with English abstract).
- Yan Guangsheng, Xie Xuejin. 2001. Chemical time bomb and Chinese environment for sustainable development [J]. *Geology in China*, 28 (1): 13-18(in Chinses with English abstract).
- Zhang Decun, Yang Mingyin, Yu Gangjian, Quan Haoli. 2017. Research on migration patterns of components in river systems in Hubei[J]. *Resources Environment & Engineering*, 31(S): 19-25(in Chinses with English abstract).
- Zhang Decun, Yang Jun, Li Jinping, Yang Mingyin, Li Dingyun, Qi Shihua, Hu Shaoxiang, Xiang Jianqiao, Hu Yikeng, Xu Honglin, Hu Ruichun, Shen Ruili, Zhou Xiaojuan, Li Fanglin, Long Yu, Ren Limin, Hu Fei. 2015. Agricultural Geological Survey of Jiangnan River Basin Economic Zone in Hubei Province[R]. Hubei Geological Survey Institute(in Chinses).
- Zhang Lei, Qin Yanwen, Zheng Binghui, Shi Yao, Han Chaonan. 2013. Distribution and pollution assessment of heavy metals in soil of relocation areas from the Danjiangkou reservoir [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 34(1): 108-115(in Chinses with English abstract).
- Zhang Ming, Chen Guoguang, Gao Chao, Yang Hui, Liu Hongying, Liang Xiaohong, Yin Aijing, Zhang Xu. 2014. Geochemical characteristics of macro elements in soils in the region covered by multi-purpose geochemical survey in Eastern China [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 44(3): 995-1002(in Chinses with English abstract).
- Zhao Li, Wang Wenwen, Jiang Xia, Wang Shuhang, Li Jialu, Chen Junyi. 2016. Determination of background value and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of the Danjiangkou reservoir [J]. *Environmental Science*, 37(6):2113-2119(in Chinses with English abstract).
- Zoller W H, Gladney E S, Duce R A. 1974. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South pole [J]. *Science*, 183(4121):198-200.

附中文参考文献

- 鲍丽然,邓海,贾中民,李瑜,董金秀,严明书,张风雷. 2020. 重庆秀山西北部农田土壤重金属生态健康风险评价[J]. *中国地质*, 47 (6): 1625-1636.
- 成杭新,杨忠芳,奚小环,赵传冬,吴新民,庄广民,刘英汉,陈国光. 2005. 长江流域沿江镉异常源追踪与定量评估的研究框架[J]. *地学前沿*, 12(1): 261-272.
- 成杭新, 杨忠芳, 奚小环, 赵传冬, 赵和苍, 张建新, 骆剑兰, 唐将, 刘英汉, 庄广民, 王文栋. 2005. 长江流域沿江镉异常示踪与追源的战

- 略与战术[J]. 第四纪研究, 25(3):285-291.
- 成杭新,刘英汉,聂海峰,孙泽昆,付启宏,赵娟,谢丽娟. 2008. 长江源区Cd地球化学省与主要水系的Cd输出通量[J]. 地学前缘, 15(5):203-211.
- 成杭新,李括,李敏,杨柯,刘飞,成晓梦. 2014. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值[J]. 地学前缘, 21(3):265-305.
- 杜富芝,傅瓦利,甄晓君,段正锋,王素芳. 2008. 城乡交错区土壤中镉的赋存形态及其生物有效性研究[J]. 中国地质, 36(6):1413-1418.
- 何军,裴来政,李定远,雷天赐,徐宏林,李朋. 2019. 某城市规划新区表层土壤重金属潜在生态风险评价[J]. 华南地质与矿产, 35(4):457-462.
- 湖北省地质矿产局. 1990. 湖北省区域地质志[M]. 北京:地质出版社.
- 雷沛,张洪,单保庆. 2013. 丹江口水库典型库湾及支流沉积物重金属污染分析及生态风险评价[J]. 长江流域资源与环境, 22(1):110-117.
- 李冰,王亚,郑钊,许信,辛英督,黄进,郭诗君,毕升阁,胡兰群,陈兆进,李玉英. 2018. 丹江口水库调水前后表层沉积物营养盐和重金属时空变化[J]. 环境科学, 39(8):3591-3600.
- 李佳璐,姜霞,王书航,王雯雯,陈俊伊. 2016. 丹江口水库沉积物重金属形态分布特征及其迁移能力[J]. 中国环境科学, 36(4):1207-1217.
- 廖启林,黄顺生,林仁漳,范迪富,金洋,朱伯万. 2008. 长江下游富镉土壤元素分布特征及其污染修复试验[J]. 中国地质, 35(3):514-523.
- 马振东,张德存,闭向阳,刘光强,任利民,全浩理. 2005. 武汉沿长江、汉江Cd高值带成因初探[J]. 地质通报, 24(8):740-743.
- 任珺,陶玲,尚桢,郝建秀. 2017. 黄河上游典型区域底泥重金属的含量分析与风险评价[M]. 北京:科学出版社.
- 生态环境部国家市场监督管理总局. 2018. GB 15618-2018土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)[Z].
- 盛维康,侯青叶,杨忠芳,余涛,袁嘉欣,戴高乐,唐志敏. 2019. 湘江水系沉积物重金属元素分布特征及风险评价[J]. 中国环境科学, 39(5):2230-2240.
- 史长义,梁萌,冯斌. 2016. 中国水系沉积物39种元素系列背景值[J]. 地球科学, 41(2):234-251.
- 唐将,刘安云,邓富银,雷家立. 2005. 长江三峡库区土壤与水系沉积物Cd地球化学特征[J]. 地质通报, 24(8):750-754.
- 王剑,尹炜,强小燕,朱惇,史志华. 2015. 丹江口水库新增淹没区农田土壤重金属生态危害评价[J]. 环境科学研究, 28(4):568-574.
- 王立社,张复新,侯俊富,房波,周燕. 2012. 秦岭山阳水沟口组黑色岩系微量元素地球化学及其沉积成矿背景的指示意义[J]. 中国地质, 39(2):311-325.
- 奚小环. 2006. 土壤污染地球化学标准及等级划分问题讨论[J]. 物探与化探, 30(6):471-474.
- 闫百兴,何岩. 1996. 汉水沉积物中元素的地球化学特征[J]. 地理科学, 16(4):312-316.
- 严光生,谢学锦. 2001. “化学定时炸弹”与可持续发展[J]. 中国地质, 28(1):13-18.
- 张德存,杨明银,虞刚箭,全浩理. 2017. 湖北境内长江河流域物质组分迁移模式研究[J]. 资源环境与工程, 31(S):19-25.
- 张德存,杨军,李金平,杨明银,李定远,祁士华,胡绍祥,项剑桥,胡以铿,徐宏林,胡瑞春,申锐莉,周小娟,李方林,龙昱,任利民,胡飞. 2011. 湖北省江汉流域经济区农业地质调查[P]. 湖北省地质调查院.
- 张雷,秦延文,郑丙辉,时瑶,韩超男. 2013. 丹江口水库迁建区土壤重金属分布及污染评价[J]. 环境科学, 34(1):108-115.
- 张明,陈国光,高超,杨辉,刘红樱,梁晓红,尹爱经,张徐. 2014. 华东多目标区域地球化学调查区土壤常量元素地球化学特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 44(3):995-1002.
- 赵丽,王雯雯,姜霞,王书航,李佳璐,陈俊伊. 2016. 丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估[J]. 环境科学, 37(6):2113-2119.