

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016061401

时春景, 李红霞, 张言, 等. 永定河上覆水、间隙水和沉积物中重金属的分布特征[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 48-61.
SHI Chunjing, LI Hongxia, ZHANG Yan, et al. Distribution characteristics of heavy metals in overlying water-pore water-sediment in the Yongding River[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 48-61.

永定河上覆水、间隙水和沉积物中重金属的分布特征*

时春景¹ 李红霞¹ 张 言¹ 徐翔宇¹ 冯金国² 季宏兵^{1**}

(1. 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京, 100083; 2. 北京市地质工程设计研究院, 北京, 101500)

摘 要 采集了永定河及其支流清水河水样和表层沉积物各 11 个, 并通过高速离心获得间隙水样 10 个. 利用 ICP-MS 检测了上覆水中可溶性重金属 (Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb、Zn)、间隙水中可溶性重金属 (Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn) 的含量以及沉积物中重金属 (Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb、Zn) 的总量; 检测了样品的理化性质; 分析了水体及沉积物间重金属的分配系数. 结果表明, 上游采样点水化学类型主要为 Ca^{2+} - Mg^{2+} - HCO_3^- - SO_4^{2-} , 而下游采样点水化学类型则主要为 Na^+ - Mg^{2+} - Cl^- - SO_4^{2-} , 上游和下游的水化学类型呈现明显的差异性; 上覆水中 Mn 在位于下游的 7 号采样点含量超出生活饮用水卫生标准; 间隙水中的重金属普遍高于上覆水含量; 采用间隙水标准毒性单位 (IWCTU) 对间隙水重金属进行评价, 发现 Zn 在大部分采样点 (除 2、5、11) 及 Pb 在采样点 6、7、8 存在一定程度的毒性风险; Cd、Pb、Ni 等 3 种重金属在附近有煤矿分布的采样点的上覆水和沉积物中含量都较高, 需要特别注意的是 Hg 的分布也可能与煤矿开采有关. Pb、Cr、Mn 等 3 种重金属在沉积物与上覆水中的分配系数比较大, 而 Hg、Cd、Zn 则分配系数比较小; 重金属在上覆水间隙水及沉积物中的分布关系为沉积物>间隙水>上覆水; 分别对上覆水间隙水和沉积物中的重金属进行相关性分析及沉积物的主成分分析, 发现 Cd 和 Pb 在间隙水和沉积物中均存在显著的相关性, 沉积物中的 Cd、Pb、Ni、Hg、Cu、Cr 在第一主成分中具有较高的载荷值, 推断这几种重金属具有相同的来源.

关键词 永定河, 水化学类型, 上覆水, 间隙水, 沉积物, 重金属.

Distribution characteristics of heavy metals in overlying water-pore water-sediment in the Yongding River

SHI Chunjing¹ LI Hongxia¹ ZHANG Yan¹ XU Xiangyu¹ FENG Jinguo² JI Hongbing^{1**}

(1. Energy & Environment Engineering School, University of Science & Technology Beijing, Beijing, 100083, China;
2. Beijing Geological Engineering Design and Research Institute, Beijing, 101500, China)

Abstract: Eleven samples of water and surface sediment were collected in the Yongding River, with ten pore water samples obtained by high-speed centrifugation of the surface sediments. The dissolved heavy metals (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn) in these samples were analyzed by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, and relevant physicochemical properties were also determined. The partition coefficients of heavy metals between water and surface sediment were calculated. The results showed that the main hydrochemical type of the upstream part of the river in this research area was Ca^{2+} - Mg^{2+} - HCO_3^- - SO_4^{2-} , while that of the downstream part of the river was Na^+ - Mg^{2+} - Cl^- - SO_4^{2-} . Only the concentration of Mn in overlying water exceeded the limit for Drinking

2016 年 6 月 14 日收稿 (Received: June 14, 2016).

* 国家自然科学基金 (41173113) 和中国科学院百人计划项目资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41173113) and the 100 Talents Program of the Chinese Academy of Sciences.

** 通讯联系人, E-mail: jih_0000@126.com

Corresponding author, E-mail: jih_0000@126.com

Water Quality. Concentrations of the heavy metals in pore water were generally higher than those in overlying water. According to assessment of heavy metals in pore water based on interstitial water criteria toxic units (IWCTU), Zn for all sampling sites (except site 2, 5 and 11) and Pb for the three sites (site 6, 7 and 8) had a toxic risk to aquatic organisms. Cd, Pb and Ni showed high concentrations in both overlying water and sediment collected at sampling sites where the coal mining activities were carried out. High concentrations of Hg near the coal mines should also be taken into account. Pb, Cr and Mn showed higher partition coefficient values while the values were lower for the other three heavy metals (Hg, Cd and Zn). The distribution of all heavy metals in overlying water, pore water and sediment was sediment > pore water > overlying water. Among heavy metals in overlying water, pore water and sediment, Cd and Pb in both pore water and sediment were significantly correlated. The principal component analysis (PCA) results for the heavy metals in sediment demonstrated that Cd, Pb, Ni, Hg, Cu and Cr were present in the first principal component, indicating that these heavy metals probably had similar source.

Keywords: the Yongding River, hydrochemical type, overlying water, pore water, sediment, heavy metals.

大量研究表明,进入水体的重金属污染物绝大部分易于由水相转入固相,随着悬浮物的沉降进入沉积物^[1].沉积物在水体污染研究中具有特殊的重要性.一方面,沉积物通过对重金属的吸持和释放,影响水体和大气环境质量;另一方面,沉积物又是底栖生物的主要生活场所和食物来源,其中的重金属直接或间接地对底栖生物、上覆水生物致毒致害,并通过生物富集、食物链放大等进一步影响陆地生物以至人类^[1].目前国内一些学者已对铜陵相思河、黄河包头河段、湘江株洲段、淮河安徽段等河段进行了重金属在水体中迁移规律的相关研究^[2-6],黄廷林等学者研究了动力条件下重金属在水体中的释放规律^[7];Ali 对孟加拉河中重金属迁移规律进行了研究^[8],Kamala-Kannan 在对布利格德湖中水、沉积物及水草中重金属进行的评估中发现 Cd 和 Cr 在沉积物中的含量远高于水及水草中的含量^[9],Barlas 等对乌卢巴特湖中重金属分布的研究表明与上覆水相比重金属更多地存在于沉积物中^[10].

陈明在 2001 年对永定河门头沟段的研究中发现在上覆水中重金属含量低,其主要在沉积物中富集^[11].安长生在 2004 年对门头沟水质的监测结果表明,重金属在沉积物中部分出现超标现象^[12].梁涛等在 2000 年和 2001 年两次对永定河水质的分析中发现大部分重金属的含量低于国家的地表水质量Ⅲ级标准限值,Pb 的悬浮态比溶解态含量更高^[13].但这些水质评价均未涉及重金属在上覆水和沉积物中的分布规律.

本文通过对枯水期永定河水体中不同重金属在上覆水-间隙水-沉积物三者间分布特征的探究,旨在认识其迁移转化的规律,为潜在重金属污染提供科学的依据并为今后的重金属源头治理进行初步的探索.

1 材料和方法 (Materials and methods)

1.1 研究区域概况

永定河水系主要由洋河、桑干河和延庆县境内的纳水河在官厅水库附近汇合而成.本文所研究的官厅至三家店之间为永定河中游,是中山峡区,为高山峡谷地形,河水自其中川流而过.此段河长 110 km,天然落差 340 m,平均坡降 0.31%,水流急,水能资源丰富.雁翅至三家店一段,河道切割寒武系、奥陶系灰岩,岩石破碎,断层裂隙较多,岩溶发育,而岩层倾向又是顺河槽流向,透水性强,因此河道渗漏严重.中游地区是本市的暴雨区之一,支流沟短坡陡,植被覆盖度较差,是洪水及泥石流多发区.永定河流经的门头沟区过去为北京重要的煤矿产区.

1.2 样品采集

于 2014 年 10 月在永定河门头沟段自上游至下游及有煤矿区分布的清水河流域共布设了 11 个采

样点(图 1).所有采样点均采用 GPS 进行定位,获得准确的地理位置信息.采集适量的表层水样,经脚踏式不锈钢单板过滤器(装入 0.45 μm 玻璃纤维滤膜)过滤后装入经过 10%硝酸浸泡 24 h 的聚乙烯塑料瓶中,水样采集后分成两部分,一份加入适量的优级纯浓硝酸调 pH 值至 2 以下,这一部分用于水中阳离子及重金属的测试;另一份不加硝酸,该部分则用于水中阴离子的测试.现场测定水体的 pH、溶解氧、电导率等理化性质;用抓斗式采样器采集 0—15 cm 的表层沉积物,每份样品采集约 1 kg,装入干净密实的聚乙烯自封袋中,排出空气后密封.

样品采集后尽快运回实验室,经过预处理的水样贮存于 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中以待进行可溶性的微量元素及水样中阴阳离子的分析,泥样运回实验室后装入冷冻柜中冷冻保存.取每个沉积物样品一部分置于离心管中,以 4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 20 min,将上清液转移到 10 mL 离心管,将得到的沉积物间隙水加入硝酸保存.样品的采集、运输、保存具体参照《水和废水监测分析方法(第四版)》.

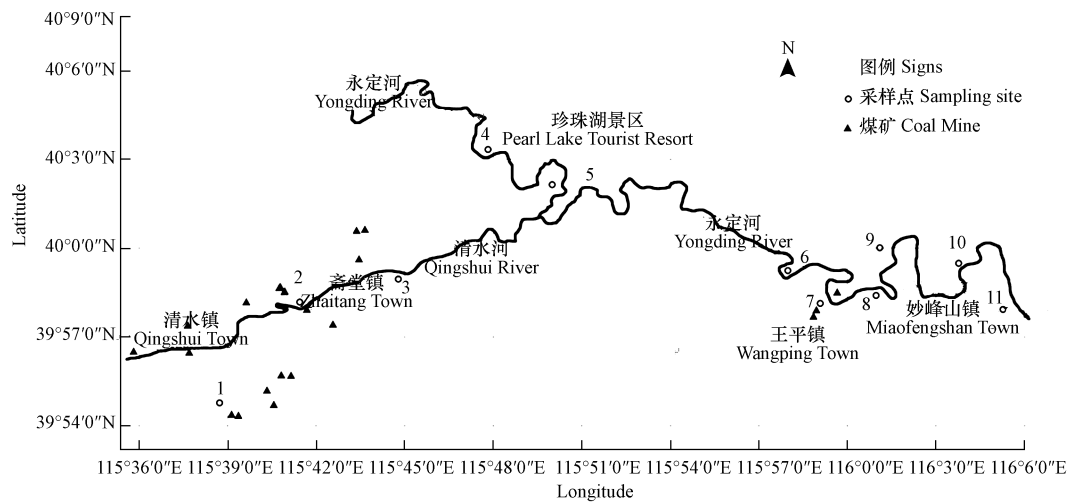


图 1 研究区域及采样点分布
Fig.1 Study area and sampling sites

1.3 样品处理与测试

将沉积物样品置于阴凉处自然风干,剔除其中的石块、植物残体等杂质,用研钵将样品磨细过 100 目筛.参照中国地质科学院地质实验测试中心标准 Q/GD001—2002-岩石、土壤、水系沉积物中微量元素的测试方法:取 0.1000 g 沉积物样品于 10 mL 左右的消化管里,加入 3.5 mL 的 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HF-HNO}_3$ (1:4:2),装入钢套中,在 190 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中保温 30 h;取出后,放在 200 $^{\circ}\text{C}$ 的电热板上蒸发至干;加入 0.5 mL 硝酸,蒸发至干(此步骤重复 1 次);最后加入 5 mL 8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸;再次放入钢套中,于 130 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 3 h;取出后用去离子水定容至 50 mL.

水样及沉积物样品皆通过 ICP-MS 测定重金属含量;阴阳离子测试委托白银市环境保护局采用离子色谱法测得,测试所用仪器:瑞士万通 MIC(测阴离子),美国戴安 ICS-900(测阳离子),误差控制在 5% 的范围内.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 水体的理化性质

由表 1 可见,因采样时正值北方的秋季,水温在 11—18 $^{\circ}\text{C}$ 之间,中午的水温比其他时间明显偏高,有几个采样点溶解氧出现过饱和现象,这可能与水体中藻类等水生植物光合作用产生氧气有关系;电导率的变化范围在 421—1232 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间,电导率值偏大可能与当地的生产、生活有关;pH 值在 7.64—9.69 之间,其中有 4 个点不符合地表水关于 pH 值为 6—9 的标准.采样点 6—11 号点代表永定河下游,其 pH 值及电导率高于采样点 1—5 号点代表的上游区域(除上游的 1、4 点及下游的 7 点之外).

表 1 上覆水的理化参数

Table 1 Physico-chemical parameters of overlying water

编号 Number	温度 Temperature/℃	溶解氧 DO/(mg·L ⁻¹)	电导率 EC/(μS·cm ⁻¹)	酸碱度 pH	氧化还原电位 ORP/mV
1	12.2	10.49	1066	8.34	-62
2	15.2	8.75	421	8.65	-78
3	12.3	11.44	660	7.64	-22
4	12.4	8.24	1082	8.10	-49
5	13.6	7.52	597	7.98	-42
6	17.1	14.60	906	9.05	-102
7	17.8	8.30	1232	7.83	-34
8	16.2	10.13	826	9.01	-100
9	14.5	14.23	896	9.01	-98
10	11.6	9.52	763	9.69	-134
11	14.4	9.60	754	8.62	-76

上覆水中各阳离子的平均浓度分布为 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 其中 Ca^{2+} 和 Na^+ 的变异系数比较大(表 2), 说明各采样点的阳离子成分存在差异. 在上游的 5 个采样点(4 号点除外) Na^+ 的浓度小于 Ca^{2+} , 在下游, 则出现相反的浓度关系(图 2). 水体中主要的阳离子为 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等 3 种离子. 阴离子的浓度分布为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$, 其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的变异系数比较大, 这两种离子随采样点不同浓度变化范围较大, 即在水体中的分布不均匀. 由阴、阳离子在永定河的沿程分布图可以看出沿永定河 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的含量从上游至下游总体呈现增大的趋势, 这可能与下游受到较多的人为影响有关; 结合水文地质学中关于煤系地层分布区多形成硫酸盐水的规律特点, 可以解释本研究中位于上游的 1 号点和下游的 7 号点(附近均有煤矿分布)阴离子主要以 SO_4^{2-} 为主的现象^[14]. 将采样点分成两个组别绘制水样 piper 图(图 3), 组 1 为沿河上游的 5 个点(1、2、3、4、5), 组 2 为沿河下游方位的 6 个点(6、7、8、9、10、11), 可看出, 上游的 5 个点的水化学类型主要为 Ca^{2+} - Mg^{2+} - HCO_3^- - SO_4^{2-} , 其中 4 号采样点的水化学类型为 Na^+ - Mg^{2+} - Cl^- - HCO_3^- , 组 2 的水化学类型主要为 Na^+ - Mg^{2+} - Cl^- - SO_4^{2-} , 说明从上游至下游水质化学类型发生了明显的变化, 由矿化度比较低的水质向矿化度比较高的水质进行转变^[15-18]. 据水文地质知识可知, 工业、生活污水及人畜粪便中含有大量的 Cl^- , 因此推断上游的 4 号采样点出现异常的原因为受到了人类活动的影响^[19].

表 2 上覆水中阴、阳离子浓度(mg·L⁻¹)

Table 2 Concentration of cations and anions in overlying water(mg·L⁻¹)

	最小值 Minimum	最大值 Maximum	均值 Mean	标准差 SD	变异系数 CV
Na ⁺	1.25	117.00	66.53	40.83	0.61
K ⁺	0.29	7.66	4.48	2.35	0.52
Mg ²⁺	0.43	48.30	31.53	13.53	0.43
Ca ²⁺	0.53	181.00	48.57	49.19	1.01
F ⁻	0.11	0.85	0.49	0.24	0.48
Cl ⁻	14.30	131.00	68.35	41.59	0.61
NO ₃ ⁻	0.08	3.13	0.71	0.99	1.38
SO ₄ ²⁻	25.70	339.00	130.92	87.15	0.67
HCO ₃ ⁻	83.95	178.85	137.29	29.49	0.21
TDS	109.50	662.61	238.81	183.91	0.77

2.2 上覆水中重金属分布

上覆水中各种重金属分布关系为 $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Hg} > \text{Cd}$ (表 3). 8 种重金属在上覆水中的含量除了 Mn 在位于下游的 7 号点超出了生活饮用水的限值外, 其他的重金属均低于地表水

I 级标准限值,与北京市环保局发布的 2015 年环境状况公报^[20]是相符合的.观察其变异系数,发现除了 Cd、Zn、Mn 等 3 种重金属, Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb 在上覆水体中的分布比较均匀,浓度变化较小,可能是因为枯水季水体含水量不大,水流比较缓慢,沿途的流域面积减小,农田径流量随之减少,一些采样点的污染源也减少,造成水体中重金属含量的趋同,因此在水体中的分布趋于稳定^[21-24].

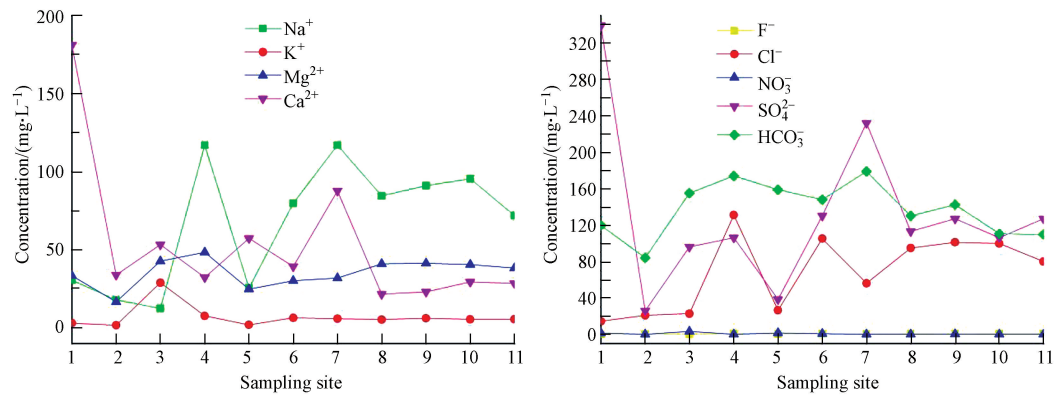


图 2 永定河阴、阳离子沿程分布
Fig.2 Distribution of cations and anions along the Yongding River

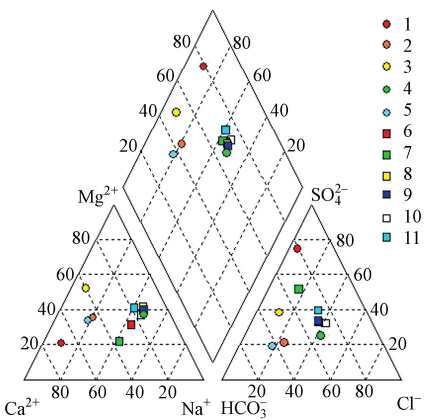


图 3 水样 piper 图
Fig.3 Piper diagram of water samples

表 3 上覆水重金属的分布特征(μg·L⁻¹)

	最小值	最大值	均值	标准差	变异系数	地表水 I / II / III 级标准
	Minimum	Maximum	Mean	SD	CV	Grade I for ground water
Cd	ND	0.042	0.015	0.012	0.800	1 / 5 / 5
Cr	0.737	1.440	0.998	0.216	0.216	10 / 50 / 50
Cu	0.541	2.460	1.531	0.633	0.413	10 / 1000 / 1000
Hg	0.024	0.037	0.029	0.004	0.138	0.05/0.05/0.1
Mn	1.910	179.000	22.596	52.288	2.314	100 *
Ni	1.590	7.950	3.285	1.872	0.570	20 **
Pb	0.103	0.415	0.209	0.092	0.440	10 / 10 / 50
Zn	3.250	34.700	14.929	10.925	0.732	50 / 1000 / 1000

注:表中带 * 的为生活饮用水卫生标准(GB5749—2006);表中带 * * 的为集中式生活饮用水地表水源地特定项目 Ni 的限值;ND, 未检出;Cd 的检出限为 0.002 μg·L⁻¹.

“ * ” Standards for drinking water quality (GB5749—2006); “ * * ” Limit value of Ni in the specific project of centralized drinking water sources; ND, not detected.; Detection limit of Cd is 0.002 μg·L⁻¹.

Mn 在王平村桥下(此点位于永定河下游)这一采样点含量超标,而在其他有煤矿分布的采样点 Mn 的含量差别不大,分析原因可能与附近居民的生活污水排放有关,另外需要注意的是该点附近有一个轴

承厂,该厂排放的污水很可能会导致水体中 Mn 的含量较高.Cd 在永定河上游的 4 号采样点含量出现最大值 $0.04\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,且位于上游的1 号采样点含量亦较高,Ni 在有煤矿分布的 1、7 两个点出现较高的含量(图 4),据此推断煤矿的开采与 Cd、Ni 在上覆水中的较高含量有关^[25-27].而 Pb 在 4 号点的含量也比较高,仅次于位于永定河下游最后两个采样点的值.分析其原因为位于珍珠湖景区下游的 4 号采样点受到了人为污染(景区开发,导致交通流量的增加,汽车尾气的排放也随之增加)而导致 Cd、Zn、Pb 含量偏高,这也验证了 4 号采样点正是由于人为污染而导致的水化学类型出现异常.

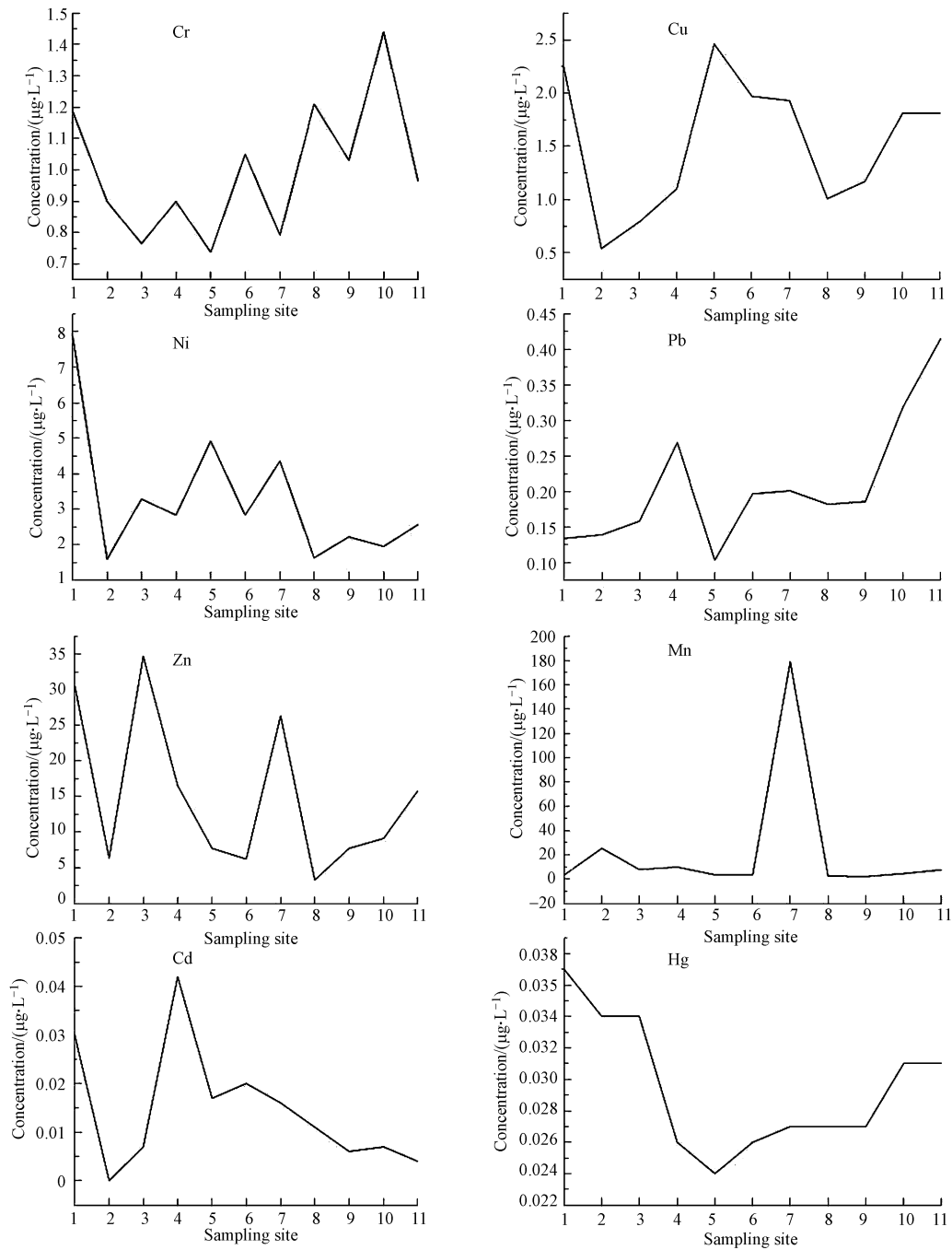


图 4 永定河上覆水中重金属沿程分布

Fig.4 Distribution of heavy metals in overlying water along the Yongding River

2.3 沉积物间隙水中重金属分布

2.3.1 沉积物间隙水中重金属分布特征

由于所设位于永定河下游的 9 号采样点,沉积物不易采集,故沿河岸采集了潮湿的土壤以代替,因

而该点没有对应的间隙水.沉积物间隙水中各重金属的分布规律为 $Mn > Zn > Ni > Cr > Cu \geq Pb > Cd$ (表 4),与上覆水中含量有一定的差异.Cr、Mn、Ni、Pb、Zn、Cu 都有含量超过相关标准的样品存在,说明间隙水比上覆水中重金属浓度有明显的增加.沉积物间隙水中 Mn 的含量范围为 $107\text{—}4201\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,最高可达上覆水体中 Mn 含量的 48 倍;Zn 的浓度范围为 $2.51\text{—}996\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,同上覆水体相比,最高也可达到后者的 29 倍;间隙水中 Ni 浓度范围为 $13.6\text{—}38.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,均值高出上覆水体 6 倍;Cr 浓度范围为 $4.19\text{—}21.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,均值可高出上覆水体中 Cr 12 倍;Cu 在沉积物间隙水中的含量为 $3.55\text{—}11.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,均值最高为上覆水体中 Cu 含量的 5 倍;Pb 在沉积物间隙水中的含量范围 $0.22\text{—}17.2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,可达上覆水体 34 倍,超出美国优先污染物国家推荐水质基准最大基准浓度近 3 倍;Cd 在沉积物间隙水中的范围为 $0.03\text{—}0.34\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,与上覆水体中含量比较,为后者均值的 11 倍.由此可知间隙水中所测得 Cr、Mn、Ni、Pb、Zn、Cu、Cd 的含量皆大于上覆水中这 7 种重金属的含量.

沉积物间隙水中的 Mn 均值超出生活饮用水卫生标准近 12 倍,这与 Mn 受氧化还原电位影响较大有关.在界面沉积物有机质的降解过程中,沉积物中铁锰充当氧化剂发生还原反应,通过解吸作用释放而进入孔隙水^[28],使得孔隙水中铁锰的浓度成几十倍至几百倍的增加^[29].而 Ni、Cu 间隙水与上覆水之间的浓度差别比较小,则是因为这两种元素受氧化还原电位变化的影响较小.

Zn 的含量最高值接近 $1000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,增加幅度最大,均值超出相关标准值近 10 倍,可能是由于这种元素化学性质比较活跃,在弱碱性的水质中虽然会形成沉淀固定在沉积物中,但这种形式并不稳定,容易受到水体理化性质改变的影响.余秀娟等对巢湖中重金属的形态分析发现 Zn 主要以弱酸可提取态存在,这种形态属于生物有效态,其含量越高,潜在生态危害越大^[30].沉积物间隙水作为连接上覆水和沉积物的桥梁,它的重金属含量可以间接反映出水体重金属的变化趋势,以此可以评定重金属的潜在环境危害.

表 4 沉积物间隙水中重金属分布特征($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 4 Distribution characteristics of heavy metals in pore water($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							
	最小值 Minimum	最大值 Maximum	均值 Mean	标准差 SD	地表水 I / II / III 级标准 Grade I / II / III for ground water	CCC	CMC
Cd	0.03	0.34	0.17	0.11	1/5/5	0.25	2.00
Cr	4.19	21.90	11.70	6.22	10 / 50 / 50	74.00(Cr^{3+}) /11.00(Cr^{6+})	570.00(Cr^{3+}) /16.00(Cr^{6+})
Cu	3.55	11.70	7.16	2.69	10 / 1000 / 1000	9.00	13.00
Mn	107.00	4201.00	1192.40	1340.99	100 *		
Ni	13.60	38.40	20.57	7.08	20 **	52.00	470.00
Pb	0.22	17.20	7.12	6.01	10 / 10 / 50	2.50	6.50
Zn	2.51	996.00	484.32	384.70	50 / 1000 / 1000	120.00	120.00

注:其中带*的为生活饮用水卫生标准(GB5749—2006);带**的为集中式生活饮用水地表水源地特定项目 Ni 的限值;CCC 为优先污染物国家推荐水质基准持续基准浓度(USEPA 2009);CMC 为优先污染物国家推荐水质基准最大基准浓度(USEPA 2009).“*” Standards for drinking water quality;“**” limit value of Ni in the specific project of centralized drinking water sources; CCC: Criteria Continuous Concentration (USEPA 2009);CMC: Criteria Maximum Concentration (USEPA 2009).

2.3.2 沉积物间隙水中重金属评价

由于我国对沉积物间隙水的质量缺乏相应的评价标准,本研究采用美国环保署颁发的间隙水标准毒性单位(IWCTU)^[31]对间隙水进行毒性级别的评级.

间隙水标准毒性单位公式:

$$IWCTU_{M_e} = \frac{[M_e]_{i,w}}{FCV_{M_e}}$$

(1)

式中, $[M_e]_{i,w}$ 表示间隙水中第 i 种溶解性重金属的浓度; FCV_{M_e} 表示重金属依硬度的最终慢性值

间隙水质量评价公式:

$$NI = \{ |(IWCTU)_{\max}^2 + (IWCTU)_{\text{mean}}^2|/2\}^{\frac{1}{2}}$$

(2)

表 5 各重金属 FCV 值计算公式
Table 5 Calculation formulas of FCV values for heavy metals

重金属 Heavy metals	依硬度的最终慢性值(FCV) Hardness-dependent (CaCO ₃ mg·L ⁻¹)/final chronic value (FCVs)
Cd	$FCV_{Cd} = CFa \times [\exp(0.7852(\ln CaCO_3 \text{ 硬度}) - 3.490)]$
Cu	$FCV_{Cu} = \exp((0.8545 \times \ln CaCO_3 \text{ 硬度}) - 1.465) \times 0.960$
Zn	$FCV_{Zn} = \exp((0.8473 \times \ln CaCO_3 \text{ 硬度}) + 0.7614) \times 0.986$
Ni	$FCV_{Ni} = \exp((0.8460 \times \ln CaCO_3 \text{ 硬度}) + 1.1645) \times 0.997$
Pb	$FCV_{Pb} = \exp((1.273 \times \ln CaCO_3 \text{ 硬度}) - 4.705) \times 0.791$

注:CFa=1.101672-(0.041838×lnCaCO₃ 硬度).

利用 IWCTU 可以直接反映间隙水中重金属的污染程度,而 NI 值则可以反映间隙水的污染水平,NI 按值大小可分成 0—1、1—2、2—3、3—5 及 5 以上 5 个等级,影响程度分别为无、轻微、中等、强及极强^[32].对各采样点沉积物间隙水中重金属影响级别进行评价(表 6),发现 Cu、Cd、Ni 等 3 种重金属在所有采样点对水生生物均不存在风险;大部分采样点(除 2、5、11)Zn 的 IWCTU 值超过 1,最大值为 4.85,据此推断 Zn 对水体水生生物存在不同程度的毒性风险;Pb 在采样点 6、7、8 的 IWCTU 值比较大,均超过 1,可推断 Pb 在这几个采样点存在潜在毒性风险;采样点 4、8 两点的 NI 值分别达到了 2.86 和 3.61,是所有采样点中最大的,说明这两个采样点存在比较高的潜在毒性风险,而 2、5、11 采样点 NI 值均小于 1,说明这 3 点不存在毒性风险.4 号采样点的较高影响级别印证了上文提到的在该采样点可能受到了人为污染;而 6、7、8 号采样点位于整个研究区域的下游,附近村落的生产活动尤其是过去曾持续了很长时间的煤矿开采必然对水体产生了影响,造成间隙水中重金属的较高影响级别,在较长的时期内将使水体存在一定的毒性风险.

表 6 各重金属的 IWCTU 值及影响级别
Table 6 IWCTU values of heavy metals and impact grade

采样点 site	Cd/IWCTU	Cu/IWCTU	Zn/IWCTU	Ni/IWCTU	Pb/IWCTU	ΣIWCTU	NI	影响级别 Impact grade
1	0.04	0.21	1.56	0.02	0.34	2.18	1.15	轻微
2	0.06	0.54	0.02	0.09	0.05	0.75	0.40	无
3	0.04	0.18	2.02	0.05	0.26	2.55	1.48	轻微
4	0.03	0.17	3.95	0.04	0.22	4.41	2.86	中等
5	0.07	0.23	0.05	0.05	0.42	0.82	0.32	无
6	0.16	0.52	1.76	0.05	1.66	4.15	1.38	轻微
7	0.13	0.11	2.43	0.05	1.39	4.09	1.81	轻微
8	0.18	0.31	4.85	0.12	2.35	7.82	3.61	强
10	0.08	0.33	2.19	0.07	0.79	3.46	1.63	轻微
11	0.02	0.27	0.07	0.06	0.53	0.95	0.40	无

2.4 沉积物中重金属的分布特征

沉积物中各种重金属含量关系为 Mn>Zn>Cr>Ni>Pb>Cu>Cd>Hg(表 7),在与北京市土壤背景值的比较中,可以发现各种重金属都有超过北京市土壤背景值的点存在,值得注意的是 Cd 在所有的点都是超标的,最大可超标 9 倍,其中在位于珍珠湖下游的 4 号点出现最大值,这与安长生 2004 年的监测结果是相同的^[12].Cd 在上游的 1 号和下游的 7 号两点出现较高的含量,则说明 Cd 可能与煤炭开采有关.Cr、Cu、Zn 等 3 种重金属在 9 号点比附近采样点的含量偏高,这与陈明等在 2001 年对永定河底泥的研究是一致的^[11],说明该点有新的重金属来源.位于永定河上游的 1、3、4 号 3 个点 Zn 含量超过北京市土壤背景值(图 5);沉积物中 Mn 的变化范围 229—731 mg·kg⁻¹,只有位于永定河上游的 1 号点超过了北京市土壤背景值;Cd、Pb、Zn 等 3 种重金属在位于永定河上游的 1、4 两个采样点含量都偏高,这与上覆水中 Cd、Pb、Zn 的分布特点是一致的.而下游的 7 和 11 号两个采样点 Cd、Cu、Hg、Ni、Pb 等 5 种重金属含量比较高,均超出北京市土壤背景值,需要注意的是上覆水和沉积物中 Pb 均在永定河下游的最后一个采样点含量出现最高值,这可能与 Pb 沿河流的累积效应有关,Hg 在 7 号采样点含量出现最高值,上游的 1 号点含量也较高,这两个采样点附近皆有煤矿分布,因而推测 Hg 与煤矿开采活动有关.

表 7 沉积物中重金属的分布特征(mg·kg⁻¹)

	最小值	最大值	均值	标准差	背景值 ^[33]
	Minimum	Maximum	Mean	SD	Background value
Cd	0.10	0.64	0.25	0.16	0.07
Cr	25.90	70.60	47.61	13.39	64.40
Cu	12.40	49.10	24.71	10.23	23.70
Hg	0.01	0.15	0.05	0.04	0.05
Mn	229.00	731.00	450.09	141.16	685.00
Ni	21.20	174.00	40.45	44.44	27.40
Pb	12.60	135.00	35.47	34.80	24.10
Zn	39.60	161.00	94.75	40.41	97.50

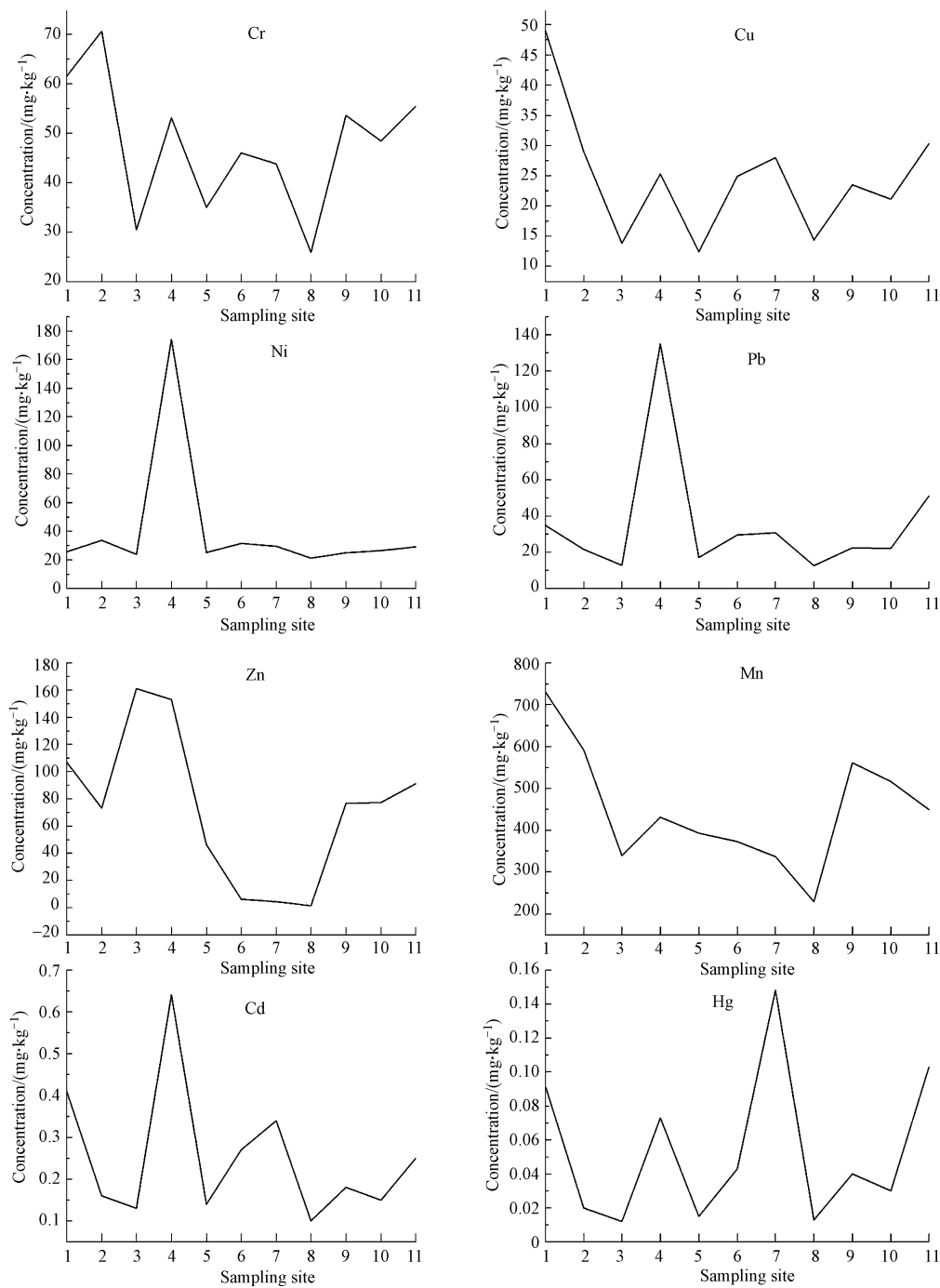


图 5 永定河沉积物中重金属沿程分布
Fig.5 Distribution of heavy metals in sediments along the Yongding River

2.5 重金属在沉积物和上覆水体中的分配系数

相关的研究表明,重金属进入水体以后,大部分会以沉淀或者络合态、螯合态的结合方式存在于沉积物中,因而呈现出沉积物中重金属浓度远远大于水中重金属的浓度.然而上覆水中重金属的低含量并不意味着水质是一直符合标准的,在外界条件改变(水体扰动、水的氧化还原条件等)的情况下,沉积物中的重金属会成为上覆水重金属的来源^[34],重新释放到上覆水中,造成上覆水重金属含量的增加,从而对环境造成危害.本文采用上覆水与沉积物比值的方法来计算重金属在两种介质中的分配系数,在一定程度上可以说明重金属在水体中的迁移能力^[35].

计算公式为:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (3)$$

式中, C_s ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、 C_w ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为体系达平衡状态时固相(沉积物)和液相(溶解态)中重金属含量.

由重金属在沉积物-上覆水中的分配系数图(图 6)可以看出 Pb 的分配系数的对数值为 5.15,与李国莲等关于巢湖沉积物-上覆水重金属分布特征的研究相吻合^[36].韩超南对重金属在沉积物-上覆水中的分配系数进行了修正,认为沉积物中重金属含量应当除去残渣态,因为重金属在水体中的迁移能力与其存在形态是密切相关的,只有有效态才能参与迁移转化的过程^[37].Wu 等^[38]发现某城市河流中的 Pb 进入水体后在自然沉降及水中腐殖质等有机质、无机离子的作用下赋存于沉积物中,并主要以残渣态这一形态存在.Mn、Cr 的分配系数介于 4.6—4.8 之间,高于其他几种重金属在沉积物-上覆水中的分配系数值^[38].高彦鑫等对密云水库上游矿区土壤重金属形态分析中得出 Cr 残渣态的含量高达 80% 以上^[39],相同的结论也存在于其他学者的研究中,因此 Cr 在水体中主要以稳定的形式赋存于沉积物中,从而造成其沉积物-上覆水分分配系数的偏大;而黄颜珠对比了大宝山矿区 Mn 在表层土及沉积物中的形态后发现 Mn 在环境中的变化比较迅速,且在环境迁移过程中,可以降低自身对环境的危害,残渣态的含量逐渐升高^[40].而 Hg、Cd、Zn 的分配系数比较低,Hei 等发现 Zn 在城市污泥中主要以酸可提取态存在^[41];Wojtkowska 对乌特拉塔河沉积物中重金属的研究中发现 Zn 主要以碳酸盐结合态及铁锰氧化态存在^[42],而 Cd 则根据采样点不同呈现不同的形态分布,主要以离子可交换态及有机结合态等形态存在,本文中 Hg 的分配系数与巢湖 3 个河口的分配系数比较低一致^[36],说明这 3 种重金属容易从沉积物中释放出来,即有效态含量较高,其潜在的环境危害比较大.

2.6 重金属在沉积物-间隙水-上覆水中的分布特征及相关性分析

上覆水、沉积物间隙水及沉积物三者中重金属含量呈递增趋势且变化趋势存在明显的一致性(图 7),可见重金属进入水体之后并不会一直以溶解态在上覆水中存在,而是会通过物理沉降和化学吸附等形式大部分在沉积物中存在,而且沉积物中含量高的元素在上覆水及间隙水中的含量也相对较高,沉积物中含量较低的则在其他两种介质中的分布也较低,即重金属在 3 种介质中的分布具有一定的相关性.影响重金属由沉积物向间隙水迁移扩散的因素有:①沉积物中可交换态重金属的含量;②沉积物和水相中沉淀剂的性质及含量,如沉积物中 AVS 的含量,溶液中碳酸盐、氢氧根的含量等;③溶液中络合剂的性质和含量,如可溶性腐殖酸、氨基酸、氨的含量等.沉淀剂与络合剂对重金属离子的争夺决定了水体沉积物中的重金属是否表现出生物毒性及重金属在沉积物-间隙水固液两相中的分配特征^[43].

由重金属在上覆水-间隙水-沉积物 3 种介质中的相关性(表 8)可知,上覆水中重金属的相关性比较小,间隙水中只有 Pb 和 Cd 显著性水平比较高,而沉积物中 Cd 与 Ni、Pb、Cr 与 Cu、Mn、Ni 与 Pb 的相关性都比较显著,尤其是 Pb 和 Cd 在间隙水和沉积物中的相关性都很高;沉积物的主成分分析(表 9)结果表明 Cd、Pb、Hg、Ni、Cu、Cr 在第一主成分中具有较高的载荷值,且上文提到沉积物中的 Cd 在所有采样点都是超标的,在有煤矿分布的区域含量会明显偏高,并且 Hg 在煤矿区附近含量也较高,说明这些重金属可能具有相同的来源,与煤炭开采活动存在密切的关系;Mn 在第二主成分中,说明存在别的来源,与上覆水中的 Mn 的来源推断是一致的.各重金属在上覆水中和间隙水(除 Pb、Cd)中的相关性都很小,这可能是因为进入水体的重金属主要赋存于颗粒态悬浮物中,相关的研究已经证明,重金属在水体悬浮物中的含量比较高,甚至超过沉积物中的含量^[44].Cd 不能形成独立的矿床,主要作为伴生元素出现在环

境中,Cd 与铅锌矿、煤矿、磷矿有密切的正相关关系,能在铅锌矿、含煤岩系、含磷地层周围形成 Cd 元素高值区.本文所研究区域虽然没有铅锌矿,但因为与 Pb 的相关性比较大,因而 Pb 含量高的采样点 Cd 的含量也比较高.

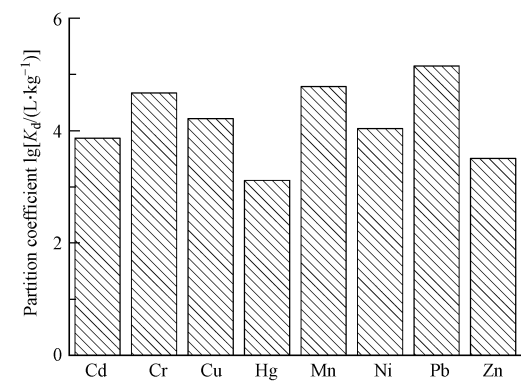


图 6 沉积物-上覆水分配系数对数图
Fig.6 Logarithmic graph of partition coefficient of heavy metals between sediment and overlying water

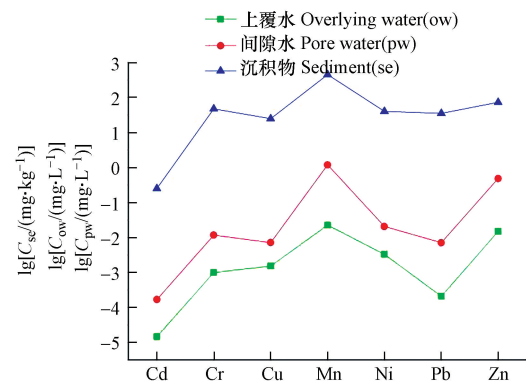


图 7 重金属在沉积物-间隙水-上覆水中分布对数图
Fig.7 Logarithmic graph of heavy metals distribution in sediment-pore water-water

表 8 上覆水-间隙水-沉积物中重金属的相关性
Table 8 Correlation of heavy metals in water-pore water-sediment

	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
上覆水	Cd	1						
	Cr	-0.045	1					
	Cu	0.310	0.105	1				
	Hg	-0.216	0.228	-0.208	1			
	Mn	0.007	-0.353	0.136	-0.147	1		
	Ni	0.514	-0.127	0.645 *	0.289	0.150	1	
	Pb	-0.102	0.318	0.054	-0.019	-0.038	-0.386	1
	Zn	0.257	-0.303	0.082	0.534	0.337	0.614 *	-0.069
间隙水	Cd	1						
	Cr	0.306	1					
	Cu	0.133	-0.052	1				
	Hg	na	na	na	na			
	Mn	0.282	0.194	0.194	na	1		
	Ni	0.471	0.582	-0.189	na	0.758 *	1	
	Pb	0.946 **	0.264	0.012	na	0.242	0.504	1
	Zn	0.449	0.226	-0.191	na	0.127	0.313	0.512
沉积物	Cd	1						
	Cr	0.378	1					
	Cu	0.529	0.750 **	1				
	Hg	0.607 *	0.316	0.619 *	1			
	Mn	0.227	0.834 **	0.753 **	0.134	1		
	Ni	0.815 **	0.191	0.050	0.169	-0.022	1	
	Pb	0.891 **	0.300	0.232	0.374	0.066	0.957 **	1
	Zn	0.354	0.246	0.146	-0.078	0.374	0.468	0.466

注：* * 表示在 0.01 水平（双侧）上显著相关；* 表示在 0.05 水平（双侧）上显著相关。
“ * * ” significant relevant at the level of 0.01; “ * ” significant relevant at the level of 0.05; na, not available.

表 9 沉积物重金属主成分分析
Table 9 PCA of heavy metals in sediment

成分 Component	初始特征值 Initial eigenvalue			旋转平方和载入 Rotating square and loading			重金属 Heavy metals	旋转成分矩阵 Rotated component matrix		
	特征值 Eigenvalue	贡献率 Contribution rate/%	累积贡献率 Cumulative contribution rate/%	特征值 Eigenvalue	贡献率 Contribution rate/%	累积贡献率 Cumulative contribution rate/%		PC1	PC2	PC3
1	3.888	48.595	48.595	3.888	48.595	48.595	Cd	0.900	-0.319	-0.220
2	2.101	26.263	74.857	2.101	26.263	74.857	Cr	0.707	0.559	0.165
3	1.263	15.789	90.647	1.263	15.789	90.647	Cu	0.724	0.606	-0.197
4	0.463	5.792	96.439				Hg	0.580	0.130	-0.719
5	0.186	2.328	98.767				Mn	0.569	0.702	0.373
6	0.067	0.837	99.603				Ni	0.694	-0.677	0.118
7	0.025	0.308	99.911				Pb	0.809	-0.562	-0.006
8	0.007	0.089	100.000				Zn	0.508	-0.194	0.691

3 结论(Conclusion)

(1)通过对永定河门头沟段及其支流水质化学类型分析得知,在河流的不同区域水质化学类型存在明显的差异性,其中位于上游的 4 号采样点的水化学类型为 $\text{Na}^+ \text{-Mg}^{2+} \text{-Cl}^- \text{-HCO}_3^-$,推断该点可能受到了人类活动的影响.

(2)上覆水中 Mn 在下游的 7 号采样点超出生活饮用水限值;沉积物间隙水中各重金属含量明显高于上覆水,其中 Pb、Mn 超出美国优先污染物国家推荐水质基准最大基准浓度;采用美国环保署颁发的间隙水标准毒性单(IWCTU)对间隙水进行毒性级别的评级,发现部分采样点存在重金属 Zn、Pb 的水体毒性风险.

(3)将沉积物中各种重金属与北京市土壤背景值进行比较,可以发现各种重金属都存在超过北京市土壤背景值的采样点.

(4)对重金属在上覆水-间隙水-沉积物中分布的研究发现,重金属主要存在于沉积物中;对重金属在沉积物-上覆水的分配系数分析,结果表明不同重金属在两种介质中的分配系数是不同,这可能与重金属在水体中的存在形态有关;对重金属在上覆水-间隙水-沉积物三者间进行相关性主成分分析,发现间隙水和沉积物中 Pb、Cd 存在显著相关,沉积物中 Pb、Cd、Hg、Ni、Cu、Cr 在第一主成分中具有较高的载荷值,说明这几种重金属有相同来源,与该地区的煤炭开采活动有密切的关系.

参考文献 (References)

[1] 朱青青,王中良.中国主要水系沉积物中重金属分布特征及来源分析[J]. 地球与环境,2012,40(3): 305-313.
ZHU Q Q, WANG Z L. Distribution and source of heavy metals in main drainage sediment, China [J]. Earth and Environment, 2012, 40 (3): 305-313(in Chinese).

[2] 陈莉薇,徐晓春,王军,等. 铜陵相思河流域重金属分布特征研究[J]. 环境科学,2014,35(8): 2967-2973.
CHEN L W, XU X J, WANG J, et al. Distribution of heavy metals in Xiangsi River valley of Tongling, China[J]. Environmental Science, 2014, 35(8): 2967-2973(in Chinese).

[3] 何江,王新伟,李朝生,等. 黄河包头段水-沉积物系统中重金属的污染特征[J]. 环境科学学报, 2003,23(1): 53-57.
HE J, WANG X W, LI C S, et al. Pollution character of heavy metals in the water-sediment system from Baotou section of the Yellow River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2003, 23(1): 53-57(in Chinese).

[4] 王沛芳,胡燕,王超,等. 动水条件下重金属在沉积物水之间的迁移规律[J]. 土木建筑与环境工程,2012,34(3): 151-158.
WANG P F, HU Y, WANG C, et al. Analysis on mobility of heavy metals between sediment-water under different hydrodynamic conditions [J]. Journal of Civil, Architecture & Environmental Engineering, 2012, 34(3): 151-158(in Chinese).

[5] 陈小威. 湘江株洲段表层水及沉积物重金属污染研究[D]. 湘潭:湖南科技大学硕士学位论文, 2011.
CHEN X W. The study of heavy metal pollution of water and sediments in Zhuzhou section of Xiangjiang River[D]. Xiangtan: Hunan

- University of Science and Technology, 2011(in Chinese).
- [6] 严睿文,李玉成. 淮河安徽段水及沉积物中重金属的研究[J]. 生物学杂志,2010,27(2): 74-75.
YAN R W, LI Y C. Study on heavy metals of water and sediments of Huaihe River in Anhui section[J]. Journal of Ecology, 2010, 27(2): 74-75(in Chinese).
- [7] 黄廷林. 水体沉积物中重金属释放动力学及试验研究[J]. 环境科学学报, 1995,15(4): 440-446.
HUANG T L. Study on heavy metal release kinetics and experiments in sediment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1995, 15(4): 440-446(in Chinese).
- [8] ALI M M, ALI M L, ISLAM M S, et al. Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh [J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring& Management, 2016, 5: 27-35.
- [9] KAMALA-KANNAN S, BATVARI B. P D, LEE K J, et al. Assessment of heavy metals (Cd, Cr and Pb) in water, sediment and seaweed (Ulva lactuca) in the Pulicat Lake, South East India[J]. Chemosphere, 2008, 71(7): 1233-1240.
- [10] BARLAS N, AKBULUT N, AYDOĞAN M. Assessment of heavy metal residues in the sediment and water samples of Uluabat Lake, Turkey [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2005, 74(2): 286-293.
- [11] 陈明,刘晓端,魏连伟,等.永定河上游水体与底泥中污染物的分布规律[J]. 岩矿测试,2001,20(2): 131-135.
CHEN M, LIU X D, WEI L W, et al. Distribution of pollutants in water and sediment along the upstream of Yongding River[J]. Rock and Mineral Analysis, 2001, 20(2): 131-135(in Chinese).
- [12] 安长生. 门头沟区地表水水质现状评价及趋势分析[J]. 环境工程,2010,28(4): 115-118.
AN C S. Surface water quality evaluation and development trends analysis of Mentougou District in Beijing[J]. Environmental Engineering, 2010, 28(4): 115-118(in Chinese).
- [13] 梁涛,张秀梅,章申. 官厅水库及永定河枯水期水体氮、磷和重金属含量分布规律[J]. 地理科学进展, 2001, 20(4): 341-346.
LIANG T, ZHANG X M, ZHANG S. Distribution of N,P and heavy metals in drought period of Guanting Reservoir and Yongding River [J]. Progress in Geography, 2001, 20(4): 341-346(in Chinese).
- [14] 肖长来. 水文地质学[M]. 北京:清华大学出版社, 2010.
XIAO C L. Hydrological geology[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2010(in Chinese).
- [15] 郇环,王金生,翟远征,等.北京平原区永定河冲洪积扇地下水水化学特征与演化规律[J].地球学报, 2011,32(3): 357-366.
HUAN H, WANG J S, ZHAI Y Z, et al. Chemical characteristics and evolution of groundwater in the Yongding River alluvial fan of Beijing Plain[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2011, 32(3): 357-366(in Chinese).
- [16] 温小虎,仵彦卿,常娟,等.黑河流域水化学空间分异特征分析[J]. 干旱区研究, 2004,21(1): 1-6.
WEN X H, WU Y Q, CHANG J, et al. Analyze on hydro-chemical spatial variation of Hei River drainage[J]. Arid Zone Research, 2004, 21(1): 1-6(in Chinese).
- [17] 胡春华,童乐,万齐远,等.环鄱阳湖浅层地下水水化学特征的时空变化[J]. 环境化学,2013,32(6): 974-979.
HU C H, TONG L, WAN Q Y, et al. Hydro-chemical temporal and spatial variation of ground water around Poyang Lake [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(6): 974-979(in Chinese).
- [18] 周嘉欣,丁永建,曾国雄,等.疏勒河上游地表水水化学主离子特征及其控制因素[J]. 环境科学,2014,35(9):3315-3324.
ZHOU J X, DING Y J, ZENG G X, et al. Major ion chemistry of surface water in the upper reach of Shule River Basin and the possible controls [J]. Environmental Science, 2014, 35(9):3315-3324(in Chinese).
- [19] THOMAS J, JOSEPH S, THRIVIKRAMJ K P. Hydrochemical variations of a tropical mountain river system in a rain shadow region of the southern Western Ghats, Kerala, India[J]. Applied Geochemistry, 2015, 63: 456-471.
- [20] 2015 年北京环境质量公报[EB/OL].[2016-7-9].2016, <http://www.bjepb.gov.cn>
Environmental quality bulletin of 2015, Beijing[EB/OL2016-7-9]. 2016, <http://www.bjepb.gov.cn> (in Chinese).
- [21] 马迎群,时瑶,秦延文,等.浑河上游(清原段)水环境中重金属时空分布及污染评价[J]. 环境科学,2014,35(1): 108-116.
MA Y Q, SHI Y, QIN Y W, et al. Temporal-spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in the upper reaches of Hunhe River(Qingyuan Section), Northeast China[J]. Environmental Science, 2014, 35(1): 108-116(in Chinese).
- [22] 简敏菲,李玲玉,徐鹏飞,等.鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征[J]. 环境科学,2014,35(5): 1759-1765.
JIAN M F, LI L Y, XU P F, et al. Spatiotemporal variation characteristics of heavy metals pollution in the water, soil and sediments environment of the lean River-Poyang Lake wetland[J]. Environmental Science, 2014, 35(5): 1759-1765(in Chinese).
- [23] ZHANG L, SHI Z, ZHANG J, et al. Spatial and seasonal characteristics of dissolved heavy metals in the east and west Guangdong coastal waters, South China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 95(1): 419-426.
- [24] PENG S. The nutrient, total petroleum hydrocarbon and heavy metal contents in the seawater of Bohai Bay, China: Temporal-spatial variations, sources, pollution statuses, and ecological risks[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 95(1): 445-451.
- [25] 王心义,杨建,郭慧霞. 矿区煤矸石堆放引起土壤重金属污染研究[J]. 煤炭学报, 2006,31(6): 808-812.
WANG X Y, YANG J, GUO H X. Study on heavy metals in soil contaminated by coal waste rock pile[J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(6): 808-812(in Chinese).
- [26] 廖四海,杜勇立,刘振华,等.煤矸石堆放地周围土壤中重金属的污染特性及评价[J]. 环境工程,2014,32(8): 118-120.

- LIAO S H, DU Y L, LIU Z H, et al. The pollution characteristics and risk assessment of heavy metals in gangue piling site to surrounding soil[J]. *Environmental Engineering*, 2014, 32(8):118-120(in Chinese).
- [27] 杨建,陈家军,王心义. 煤矸石堆周围土壤重金属污染空间分布及评价[J]. *农业环境科学学报*,2008,27(3): 873-878.
- YANG J,CHEN J J,WANG X Y. Spatial distribution of heavy metals in soils around the coal waste rock pile and their environmental pollution assessment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3): 873-878(in Chinese).
- [28] 罗莎莎,万国江.云贵高原湖泊沉积物-水界面铁、锰、硫体系的研究进展[J]. *地质地球化学*,1999,27(3): 47-52.
- LUO S S, WAN G J. Research progress in Iron, manganese and sulfur system at lake sediment- water interface of Yungui plateau[J]. *Geology and Geochemistry*, 1999, 27(3): 47-52(in Chinese).
- [29] 蒋茗芳,郑乐平,孙为民.淀山湖上覆水与沉积物孔隙水中重金属的分布特征[J]. *环境化学*, 2003,22(4): 318-323.
- JIANG D F, ZHENG L P, SUN W M. Heavy metals distribution in water and sediment of Zhanshan Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(4): 318-323(in Chinese).
- [30] 余秀娟,霍守亮,符逢宇,等.巢湖表层沉积物中重金属的分布特征及其污染评价[J]. *环境工程学报*,2013,7(2): 439-450.
- YU X J, HUO S L, ZAN F Y, et al. Distribution characteristics and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of Chaohu Lake[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(2): 439-450(in Chinese).
- [31] EPA-Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms [EB/OL]. [2016-6-7],EPA-600-R-02-011.Washington, DC, 2005.<http://www.epa.gov>
- [32] TANG W Z, DUAN S H, SHAN B Q, et al. Concentrations, diffusive fluxes and toxicity of heavy metals in pore water of the Fuyang River, Haihe Basin[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 127: 80-86
- [33] 范拴喜.土壤重金属污染与控制[M].北京:中国环境出版社, 2011.
- FAN S X. Soil heavy metals pollution and control[M]. Beijing: China Environmental Press, 2011(in Chinese).
- [34] 耿岷,杨芬,韦朝阳,等. 风浪扰动对太湖水体中砷在水相-悬浮物相之间分配的影响[J]. *环境科学学报*,2015,35(5): 1358-1365.
- GENG D, YANG F, WEI C Y, et al. Effects of wind-wave disturbance on the partition of arsenic between the water-suspended solids phase of Lake Taihu[J]. *Acta Scientiae Circumstantia*, 2015, 35(5): 1358-1365(in Chinese).
- [35] 金相灿. 污染物环境化学[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1992: 376.
- JIN X C. Pollutants environmental chemistry[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1992:376(in Chinese).
- [36] 李国莲,刘桂建,姜萌萌,等. 巢湖表层沉积物与上覆水体中重金属分配特征及其相关性研究[J]. *中国科学技术大学学报*, 2011,41(1): 9-15.
- LI G L, LIU G J, JIANG M M, et al. Partition characteristics and correlation of heavy metal between sediment and surface water from Chaohu Lake[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2011, 41(1): 9-15(in Chinese).
- [37] 韩超南,秦延文,郑丙辉,等. 应用相平衡分配法建立湘江衡阳段沉积物重金属质量基准[J]. *环境科学*, 2013,34(5): 1715-1724.
- HAN C N, QIN Y W, ZHENG B H, et al. Application of equilibrium partitioning approach to establish sediment quality criteria for heavy metals in Hengyang section of Xiangjiang River[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(5): 1715-1724(in Chinese).
- [38] WU Q H, ZHOU H C, TAM NORA F Y., et al. Contamination, toxicity and speciation of heavy metals in an industrialized urban river: Implications for the dispersal of heavy metals[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 104(1-2): 153-161.
- [39] 高彦鑫,冯金国,唐磊,等. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价[J]. *环境科学*, 2012,33(5): 1707-1717.
- GAO Y X, FENG J G, TANG L, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in iron and gold mine soil of Miyun reservoir upstream [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(5): 1707-1717(in Chinese).
- [40] 黄颜珠. 大宝山矿区 Mn、Cu、Cd、Pb 和 As 环境地球化学效应研究[D]. 广州:华南理工大学硕士学位论文, 2010.
- HUANG Y Z. Study on geochemical environmental effects of Mn, Cu, Cd, Pb and As in Dabaoshan Mine, Guangdong Province[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2010(in Chinese).
- [41] HEI L, JIN P W, ZHU X P, et al. Characteristics of speciation of heavy metals in municipal sewage sludge of Guangzhou as fertilizer[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, 31: 232-240.
- [42] WOJTKOWSKA M, BOGACKI J, WITESKA A. Assessment of the hazard posed by metal forms in water and sediments[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 551-552: 387-392.
- [43] 樊庆云,何江,薛红喜,等. 南海湖沉积物重金属形态分布及其对水质影响的研究[J]. *沉积学报*, 2007,25(4): 612-618.
- FAN Q Y, HE J, XUE H X, et al. Study on distribution, speciation and impact on water of heavy metals in sediment of Nanhai Lake[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(4): 612-618(in Chinese).
- [44] 秦延文,韩超南,张雷,等. 湘江衡阳段重金属在水体、悬浮颗粒物及表层沉积物中的分布特征研究[J]. *环境科学学报*,2012,32(11): 2836-2844.
- QIN Y W, HAN C N, ZHANG L, et al. Distribution of heavy metals among surface water, suspended solids and surface sediments in Hengyang section of Xiangjiang River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(11): 2836-2844(in Chinese).