

密云水库沉积物中重金属元素分布及形态研究*

乔敏敏¹ 季宏兵^{1,3} 朱先芳¹ 高彦鑫¹ 曹万杰¹ 解钰茜³

(1. 首都师范大学 资源环境与旅游学院首都圈生态环境过程重点实验室,北京 100048;

2. 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 550002;

3. 北京科技大学 土木与环境工程学院,北京 100083)

摘 要

主要研究了北京市密云水库沉积物中重金属的总量以及形态分布特征,采用风险评价准则法(RAC)和Tucker3模型探讨沉积物中重金属的潜在危害性.结果表明,各重金属元素的平均含量都超过北京市土壤背景值,重金属元素有一定的富集. Cu有机结合态约占总量的3%~68%; Mn可交换态、碳酸盐结合态约占总量的1%~18%、7%~31%; Pb、Zn的铁锰氧化物结合态分别占总量的12%~53%、4%~27%;其它重金属均以铁锰氧化物结合态和残渣态为主,平均含量占总量的80%以上.根据RAC法得出, Mn(除采样点18)处于中等风险甚至高风险等级; Pb、Zn、Cu属从低风险到中等风险级; Ni、V、Cr、Ti的潜在生态风险较低.该结论将为北京市密云水库保护、人体健康安全保护措施的制定提供科学依据.

关键词:密云水库,重金属,形态,Tucker3模型,风险评价编码(RAC).

中图分类号:TV697.2*2

沉积物是水生生态系统的重要组成部分^[1],它是重金属、有机污染物、营养物等物质的重要积蓄库^[1-3],而在合适的环境条件下,如pH值、氧化还原电位、盐度、温度等条件变化时,水源水库沉积物中重金属等污染物会通过一系列的物理、化学、生物过程释放到上覆水体中^[4].大量研究表明,环境条件变化是影响重金属形态转化的主要因素,而重金属形态的分布状况制约了重金属在沉积物-水界面之间的迁移转化强度^[5-7].因此,沉积物重金属及其形态研究受到广泛关注,并成为环境监测中的一些重要指标.

北京是我国严重缺水的城市之一,而密云水库是北京市唯一的地表水水源地,水库沉积物是水库重金属和营养物质的重要积蓄库,因此密云水库的水质直接影响到北京市居民的用水质量和健康安全^[8].本文采集了密云水库内表层沉积物样品,研究了重金属含量的分布以及形态特征,并用RAC风险准则法和Tucker3模型探讨了重金属的潜在危害性,旨在为北京市密云水库保护、水环境安全及人体

健康安全保护措施的制定提供科学依据.

1 材料与方 法

1.1 样品采集

2011年4月,以密云水库为研究区域,在该区域内的22个位置用底泥采样器采取了表层沉积物样品.密云水库的采样点分别为1—22.所有采样点用GPS定位,如图1所示.沉积物样品于55℃干燥至恒重,将样品破碎,四分法处理,取一份用研钵磨至过200目尼龙筛,储存于干燥皿中备用.

1.2 样品分析测定

重金属总量按水系沉积物中微量元素密闭溶样-电感耦合等离子发射光谱法(ICP-OES)测定:称取0.1000 g沉积物样品于封闭溶样器内的Teflon内管中,加入1 mL H₂O₂,静置10分钟,加入2 mL HF(1.15 g·mL⁻¹),1 mL HNO₃(1.41 g·mL⁻¹),盖好Teflon盖,装入钢套中,拧紧钢套盖.将溶样器放入烘箱中,于190℃保温30h.待溶样冷却后,取出Teflon内管,在电热板上于130℃蒸发至干,加入0.5 mL HNO₃(1.41 g·mL⁻¹)蒸发至干,此步骤重复1次.接着加入5 mL HNO₃(8 mol·L⁻¹),密闭于钢套中,于烘箱中130℃保温3h,待溶样器冷却后,取出,移至塑料瓶中,用超纯水定容到50 mL,保存

收稿日期:

* 国家自然科学基金项目(No. 41173113);中国科学院百人计划项目

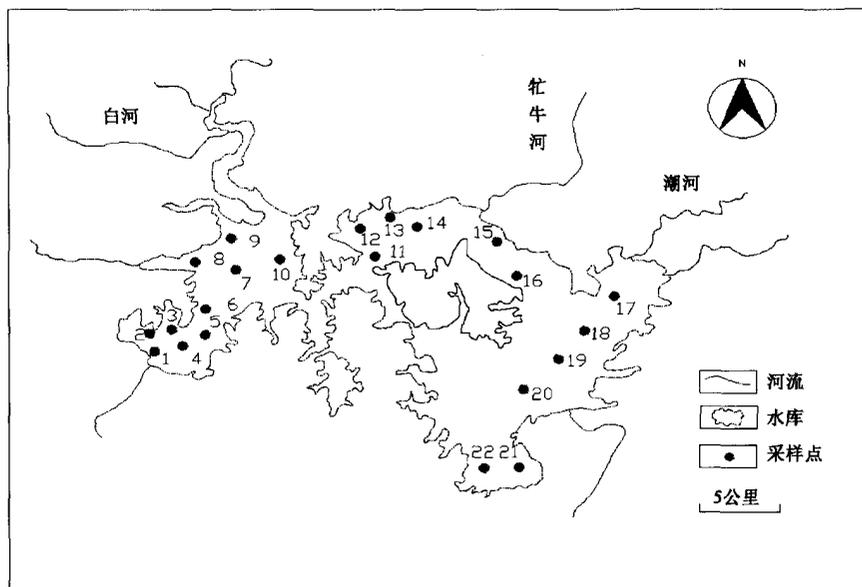


图1 研究区域及采样点位置示意

在冰箱中待测. 用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测定Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、V、Ti、Zn.

取0.3000 g样品于50 mL比色管中,加入10 mL王水(50%),水浴保温95℃条件下2 h,间歇振荡4次,定容到50 mL.再移取25 mL,加入5 mL HCl(1.19 g·mL⁻¹)和5 mL 硫脲(50 g·L⁻¹),纯水定容到50 mL,放置30 min后待测.原子荧光光谱法(AFS-920,北京吉天)测As和Hg.

取一定量过筛样品,用1 mol/L盐酸除去无机碳,经烘箱60℃烘干后,用LiquiTOC固体样品燃烧装置测定土壤总有机碳含量^[9].

重金属形态提取采用 Tessier 五步连续萃取法:

①可交换态(F1):取经过干燥、过筛的底泥样品1.0 g于100 mL锥形瓶中,加入1.0 mol·L⁻¹ MgCl₂溶液(用稀氨水和稀盐酸调节pH至7.0)10.0 mL,不断震荡下萃取1 h,3000 r·min⁻¹条件下离心30 min,用试剂空白,原子吸收测定上层清液中各金属的浓度.②碳酸盐结合态(F2):将上步离心分离所得残渣全部转入一个100 mL锥形瓶中,加入1.0 mol·L⁻¹ CH₃COONa溶液(用1:1的CH₃COOH调节pH至5.0)10.0 mL,萃取5 h,3 000 r·min⁻¹条件下离心30 min,用试剂空白,原子吸收测定上层清液中各重金属的浓度.③将上步离心所得残渣全部转入一个100 mL锥形瓶中,加入0.004 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCL溶液(25% φ(CH₃COOH)定容)20.0 mL,水浴保温(96 ± 3℃),间歇搅拌,萃取6 h,3000 r·min⁻¹条件下离心30 min,试剂空白,原子吸收测定上层清

液中各重金属的浓度.④有机物结合态(F4):将上步离心所得残渣全部转入一个100 mL锥形瓶中,加入0.02 mol·L⁻¹ HNO₃ 3.0 ml和30% H₂O₂(HNO₃调节pH2.0)5.0 mL,水浴保温(85 ± 2℃),间歇搅拌,萃取2 h;再加30% H₂O₂(HNO₃调节pH2.0)3.0 mL,水浴保温(85 ± 2℃),间歇搅拌条件下,萃取3 h;冷却后,加入3.2 mol·L⁻¹ CH₃COONH₄(25% φ(HNO₃)定容)5.0 mL,并继续震荡30 min;3000 r·min⁻¹条件下离心30 min,试剂空白,原子吸收测定上层清液中各重金属的浓度.⑤残渣态(F5):重金属总量减去前4种形态之和^[10].

所有形态用ICP-OES(Varian 720ES, USA)测定.

为确保结果的准确性,分析过程中测试了水系沉积物标准参考样品GBW07309(GSD-9)中重金属元素的含量,且各元素的分析误差在5%的范围以内.

2 结果与分析

2.1 沉积物中重金属含量分布

研究表层沉积物中重金属总量可以了解不同区域的污染现状.表1列出了北京市密云水库表层沉积物的重金属含量分布状况.其浓度范围为:As, 7.43 ~ 13.47 mg/kg; Hg, 0.03 ~ 0.32 mg/kg; Cd, 0.22 ~ 0.33 mg/kg; Cr62.27 ~ 97.72 mg/kg; Cu, 15.80 ~ 60.54 mg/kg; Mn, 503.69 ~ 1379.14 mg/kg; Ni, 20.43 ~ 56.35 mg/kg; Pb, 15.27 ~ 46.25 mg/kg;

V, 78.81 ~ 131.66 mg/kg; Ti, 3075.36 ~ 4470.29 mg/kg; Zn, 56.54 ~ 148.06 mg/kg. 密云水库沉积物中重金属平均含量减少的顺序是 Ti > Mn > V > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > As > Cd > Hg.

表1所示,密云水库沉积物中重金属平均含量均超过北京市土壤背景值^[11,12],其中,Hg是北京市土壤背景值的3.3倍,Cr、Cd、Cu、Mn是2.6、2.5、2.0、1.8倍,表明重金属呈现累积性.

表1 北京密云水库中表层沉积物的重金属、总有机碳含量

密云水库	元素/mg·kg ⁻¹											TOC
	As	Hg	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Ti	Zn	
最大值	13.47	0.32	0.33	97.72	60.54	1379.1	56.35	46.25	131.66	4470.3	148.06	3.05%
最小值	7.43	0.03	0.22	62.27	15.8	503.69	20.43	15.27	78.81	3075.4	56.54	0.44%
平均值	10.51	0.1	0.3	77.86	38.02	920.17	38.78	29.29	108.53	3952.4	106.82	1.64%
北京土壤背景值	7.09	0.03	0.12	29.8	18.7	514	26.8	24.6	82.4	3800	57.5	
世界页岩平均值	13	0.4	0.3	90	45	850	68	20	130	4600	95	

就空间分布而言,Cd、Pb、V、As、Mn 高值出现在水库西南部,Cr、Ni、Hg 和 Zn 类似,高值出现在水库中部,Cu 和 Ti 在水库的东南部(点 21、22)含量最高.西南部、东南部含量较高是因为此处有入库河流白河分布以及重金属随水动力作用减弱,在悬浮颗粒物的作用下沉积.中部位置的含量高是由于牯牛河流域存在较多的金矿尾矿堆放点,而金矿尾矿中含有大量的重金属元素,这些重金属元素随雨水和河水进入密云水库,从而使得重金属元素含量超出土壤背景值数倍.

2.2 沉积物重金属富集状况

沉积物中重金属与世界页岩标准值的对比是一种方便和实用的追踪重金属富集的方法^[13].表层沉

积物中不同重金属含量与页岩值的对比如图2所示.水库沉积物中 Cd、Mn、Pb、Zn 的平均含量超过了其页岩平均值,而 As、Hg、Cr、Cu、Ni、V 和 Ti 的平均含量均低于其页岩值.沉积物中 Hg、Ni 和 Ti 的值都没有超出各自的页岩平均值,表明这几种元素没有出现富集. As、Cr、Cu 和 V 只是在个别点高于其页岩平均值,表明这几种元素也没有出现明显的富集,而 Cd、Mn、Pb、Zn 在多数点超出页岩平均值,说明这4种重金属元素出现了明显的富集,表明密云水库存在 Cd、Mn、Pb、Zn 的污染来源.采样点 2、3、4、5 处的 Mn、Pb、Zn 的浓度远高于页岩值,说明在采样点 2、3、4、5 处的这3种元素出现了较大富集.

2.3 重金属形态分布

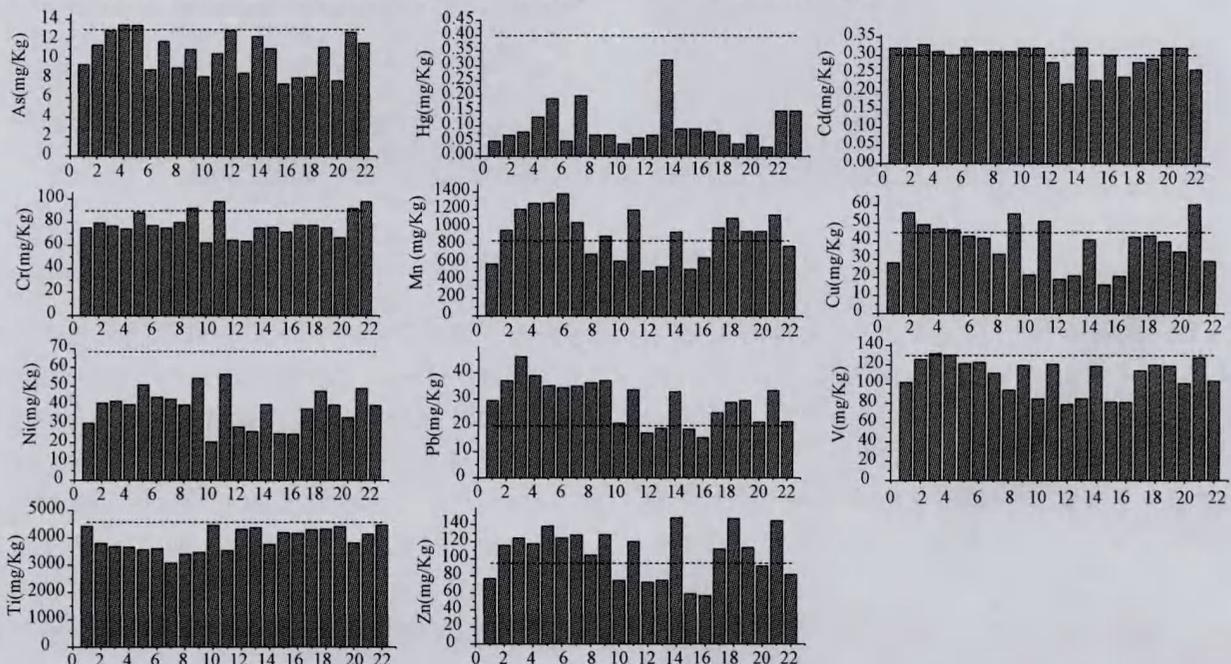


图2 北京水源地沉积物中重金属元素总量(图中虚线为世界页岩平均值)

密云水库水库沉积物中重金属的可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态

(F3)、有机结合态(F4)和残渣态(F5)5种形态的分布如图3所示。

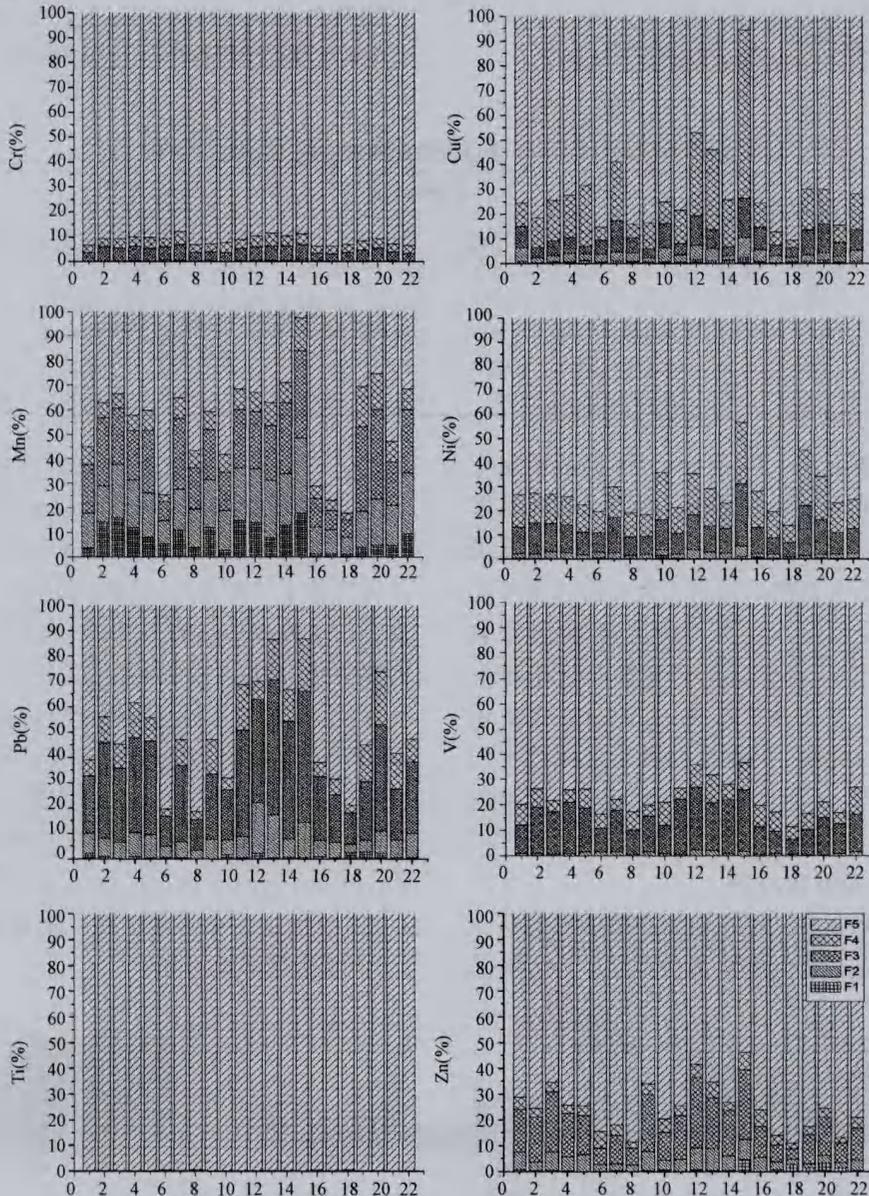


图3 沉积物重金属元素形态含量分布百分比

Mn 的可交换态组成最大,占总量的 1.19 ~ 17.74%,平均 8.25%,其他元素较低。Mn 和 Pb 的碳酸盐态含量显著较高,分别为 6.79 ~ 30.86%、3.42 ~ 20%。可交换态多为吸附在黏土、腐殖质及其他成分上的金属,对环境变化敏感,在中性条件下即可被释放出来,易于迁移转化,被生物吸收;碳酸盐结合态由于与碳酸盐矿物形成的共沉淀结合形态,对 pH 敏感,在酸性条件下容易释放^[14]。

铁锰氧化物结合态是重金属元素被铁锰氧化物包裹或本身就成为氢氧化物沉淀的一部分,属于较

强的离子键结合的化学形态,但在水体氧化还原电位降低或水体缺氧时易释放出重金属元素,对水体造成二次污染^[14];本研究中铁锰氧化物结合态组成较高的金属为 Pb、Mn、Zn,分别占其总量的 11.8 ~ 53.41%、7.13 ~ 36.5%、4.04 ~ 27.42%。Pb 的铁锰氧化物结合态显著高于其它重金属,是因为土壤中 Fe、Mn 的氢氧化物对 Pb^{2+} 有很强的专项吸附能力^[15-17];Mn 可能是有相当一部分以还原态 Mn^{2+} 存在,因为在大多数天然水体中 Mn^{2+} 的氧化过程比 Fe^{2+} 慢得多^[18];Zn 在沉积物中与铁锰氧化物相结

合具有高稳定常数^[19]。

有机结合态是重金属元素与有机质活性基团或硫离子结合的部分,只有在强氧化条件下才可能分解^[14]。有机结合态 Cu 远高于其他元素,占总量的 2.86~67.88%,这可能与 Cu 易于与有机质中腐殖酸结合形成难分解的有机络合物和硫化铜等难分解的矿物性质有关^[20-22],Cu、Ni 和 Pb 有机结合态高于铁锰氧化物结合态,Cr 这两种相态组成相当,其他重金属有机结合态远低于铁锰氧化物结合态。

所有重金属(除 Mn 外)以残渣态占绝对优势(平均值 >50%),其中 Ti 和 Cr 几乎以残渣态形式存在(平均值 >91%),残渣态性质十分稳定,潜在生态风险较低。

沉积物中重金属元素的迁移能力大小可以通过迁移系数来描述,迁移系数由可交换态占总量的百分比决定^[23-24]。迁移系数从大到小为:Mn > Cu > Pb > Zn > Ni > Cr > V > Ti,其中,Mn 迁移能力最强,系数为 0.08,Cu、Pb、Zn 次之,约为 0.01。Ti 的迁移系数 ≈ 0.0002,几乎不迁移。

重金属元素的前四种形态即可提取态大小顺序

为:Mn > Pb > Cu > Ni > Zn > V > Cr > Ti。Mn 的可提取态量最高,为总量的 18~97%,Pb、Cu 分别为 19~87%、9~95%,表明 Mn、Pb、Cu 的生物有效性显著大于其他元素。与北京市土壤背景值相比,Mn、Cu 超北京市土壤背景的比率均大于 96%,Pb 是剧毒物质,因此密云水库表层沉积物中 Mn、Pb、Cu 存在较强的潜在环境危害,管理部门应着重注意。

3 讨论

3.1 重金属元素含量的相关分析

表 2 列出了密云水库沉积物中重金属之间的 Pearson 相关性分析结果。从表 2 中可以看出,Zn、V、Cu、Mn、Pb、Ni 含量之间存在显著正相关($p < 0.01$),显著相关性表明这些元素有着相同的人为和自然污染源。Mn 与 Cd、Cr、Pb 与 As、V 与 As、Cd、Zn 与 Cd、Cr 低度正相关,表明每组的元素可能有相同或者相似的来源。Ti 与所有其它重金属元素呈负相关关系,表明 Ti 与其它元素来源不同。Hg 与其他重金属、TOC 和重金属元素相关性不明显。

表 2 北京密云水库沉积物中重金属含量、有机质之间的相关系数

	As	Hg	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Ti	Zn	TOC
As	1	0.277	0.194	0.356	0.395	0.323	0.394	0.494*	0.442*	-0.303	0.387	0.794**
Hg		1	-0.439*	0.026	-0.067	-0.035	-0.013	-0.047	-0.073	-0.054	0.003	0.374
Cd			1	0.138	0.508*	0.448*	0.37	0.601**	0.469*	-0.510*	0.429*	0.057
Cr				1	0.595**	0.437*	0.781**	0.421	0.521*	-0.279	0.447*	0.271
Cu					1	0.812**	0.871**	0.812**	0.931**	-0.522*	0.866**	0.272
Mn						1	0.774**	0.714**	0.891**	-0.541**	0.813**	0.235
Ni							1	0.726**	0.817**	-0.580**	0.846**	0.307
Pb								1	0.841**	-0.682**	0.764**	0.323
V									1	-0.438*	0.870**	0.292
Ti										1	-0.523*	-0.375
Zn											1	0.262
TOC												1

注:*表示在 0.05 水平上具有显著相关性,表中**在 0.01 水平上具有显著相关性。

3.2 应用 Tucker3 模型分析重金属形态

对密云水库沉积物中重金属污染状况分析的同时,应用 Tucker3 模型进一步分析重金属、赋存形态、采样点之间的相互关系,更准确地说明了重金属污染的潜在危害性。

Matlab 分析了[1 1 1]到[3 3 3]所有模型能解释的方差百分比,密云水库 Tucker3 模型中[2 2 2]解释了 99.871% 的方差,为最好的选择。如图 4 所示。

图 5 分析了密云水库重金属的 Tucker3 模型,即采样点(A)、重金属(B)、形态(C)3 个矩阵的载

荷分布。在模型 A(采样点)第一主成分 A1 中,采样点载荷值均为正,第二主成分 A2 中除点 1、2、10、12~15、19、20、22 外载荷值均为正,且点 6 和 18 载荷值的绝对值较大。模型 B(重金属)第一主成分 B1 所有重金属均表现为负载荷,第二主成分 B2 中除 Ti 外,其它重金属为负载荷值。模型 C(形态)第一主成分 C1 所有载荷值为负,第二主成分 C2 中只有形态 5(残渣态)为正载荷值。

Tucker3 模型分析可知,密云水库 A2、B2、C2 的相互关系极为重要,表明采样点 6、17、18 和 Mn 及形态 5(残渣态)的相关性较强。采样点 12、13、15 和

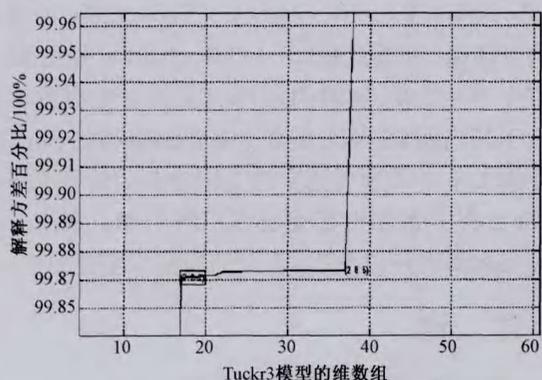


图4 密云水库 Tucker3 模型解释的方差

Ti 及形态 2、3 相关性较强. Tucker3 模型分析更进一步表明了密云水库沉积物中重金属的潜在环境危害性,该结果与沉积物中采样点 Mn、Zn、Ti 的形态分布特征(图 3)相似.

3.3 重金属环境风险评价

3.3.1 地累积指数法

德国科学家 Muller 于 1979 年提出的地累积指数法^[25]是目前沉积物重金属污染评价中使用最为广泛的方法.它利用沉积物中某一重金属的总量与其地球化学背景值的关系来确定污染程度的定量指标方法,不仅可反映沉积物重金属元素的自然变化特征,还可判断人为活动对环境的影响程度^[26].计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right];$$

式中, C_n 是指元素 n 在沉积物中的实测含量, B_n 是指沉积岩(即普通页岩)中的地球化学背景值,本文选择全球页岩平均值为背景(Cr 90 mg/kg, Cu 45 mg/kg, Pb mg/kg, Zn mg/kg, Cd 0.3 mg/kg, As 13 mg/kg, Hg mg/kg).地质累积指数一般分为 7 级(0~6 级),表示污染程度由无至极强,具体见表 3.

表 3 地累积指数与污染程度

Igeo	<0	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	>5
Igeo 分级	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	清洁	轻度污染	偏中度污染	中度污染	偏重污染	重污染	严重污染

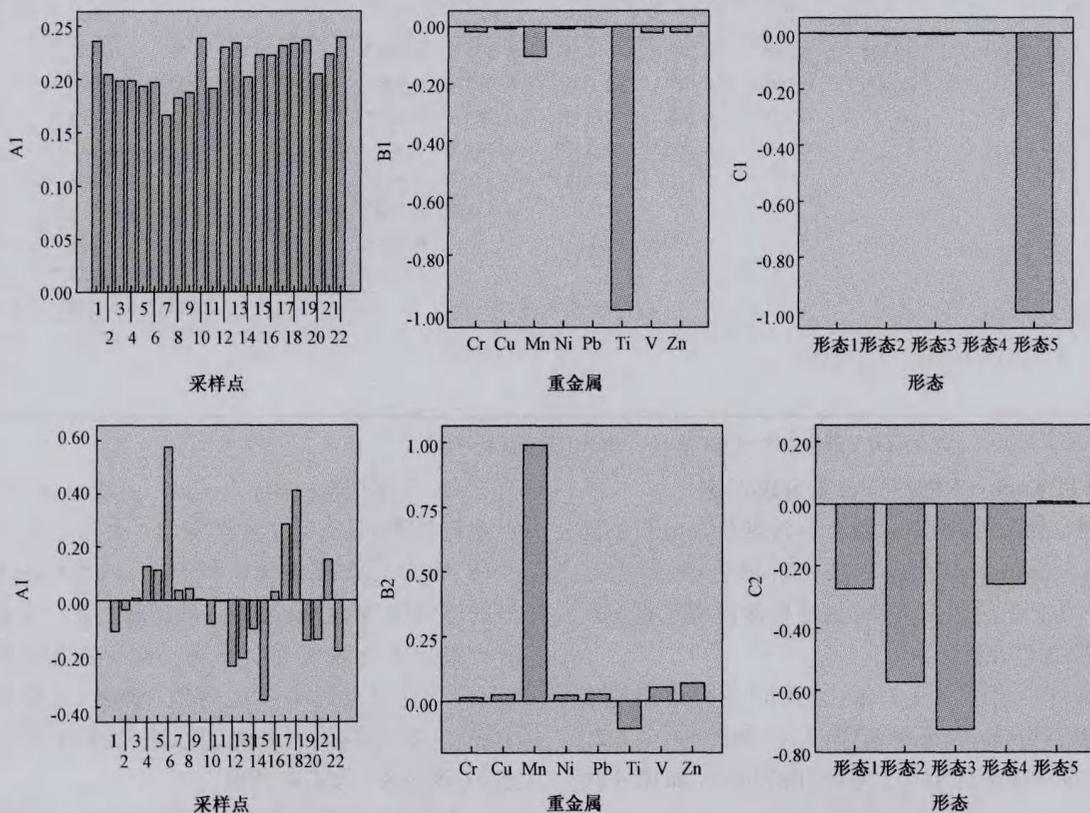


图5 密云水库 Tucker3 模型载荷值

根据上述条件,研究区内沉积物重金属 I_{geo} 评价结果如图 6. 污染程度由高到低依次为: $Cd > Zn > Pb > Ti > Cu > V > Mn > Cr > As > Ni > Hg$. 其中, Cd 污染最严重,为偏中度污染到偏重污染水平; Cu 、 Pb 、 V 、 Ti 、 Zn 则主要为清洁,个别采样点处轻度污染; As 、 Hg 、 Cr 、 Mn 、 Ni 所有采样点均处清洁水平.

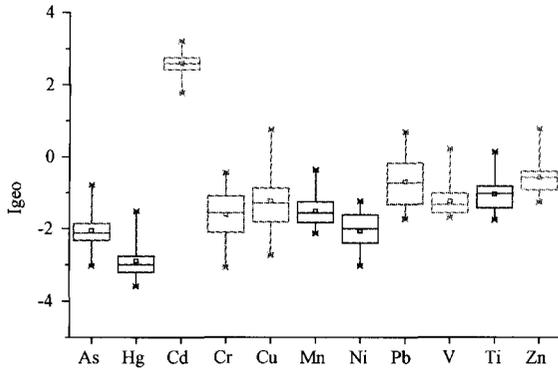


图 6 地质累积指数法评价结果 Wisker- box 图

有明显的富集,但除 Cr 、 Ti 对环境无风险外,只有 Mn 和 Pb 在这些地点存在中高等级的风险程度,此外,在点 15 处 Cu 、 Mn 、 Pb 、 Zn 处于中或高风险水平,推测是牯牛河流域内金矿尾砂堆放点较多,矿业废水的排放和尾矿砂的淋滤作用所致,其他地点均很低.

各重金属元素平均生态风险系数由强到弱为: $Mn > Pb > Zn > Cu > Ni > V > Cr > Ti$.

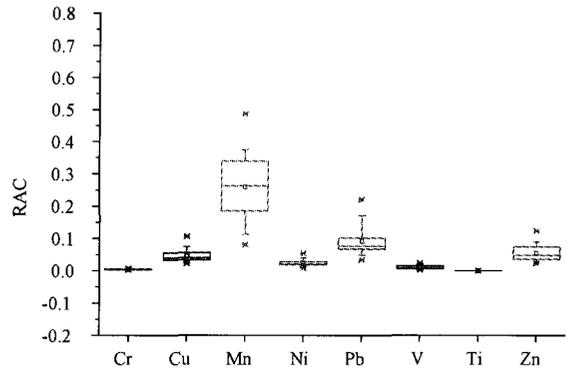


图 7 沉积物中重金属潜在风险指数

3.3.2 风险评价准则法

风险评价准则(RAC)是基于沉积物中重金属的不同存在形态对其有不同的结合力而提出的,是将可交换态和碳酸盐结合态视为重金属的有效部分,通过计算两部分和占总量的比例来评价沉积物中重金属的有效性,进而对其环境风险进行评价.为了定量评估,风险评价准则法将重金属中可交换态和碳酸盐结合态所占总量比例分为 5 个等级^[27],见表 4.

表 4 风险评价准则分级表

风险等级	碳酸盐结合态和可交换态百分比%
无风险	< 1
低风险	1 ~ 10
中等风险	11 ~ 30
高风险	31 ~ 50
极高风险	> 50

沉积物中重金属潜在风险指数如图 7 所示, Cr , 0.22 ~ 0.75%; Cu , 2.17 ~ 10.60%; Mn , 7.99 ~ 48.60%; Ni , 0.83 ~ 5.34%; Pb , 3.42 ~ 22.01%; V , 0.20 ~ 2.30%; Ti , 0.002 ~ 0.02%; Zn , 2.27 ~ 12.35%. 其中, Cr 、 Ti 对环境无风险; Ni 、 V 处于从无风险到低风险水平; Pb 、 Zn 、 Cu 属从低风险到中等风险级,但大部分采样点仍处于低风险等级. Mn 除点 18 外,其余之处都处于中等风险甚至高风险等级.虽然大多数重金属元素的总量在点 3、4、14、21、22

4 结 论

1) 研究区域内重金属平均含量均超出北京市土壤背景值. 相关性分析结果表明, Zn 、 V 、 Cu 、 Mn 、 Pb 、 Ni 含量之间存在显著正相关,表明这些元素有着相同的人为和自然污染源.

2) 重金属形态分析结果表明,重金属元素(除 Mn 外)都以残渣态为主. 重金属元素可提取态大小顺序为: $Mn > Pb > Cu > Ni > Zn > V > Cr > Ti$. 结合 Mn 、 Pb 、 Cu 超北京市土壤背景值的比率,得出 Mn 、 Pb 、 Cu 存在较强的潜在环境危害.

3) Tucker3 模型分析了密云水库沉积物中采样点、重金属、形态之间的矩阵载荷值,进一步揭示了沉积物的污染程度和重金属污染的潜在危害性.

4) 潜在风险评价结果表明,研究区内生态风险系数由强到弱为: $Mn > Pb > Zn > Cu > Ni > V > Cr > Ti$.

其中, Cr 、 Ti 对环境无风险; Ni 、 V 处于从无风险到低风险水平; Cu 、 Pb 、 Zn 处于从低风险到中等风险水平,但大部分采样点仍处于低风险等级. 虽然大多数重金属元素的总量在采样点 3、4、14、21、22 有明显的富集,但除 Cr 、 Ti 对环境无风险外,只有 Mn 和 Pb 在这些地点存在中高等级的风险程度.

参 考 文 献

- [1] Kaushik A, Kansal A, Santosh, et al. Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: Assessment by Metal Enrichment Factor of the Sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(1): 265 - 270.
- [2] 桑稳姣, 程建军, 姜应和. 武汉墨水湖底泥中总氮、总磷污染特征分析[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(5): 45 - 47.
- [3] 杨雪贞, 樊曙先, 汤莉莉, 等. 外秦淮河表层底泥中 Pb, Cu 和 Zn 与 PAHs 的复合污染[J]. *环境化学*, 2008, 27(4): 520 - 522.
- [4] Oyewale A O, Musa I. Pollution assessment of the lower basin of Lakes Kainji/Jebba, Nigeria: heavy metal status of the waters, sediments and fishes [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28(3): 273 - 281.
- [5] Ngiam L S, Lim P E, Speciation Patterns of Heavy Metals in Tropical Estuarine Anoxic and Oxidized Sediments by Different Sequential Extraction Schemes [J]. *The Science of the Total Environment*, 2001, 275 (1 - 3): 53 - 61.
- [6] Patrick W H, Verloo M, Distribution of Soluble Heavy Metals between Ionic and Complexed Forms in a Saturated Sediment as Affected by pH and Redox Conditions[J]. *Water Science and Technology*, 1998, 37 (6 - 7): 165 - 171.
- [7] Miao S Y, DeLaune R D, Jugsu jinda A, Influence of Sediment Redox Conditions on Release/Solubility of Metals and Nutrients in a Louisiana Mississippi River Deltaic Plain Freshwater Lake [J]. *The Science of the Total Environment*, 2006, 371(1 - 3): 334 - 343.
- [8] 尚林源, 孙然好, 汲玉河, 等. 密云水库入库河流沉积物重金属的风险评价[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(12H): 344 - 348.
- [9] Tang Z, Yang Z, Shen Z et al. Distribution and sources of organochlorine pesticides in sediments from typical catchment of the Yangtze River, China [J]. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 2007, 53: 303 - 312.
- [10] Akcay H, Oguz A, Karapire C. Study of heavy metal pollution and speciation in BuyukMenderes and Gediz river sediments[J]. *Water Research*, 2003, 37: 813 - 822.
- [11] 李廷芳, 刘宝元. 北京地区土壤背景值图的编制 [J]. *地理学报*, 1989, 44 (1): 11 - 22.
- [12] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌等. 北京土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. *环境科学*, 2004, 25(1): 117 - 122.
- [13] Forstner W, Mittmann G T W. Metal pollution in the aquatic environment [M]. 1979. New York: Springer.
- [14] 罗燕, 秦延文, 等. 大伙房水库沉积物重金属形态分析及污染特征[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(12): 1370 - 1377.
- [15] 郭平, 张毅军, 万婷婷, 等. 长春市土壤中 Pb 含量、化学形态和空间分布及其影响因素[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2006, 36(增刊): 113 - 118.
- [16] 张玮萍, 许超, 夏北成, 等. 尾矿区污染土壤中重金属的形态分布及其生物有效性[J]. *湖南农业科学*, 2010(1): 54 - 56, 59.
- [17] Xiang dong Li, Iain Thornton. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(15): 1693 - 1706.
- [18] 上海, 上春霞, 仁子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析, *环境化学*, 2005, 21(5): 430 - 435.
- [19] Gonzalez MJ, Ramos L, Hernandez LM. Distribution of trace metals in sediments and the relationship with their accumulation in earthworms. *Int J Environ Anal Chem*, 1994, 57: 135 - 150.
- [20] 陈静生, 董林, 邓宝山, 等. 铜在沉积物各项中分配的实验模拟与数值研究 - 以鄱阳湖为例[J]. *环境科学学报*, 1987, 7(2): 140 - 149.
- [21] 张立成, 董文江, 郑建勋, 等. 湘江河流沉积物重金属的形态类型及其形成因素[J]. *地理学报*, 1983, 38(1): 54 - 64.
- [22] Pempkowiak, J., Sikora, A., & Biemacka, E. Speciation of heavy metals in marine sediments vs. their bioaccumulation by Mussels[J]. *Chemosphere*, 1999 39(2), 313 - 321.
- [23] Maiz I, Arambarri I, Garcia R. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factoranalysis [J]. *Environmental Pollution*. 2000, 110(1): 3 - 9.
- [24] Pueyo M, Lopex-Sanchez J F, Rauret G. Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn.
- [25] Muller G. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit [J]. *Umschau*, 1979, 79(2): 778 - 783.

- [26] 唐将,王世杰,付绍红等,三峡库区土壤质量评价[J]. 土壤学报,2008,45(4):601-607.
- [27] 董丽华,李亚男,常素云,等. 沉积物中重金属的形态分析及风险评价[J]. 天津大学学报,2009,42(12):1112-1117.

Analysis on Distribution and Partition of Heavy Metal in Sediments of Miyun Reservoir

Qiao Minmin¹ Ji Hongbing^{1,2} Zhu Xianfang¹, Gao Yanxin¹ Cao Wangjie¹ Xie Yuqian²

- (1. The Key Laboratory of Metropolitan Eco-Environmental Processes, College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002; 3. Civil & Environmental Engineering School, University of Sciences & Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract

Contents and spatial distribution of heavy metals in the sediments of Miyun Reservoir in Beijing were researched in this article, and the potential hazards of heavy metals was analyzed by the method of Risk assessment code(RAC) and Tucker3 model. The results showed that the contents of all heavy metals were higher than the background values of Beijing soils, and Heavy metals appeared certain enrichment. Organic matter fraction content for Cu accounted for 3% - 68% of the total contents; exchangeable and Bound to carbonates for Mn respectively accounted for about 1% - 18% , 7% - 31% of the total contents; Fe - Mn fractions contents for Pb, Zn respectively accounted for 12% - 53% , 4% - 27% of the total contents; other heavy metals were dominated by Fe - Mn oxides fraction and residual fraction, they accounted for more than 80% of the total contents. RAC showed Mn (except the sampling point 18) was a medium risk or high risk level; Pb, Zn and Cu were from low - risk to moderate risk level; Ni, V and Cr, Ti potential ecological risk was low. The conclusions will help in Beijing water source protection and providing a scientific basis for the formulation of security measures to protect human health.

Key words: Miyun Reservoir, heavy metals, speciation, Tucker3 model, risk assessment code (RAC)