下茹越水库沉积物中若干重金属形态的分布及其与沉积物粒径的关系

逯 超，孟耀斌，何寿亮

（北京师范大学减灾与应急管理研究院，地表过程与资源生态国家重点实验室，环境演变与自然灾害教育部重点实验室，北京 100875）

摘要：为研究半干旱半湿润地区水库中重金属各种形态分布规律，对位于滹沱河上游的下茹越水库沉积物进行采样，分析了 Cu，Pb，Zn，Cr，Ni，Fe 6 种重金属总含量及各种形态含量。结果发现，重金属总量、碳酸盐结合态（除 Cr）、有机物结合态在沉积物表层含量较高，表层以下含量较低且变化不大。结合沉积物的粒径分布，建立了重金属各种形态含量与粒径分布关系模型，模型显示水库沉积物中 Cu，Zn，Pb 的可交换态在细颗粒沉积物中重金属强度最高，其他形态及总量在 5～50 μm，75～100 μm 2 个粒径区间呈现峰值，与重金属来源（铁矿、金矿）的粒径分布呈现很好的协同性。研究结果显示粒径在决定各种形态重金属含量方面有重要作用。

关键词：自然灾害学；重金属形态；沉积物；水库；粒径分布

中图分类号：P736.4+1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1674-2850(2013)21-2055-11

Distribution of heavy metals' species in the sediment of Xiaruyue reservoir and its dependence on the grain size

LU Chao, MENG Yaobin, HE Shouliang

(*Key Laboratory of Environment Change and National Disaster, MOE, State Key Laboratory of Earth Surface Processes and Resources Ecology, Academy of Disaster Reduction and Emergency Management, Beijing Normal University, Beijing* 100875, *China*)

Abstract: As a representative reservoir receiving mineral loadings in semi-humid/semi-arid region, Xiaruyue reservoir in the upstream of Hutuo river basin was sampled to investigate the distribution of heavy metals' species. The content of the different species of six heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Fe) was analysized. The results showed that the carbonate-bound species (except Cr), the organic-bound species as well as the total concentration of the heavy metals were considerably higher in the surface sediment layer than those below. With the grain size distributions of the sediment samples as descriptors, linear model was used to describe the dependence of heavy metal concentration, viz, the total value or the species-specific value. The optimized models highlighted two grain size ranges, viz, 5—50 μm and 75—100 μm, which contributed highly to the carbonate-, Fe-Mn-oxide-, organic-bound species of Cu, Zn and Pb. These two grain size ranges coincided respectively with the size distribution of gold mining and iron mining tailing grains, implying that grain size played a critical role in determining the concentration of heavy metals in reservoir sediments in semi-humid/semi-arid region.

Key words: natural disaster; heavy metal speciation; sediment; reservoir; grain size

0 引言

金属矿山开发往往伴随着废矿石、尾矿中重金属的淋出和迁移，在环境保护不完善的地区，矿山

基金项目："十二五"国家科技支撑计划项目（2012BAJ24B00）；高等学校博士学科点专项科研基金（20090003120016）

作者简介：逯超（1989—），男，硕士研究生，主要研究方向：防灾减灾工程

通信联系人：孟耀斌，副教授，主要研究方向：环境风险分析、化学品生态风险分析. E-mail：yaobin-meng@bnu.edu.cn

周边环境的重金属污染可通过洪水等地表过程扩散到更大的区域[1]。考虑到水库往往是生产生活的主要水源（特别在半湿润半干旱山区尤为重要），如果水库接纳上游矿山来水的话，重金属有可能对大量公众形成暴露，存在较大的环境风险，因此水库中的重金属含量非常值得关注。进入水库的重金属经过复杂的物理化学反应主要集中在沉积物中[2~4]，在适当的物理、化学条件下，沉积物中重金属可转化为较为活泼的形态，甚至成为可溶态[5]，随着水资源的取用被富集和转移，导致对公众健康或生态产生危害。沉积物或土壤中的重金属可以按照文献[6]的方法分为残渣态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态、碳酸盐结合态和可交换态，也可以按照欧洲研究者的分类方式分为4种：弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态[7]，考察重金属潜在污染区内重金属各种形态的分布和影响因素[1,8~10]，成为研判重金属环境风险的关键[11]。

半湿润半干旱地区降水年内分配差异大，中小型水库的水位、水域面积等随季节变化大，相对更容易导致重金属形态的变化[12~14]。关于湿润地区湖库中沉积物重金属形态的分布研究较多[15~20]，但是对于半湿润半干旱地区的研究较少。这里以滹沱河上游下茹越水库为例，分析了其沉积物中重金属含量（包括总含量和各形态含量）及其与沉积物粒径的关系，以期为类似地区重金属矿区集水水库中重金属污染的潜在环境风险提供基础资料和分析工具。

1 研究区概况

下茹越水库位于山西省滹沱河上游，如图1所示。

水库集水面积1 356 km^2，海拔972 m，该地区年均降水345～588 mm，属于半湿润半干旱地区，降雨集中在夏秋，矿产资源丰富且植被覆盖率较低。该地区在20世纪后期，铁矿、金矿开采强度大，且存在乱采乱开现象。尽管经过整治，小矿场被关闭，开矿秩序和环境保护得到很大改善，但是遗留大量的废矿（石）和尾矿，存在潜在的重金属污染环境风险。

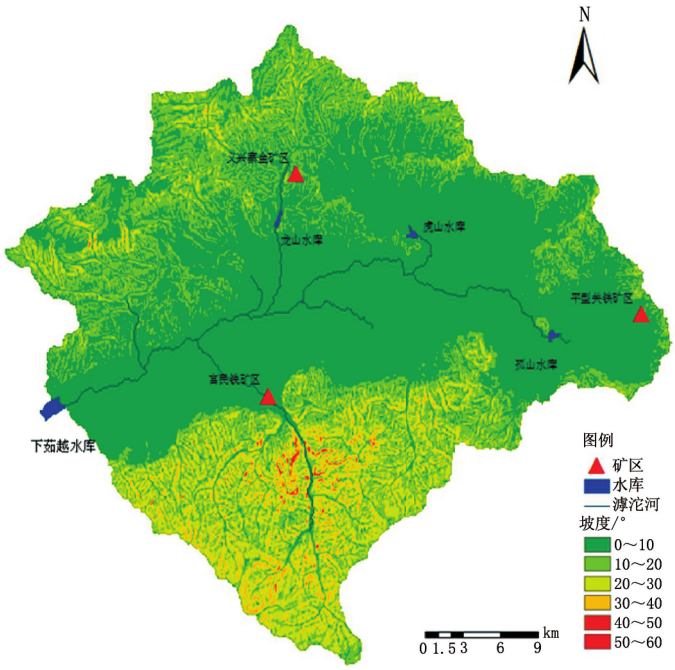

图1 研究区示意图
Fig. 1 Schematic diagram of study area

2 实验与研究方法

2.1 样品采集

水库水样和尾矿采集于2012年7月23日至8月3日，该采样期间区域内有明显降雨。沉积物采样时按照5个深度（D1～D5）采集。

尾矿样品用聚乙烯自封袋常温保存，水库水样用聚丙烯样品瓶收集并低温（＜4℃）冷藏。尾矿样品在采样6 h内检测。沉积物样品每个深度的样品均分为2份，第一份用于不同重金属不同化学形态提取；第二份自然风干，用于测量含水率、粒径和重金属含量。第一份样品在沉积物采集后24 h内开始提取（提取方法见2.2.1），提取液用玻璃样品瓶密封低温（＜4℃）保存。水库水样和提取液样品均带回实验室后进行重金属含量检测。

2.2 样品分析

2.2.1 沉积物各种重金属形态的提取

沉积物中含水较多，根据含水率的高低称量2～3 g沉积物样品用于提取。但提取的最终数量结果

则根据风干实验实测含水率将样品折算为沉积物中实际干固体质量后，以此计算重金属含量（μg 重金属/g 干固体）。

沉积物重金属的化学形态分级和提取采用基于沉积物中重金属形态分析的 TESSIER 等[6]的五步法（如表 1 所示），结合崔研等[21]的做法对 Cd，Cu，Pb，Zn，Cr，Ni，Fe 7 种重金属不同形态进行提取。

表 1 重金属化学形态顺序提取法

Tab. 1 Sequential extraction method of heavy metals' chemical forms

步骤	提取液	提取液浓度	提取液体积/mL	提取时间/h	提取温度/℃	重金属形态
1	$MgCl_2$	1.00 mol/L	16.0	1	室温	可交换态＋水溶态
2	HAc/NaAc(pH=5)	1.00 mol/L	16.0	6	室温	碳酸盐结合态
3	$NH_2OH \cdot HCl$	0.04 mol/L	40.0	5	95±1	铁锰氧化物结合态
4	H_2O_2	30%（体积比）	10.0	先提取 2 h，后	86±1	有机物结合态
	HNO_3	0.02 mol/L	6.0	补加再提取 3 h		
5	NH_4Ac	3.20 mol/L	10.0	0.5	室温	

表 1 中步骤 1 提取结果未将提取样品中水溶态重金属和可交换态重金属区分，但水库水中各种重金属均未检出（见 3.1），所以步骤 1 提取结果中只包含可交换态重金属。

这里分别用 exc，car，iro，org 4 种下标表示某重金属的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物结合态，用 tot 下标表示重金属总含量。

2.2.2 重金属含量室内分析

提取液中重金属含量、水库水样中重金属含量以及风干沉积物中总的重金属含量均用电感藕合等离子体发射光谱仪（inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy，ICP-OES）测量。尾矿及矿石中重金属含量测量用 Delta DP-6000 便携式 X 射线荧光（X-ray fluorescence，XRF）矿石分析仪。

2.2.3 沉积物粒径分析方法

沉积物含水率测量时，称量 5 g 沉积物，静置于室内，风干 1 周后称量，计算出含水率。沉积物风干后，首先目视拣出其中较大的沙粒弃用，然后利用 MasterSizer 2000 激光粒度分析仪[22]测量沉积物粒径，并用 Malvern 软件进行粒径分析。

2.3 重金属含量与粒径分布关系模型的优选

为探索沉积物中重金属的含量（总量及各形态含量）与沉积物颗粒物粒径的关系，这里尝试建立通过粒径分布来估算沉积物中重金属含量的模型结构并进行优选。

概念上，每个粒径分布区间的颗粒都含有重金属，因此沉积物中重金属含量可理解为各个粒径分布区间上的重金属含量之和［如式（1）所示］。方法上，将沉积物根据粒径大小划分为若干区间，以每个区间内粒径的含量百分数为自变量，通过回归可求得各区间内的重金属强度，如式（1）～式(3)所示。

$$C = \sum_{i=1}^{N} C_i, \tag{1}$$

$$C_i = x_i \cdot A_i, \tag{2}$$

$$C = \sum_{i=1}^{N} x_i \cdot A_i, \tag{3}$$

其中，N 为粒径范围内划分区间的个数；C 为沉积物中某种形态重金属含量（mg/kg）；C_i 为第 i 个区间内某种形态重金属含量（mg/kg）；A_i 为第 i 个颗粒物重量占总颗粒重量的比例；x_i 为第 i 个粒径区间的重金属强度，物理意义指区间单位重量土壤颗粒中的该种形态重金属的含量（mg/kg）。

结合国内外的土壤粒径划分方案，选取胶体、粗粘粒、粉粒、极细砂砾-粉粒、极细砂砾、砂砾以上等组分的代表性粒径范围，即 0～2，2～5，5～50，50～75，75～100，100 μm 以上等 6 个分段作为

粒径划分基础分段。以这6个基础分段为基础，允许相邻的区间合并，从所有可能的粒径划分组合中选出最优的区间划分方法，同时将基于该划分方法的模型作为最优模型。

模型的优选采用AIC信息准则（Akaike's information criterion）[23~24]，即

$$\mathrm{AIC} = M\log\left(\frac{\mathrm{RSS}}{M}\right) + 2K, \tag{4}$$

其中，RSS为模型预测值与实际值残差平方和；M为样本数目；K为模型参数。

以上建模过程在Matlab平台上完成。

3 结果与讨论

3.1 水库水、尾矿及废矿石重金属含量

水库水中重金属Cd，Cu，Pb，Zn，Cr，Ni，Fe，Mn都未检出。水库附近若干尾矿库中的尾矿及矿场周边废矿石测量结果如表2所示。

表2 不同的矿厂废矿石及尾矿中重金属的含量（mg/kg）

Tab. 2 Concentration of heavy metals in waste rocks and tailings for different mines (mg/kg)

类型	标注	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd
铁矿	尾矿	31.1±4.2	—	18.4±0.5	34.0±4.2	—	—
	尾矿	15.5±0.7	—	27.6±7.7	—	—	—
	尾矿	17.0±3.8	—	23.5±3.6	25.0±4.2	—	—
金矿	尾矿	57.0±7.1	133.3±5.7	221.0±45.3	32.0±1.4	—	—
	废矿石	127.0±148.5	107.6±84.0	169.5±113.8	81.5±10.6	—	—

注：‘—’表示未检出

由表2可以看出：Ni，Cd均未在尾矿中检出，铁矿尾矿中Pb未检出，而金矿中含有较高含量的Pb；同时，就Cu，Zn 2种重金属而言，金矿中的含量大于铁矿。

3.2 水库沉积物重金属总量及各种形态的含量

沉积物中总的重金属含量测量结果如表3所示。

表3 不同深度沉积物中各种重金属的含量

Tab. 3 Concentration of heavy metals in sediments at different depths

编号	深度/cm	Cd/(mg/kg)	Cr/(mg/kg)	Cu/(mg/kg)	Ni/(mg/kg)	Pb/(mg/kg)	Zn/(mg/kg)	Fe/(mg/kg)
D1	0～8	0.67	58.56	84.95	28.98	83.41	120.01	57 427.85
D2	8～16	0.43	57.02	32.85	25.09	21.24	63.15	29 317.20
D3	16～24	0.19	53.27	22.69	25.20	11.16	48.06	30 910.45
D4	24～32	0.19	54.27	24.05	25.24	11.36	50.03	30 612.40
D5	32～40	0.20	54.94	23.20	25.89	10.89	48.73	30 631.90

由表3可以看出：Fe含量很高，这与当地的土壤富铁特性[25]基本吻合，而Cd的含量很低，因此Cd的测量结果有很大的不确定性，这里不再讨论。

沉积物中各种形态重金属的测量结果表明（如图2所示）：Ni_{exc}，Pb_{exc}，Cr_{iro}未检出，而Fe_{exc}测量结果中只有3个检出值，含量都低于0.17 mg/kg. 以表层Cu，Pb，Zn为例，碳酸盐结合态和有机物结合态的含量量级相当，且明显高于铁锰氧化物结合态，可交换态的含量比以上3种结合态含量低一个量级以上。

碳酸盐结合态、可交换态相比较铁锰氧化物结合态、有机物结合态、残渣态3种重金属形态都是相对比较稳定的状态，可统称为稳定态[26~27]。对各个重金属不同形态分析可知，该水库中重金属（Cu，Zn，Cr，Ni，Fe）稳定态占95.1%以上，Pb稳定态占88.3%. 而稳定态中以残渣态为主，99.9%的Fe，96.2%的Ni，98.4%的Cr均为残渣态[28]。

铁锰氧化物结合态和残渣态为主，水溶态和离子交换态含量低的结果与山西汾河流域[29]研究结果

相同。冯素萍等[30]研究了褐土、潮土、棕壤3种土壤中Fe，Zn，Cu，Mn的含量，结果显示这3种土壤中4种重金属的分布规律一致：Fe＞Mn＞Zn＞Cu，并且重金属元素形态以残渣态为主，水溶态含量较低。这与研究中发现的水库沉积物中Fe，Cu，Zn之间含量大小关系完全相同（如表3所示）。同时冯素萍等[31]利用Tessier分级连续提取河流沉积物中的Fe，结果表明：Fe主要以硅酸盐的形式存在于残渣态中，而可交换态Fe未被检出，也与本实验结果相同。高彦征等[32]研究了未污染土壤中Cu的含量，表明Cu主要为氧化物结合态和残渣态，这与本实验中发现的Cu不同形态的分析结果类似。同时，水库表层沉积物中Cu含量在高彦征等[32]所测2种重金属含量范围内，但是表层以下沉积物中Cu含量则较小。

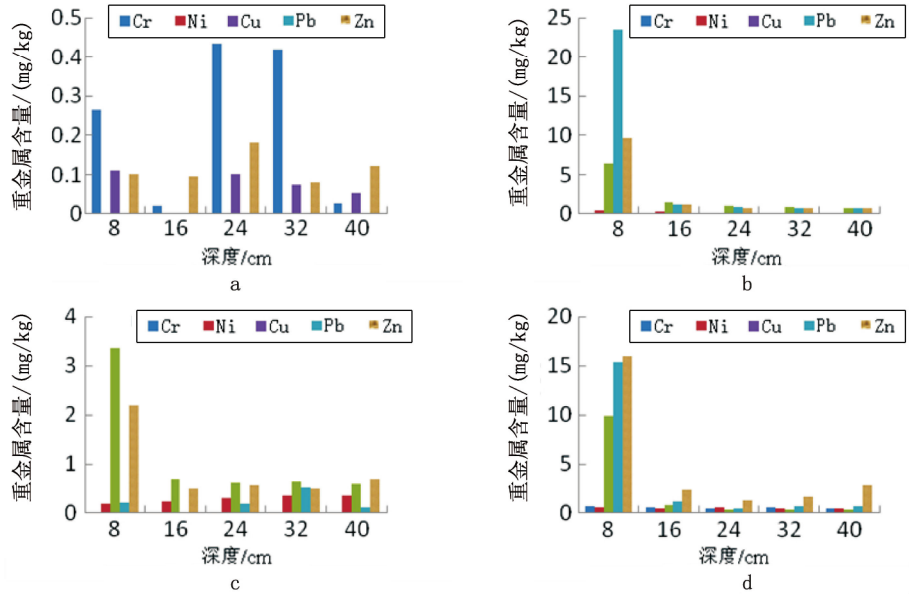

图2 不同形态重金属含量与深度的关系

Fig. 2 Relationship between the heavy metals' forms and the sediments' depth

a—可交换态；b—碳酸盐结合态；c—铁锰氧化物结合态；d—有机物结合态

a-Exchangeable; b-Bound to carbonates; c-Bound to Fe-Mn oxides; d-Bound to organic

3.3 沉积物中各形态重金属含量与深度的关系

3.3.1 重金属总量与深度的关系

对比表3中各个深度沉积物中各种重金属总含量可知：表层沉积物中的Fe，Cu，Pb，Zn含量普遍较高，而表层以下各层的各种重金属含量都普遍较低，且含量变化不大，而Ni，Cr虽然表层沉积物含量大于里层，但是随深度的变化规律没有Fe，Cu，Pb，Zn明显。这里发现的重金属含量随深度的变化规律与汤逊湖[15]、洪泽湖[16]、玄武湖[17]等研究中发现的规律很类似。但廖启林等[18]和陈振楼等[19]在太湖的研究结果与本研究发现的随深度变化的规律不同。

3.3.2 各种重金属不同形态含量与深度的关系

各种重金属的可交换态含量随深度未呈现明显的含量增减规律（如图2a所示）。碳酸盐结合态的重金属除Cr外，其他5种重金属在表层含量都很高，在表层以下各层含量变化很小（如图2b所示），这种规律对于各个重金属的有机物结合态同样存在（如图2d所示）。对于铁锰氧化物结合态而言Cu，Zn也符合这种规律，但Ni_{iro}呈现相反的变化趋势（如图2c所示）。Cr的各种形态中，优势形态为有机物结合态（除残渣态），与大明湖沉积物研究结果相同[20]。

3.4 沉积物中重金属和沉积物粒径的关系

3.4.1 粒径分布

沉积物各层粒径分布如图3所示。

由图3可以看出，尽管各层的粒径分布范围相近，但表层的粒径分布明显偏小，D1层中粒径为23.8 μm，而D2～D5层依次为48.6，45.9，46.6，47.5 μm. 5 μm以下的比例分别为1.68%，2.14%，1.86%，1.93%，2.02%.

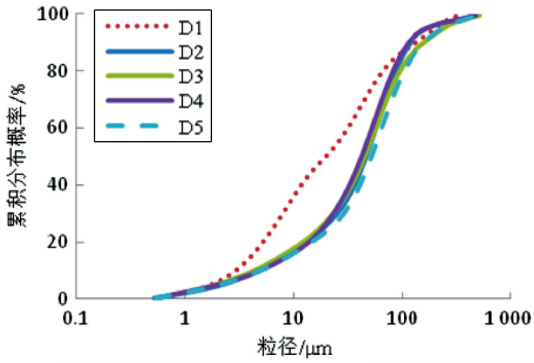

图3 沉积物粒径分布图

Fig. 3 Particle size distribution of sediments

3.4.2 重金属含量与粒径分布关系模型

由图2可知，表层重金属含量远大于底层，为探索沉积物中重金属含量（总量及各形态含量）与沉积物颗粒物粒径的关系，这里尝试建立通过粒径分布来估算沉积物中重金属含量的模型结构并进行了优选。优选出的模型如图4、图5所示。图4、图5横坐标表示粒径大小，图中显示了最优的粒径分段 A_i，每个分段上的数字表示每个分段的重金属强度 x_i（mg/kg）.

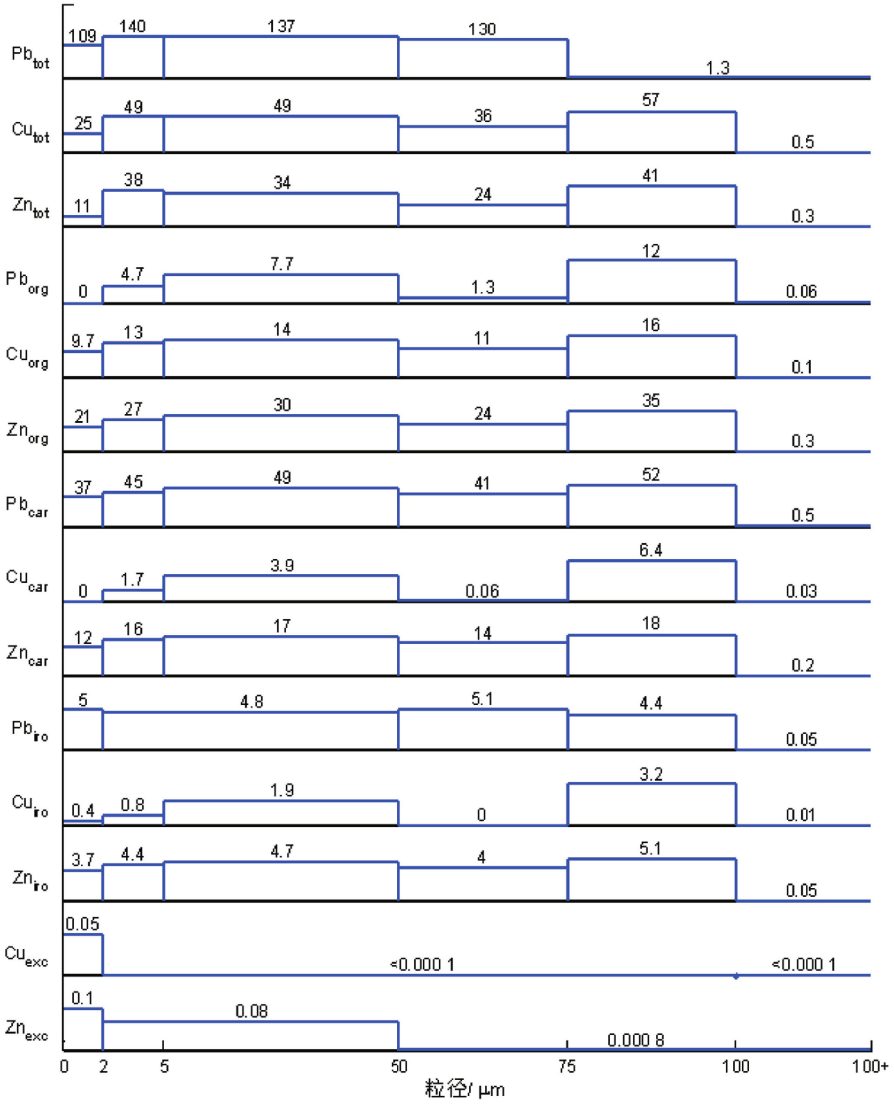

图4 粒径分段与各段重金属（Zn，Cu，Pb）强度关系图

Fig. 4 Relationship between the segmentation of the particle size and the intensity of heavy metals (Zn, Cu, Pb)

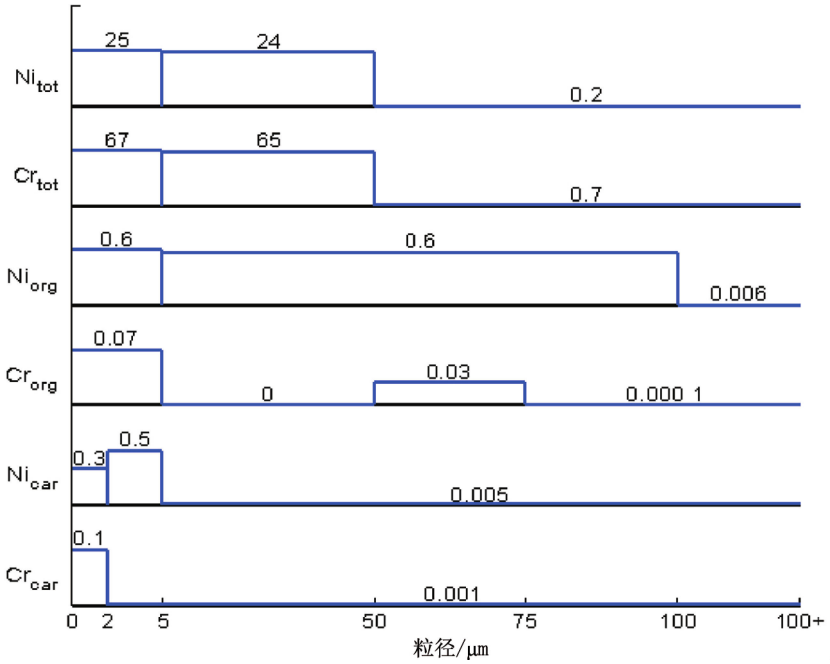

图 5 粒径分段与各段重金属（Ni，Cr）强度关系图

Fig. 5 Relationship between the segmentation of the particle size and the intensity of heavy metals (Ni, Cr)

由图 4 可以看出，可交换态的 Cu，Zn 在 0～2 μm 胶体中强度最高，随着粒径增加，强度迅速下降。其他形态的 Cu，Zn 表现出很强的一致性：其重金属强度 x_i 在 0～2 μm 区间较小，然后逐渐增大，5～50 μm 出现第一个高峰，在 50～75 μm 减少，而在 75～100 μm 又增大，出现第二个高峰，在 100 μm 以上，其重金属强度变得很小。Pb 体现出与 Cu，Zn 大体一致的变化规律（如碳酸盐结合态、有机物结合态），但是 Pb 的总含量在 75 μm 以下强度变化不大，75 μm 以上强度很低，而铁锰氧化物形态在 100 μm 以下强度基本不变，100 μm 以上强度几乎为 0. 由图 5 可以看出，Ni，Cr 总的重金属含量在 50 μm 以下时，其重金属强度基本一致，50 μm 以上，其强度变得很低。而碳酸盐结合态的 2 种重金属主要存在于 5 μm 以下的粘粒中（Cr 主要存在于 0～2 μm 胶体中）。关于重金属形态与沉积物颗粒粒径之间的关系，一般认为颗粒粒径越小重金属含量越大[8]，濯萌[33]对渭河杨凌-兴平段的研究也表明重金属总量主要分布在 75 μm 以下粒径范围内，这与本研究的结果类似。本研究结果中显示的双峰分布现象还未见报告。

遴选出的重金属含量与粒径分布关系最优模型的回归决定系数（R^2）如表 4 所示。由表 4 可以看出，重金属可交换态含量的回归决定系数整体偏小，这与可交换态重金属含量较低（不确定性较大）有直接关系。除 Cr 外，其他重金属的不同形态以及总含量的决定系数都很高，这说明式（1）～式（3）所建立的重金属含量与粒径分布关系模型能够很好地解释沉积物中重金属含量及各种存在形态的差别，这意味着粒径是沉积物中各种形态重金属含量的决定性因素。

表 4 AIC 优选模型回归决定系数（R^2）

Tab. 4 Coefficient of determination (R^2) calculated by the regression of AIC preferred model

形态	Cu	Zn	Pb	Fe	Ni	Cr
总含量	1.000	0.998	0.999	0.990	0.965	0.739
有机物结合态	0.996	0.998	0.991	0.927	0.826	0.766
碳酸盐结合态	0.975	0.996	0.994	0.856	0.877	0.039
铁锰氧化物结合态	0.970	0.968	0.547		0.703	
可交换态	0.543	0.262				0.252

考虑到水库沉积物中重金属来源主要包括汇水区自然源（流域母质）和人为源（污染）[34]，而本研究区内铁矿、金矿较为集中（如图1所示），因此这2种来源可能是导致重金属含量与粒径分布关系变化的重要原因。金矿生产的矿粉中，绝大部分的粒径在44 μm以下[35~36]。而铁矿破碎后的颗粒粒径要比金矿颗粒粗，集中在80 μm左右（相当于200目）[37~38]。金矿与铁矿2种颗粒粒径分布正好与图4所示重金属强度（A_i）的2个峰值（5～50 μm，75～100 μm）区间对应，呈现出明显的一致性。此外，图4中Pb_{tot}在2～50 μm强度最大，而在75 μm以上强度很小，与铁矿尾矿中Pb未检出、而金矿中含量较高的结果相符（如表2所示）。这些一致性似乎都意味着水库沉积物的重金属含量直接取决于来源（金矿或铁矿）。

为考察模型中粒径基础分段数值可能造成的不确定性，尝试将基础分段中的50 μm用44，55 μm代替，75 μm用60，70，74 μm代替，100 μm用180 μm代替，重新优选模型。但结果显示，改变50 μm和75 μm时，新选出最优模型的AIC值与原AIC值相比变化不大，且涨跌互现；而将100 μm变成180 μm时，AIC明显变大，说明模型明显恶化。这意味着模型对目前的测量数据已经做到整体的最优化。

3.5 深层沉积物中Pb，Cu，Zn相关性分析

由3.4沉积物中重金属和沉积物粒径的关系可知，沉积物粒径分布是水库沉积物中重金属总量及各形态含量的决定性因素。考虑到水库表层沉积物与表层以下沉积物的粒径分布相差较大（如图3所示），为进一步探讨沉积物中重金属含量的影响因素，对沉积物表层以下各种重金属总量含量作了相关性分析。为衡量相关性的不确定性，对所有表层以下样本进行组合，将其中5个数据以上的组合进行相关分析，然后取每2种重金属之间相关系数的中值、10%分位数和90%分位数。结果如表5所示。

表5 沉积物中各重金属总含量相关性分析

Tab. 5 Correlation analysis on the total content of heavy metals in sediments

重金属	Cu	Pb	Zn	Fe	Ni	Cr
Cu	1.000					
Pb	0.982 (0.671，0.991)	1.000				
Zn	0.999 (0.982，0.999)	0.979 (0.700，0.993)	1.000			
Fe	−0.224 (−0.429，0.843)	−0.334 (−0.501，0.755)	−0.202 (−0.427，0.912)	1.000		
Ni	0.490 (0.316，0.807)	0.393 (0.217，0.709)	0.520 (0.336，0.838)	0.715 (0.548，0.942)	1.000	
Cr	0.720 (0.417，0.857)	0.367 (0.255，0.697)	0.685 (0.392，0.828)	0.369 (0.130，0.633)	0.726 (0.524，0.841)	1.000

注：括号上方的数值表示中值，括号内的数值从左到右分别表示10%分位数和90%分位数

由表5可知，Cu和Zn的相关系数很高，其10%下限为0.98；Pb和Cu，Zn也有较强的相关性，但是相关性有明显的不确定性（10%下限分别为0.67和0.70）。这与图4模拟结果中显示的Cu_{tot}，Zn_{tot}，Pb_{tot}强度变化的一致性和差异性很吻合。虽然无法通过相关性判断出沉积物中Cu，Zn，Pb的主要来源相同，但是仍然可以明确这3种重金属在结晶、混合沉淀、吸附等物理化学过程中存在某种协同性。在其他研究者针对汤逊湖[15]和洪泽湖[39]沉积物表层重金属分布的研究中，Cu，Pb，Zn也有很好的相关性，与本研究得出的结果非常一致。

4 结论

对下茹越水库沉积物内重金属各种形态及总量的分布规律进行了初步探讨，得到以下结论：

1）水库沉积物中，6种重金属（Fe，Cu，Pb，Zn，Ni，Cr）的总量、碳酸盐结合态（除Cr）、铁锰氧化物结合态（Cu，Zn）、有机物结合态都在表层含量较高，而表层以下含量较低，且变化不大。

2）重金属含量与粒径分布关系模型显示，Cu，Zn，Pb的可交换态在细颗粒沉积物中强度最高，

其他形态及总量主要呈现5～50 μm，75～100 μm 2个峰值，与重金属来源（铁矿、金矿）的粒径分布呈现出很好的协同性，粒径似乎在决定各种形态重金属含量方面有关键作用。

研究中由于时间和条件限制，数据样本较少。这里仅对解析该水库沉积物中重金属含量及其形态的影响因素进行了初步尝试，在后续工作中可进一步夯实数据基础，提高模型和模型解译的可靠性。

[参考文献] (References)

[1] FOSTER I D L, CHARLESWORTH S M. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation[J]. Hydrological Processes, 1996, 10(2): 227-261.

[2] STEAD-DEXTER K, WARD N I. Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway stormwater[J]. Sci. Total Environ., 2004, 334(SI): 271-277.

[3] WAKIDA F T, LARA-RUIZ D, TEMORES-PENA J, et al. Heavy metals in sediments of the Tecate River, Mexico[J]. Environ. Geol., 2008, 54(3): 637-642.

[4] LI X D, WAI O W H, LI Y S, et al. Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China[J]. Appl. Geochem., 2000, 15(5): 567-581.

[5] DEGRYSE F, SMOLDERS E, PARKER D R. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications: a review[J]. Eur. J. Soil Sci., 2009, 60(4): 590-612.

[6] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Anal. Chem., 1979, 51(7): 844-851.

[7] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. J. Environ. Monit., 1999, 1(1): 57-61.

[8] DUQUESNE S, NEWTON L C, GIUSTI L, et al. Evidence for declining levels of heavy-metals in the Severn Estuary and Bristol Channel, UK and their spatial distribution in sediments[J]. Environ. Pollut., 2006, 143(2): 187-196.

[9] THORNE L T, NICKLESS G. The relation between heavy-metals and particle-size fractions within the severn estuary (U. K.) inter-tidal sediments[J]. Sci. Total Environ., 1981, 19(3): 207-213.

[10] SINOLUNGAN M T M, SOEROTO B, KONDO F, et al. The geochemical characteristics of sediment in Tondano lake, Indonesia: heavy metals and organic matter contents, and grain size distribution[J]. Paddy and Water Environment, 2008, 6(3): 341-348.

[11] JAIN C K. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India[J]. Water Res., 2004, 38(3): 569-578.

[12] MENG Y, HE S, LU C, et al. Field observed variation of exchangeable cadmium in soil with drought and rain and its implication for heavy metal environmental risk[C]//6th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. iCBBE 2012. Shanghai, China: IEEE Computer Society, 2012: 1-4.

[13] BLECKEN G T, ZINGER Y, DELETIC A, et al. Influence of intermittent wetting and drying conditions on heavy metal removal by stormwater biofilters[J]. Water Res., 2009, 43(18): 4590-4598.

[14] ADKINSON A, WATMOUGH S A, DILLON P J. Drought-induced metal release from a wetland at Plastic lake, central Ontario[J]. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 2008, 65(5): 834-845.

[15] 段雪梅，胡守云，杨涛. 武汉市汤逊湖沉积物重金属垂向变化的磁响应特征及环境意义[J]. 第四纪研究，2007，27 (6)：1105-1112.
DUAN X M, HU S Y, YANG T. Vertical variation of heavy metals and it's magnetic response property and environmental significance in core sediment from lake Tangxun, Wuhan, China[J]. Quaternary Sciences, 2007, 27(6): 1105-1112. (in Chinese)

[16] 冯金顺，朱佰万，黄顺生. 洪泽湖沉积物重金属和营养元素垂向分布研究[J]. 海洋地质动态，2009，25 (2)：34-38.

FENG J X, ZHU B W, HUANG S S, Vertical distribution of heavy metals and nutrients of sediments in the Hongze lake[J]. Marine Geology Letters, 2009, 25(2): 34-38. (in Chinese)

[17] 赵大勇，黄睿，马婷，等. 玄武湖沉积物中重金属垂向分布及污染评价[J]. 环境科学与技术，2012，35（9）：150-154.
ZHAO D Y, HUANG R, MA T, et al. Vertical distribution and pollution assessment of heavy metals in sediment of Xuanwu lake[J]. Environmental Science &Technology, 2012, 35(9): 150-154. (in Chinese)

[18] 廖启林，黄顺生，范迪富，等. 微量元素在湖积物、土壤的垂向分布与稻谷中的分配[J]. 第四纪研究，2005，25（3）：331-339.
LIAO Q L, HUANG S S, FAN D F, et al. Vertical distribution in lake sediment and soil sand partition within paddy for relevant trace element: preliminary testing results from eco-geochemical survey in Jiangsu[J]. Quaternary Sciences, 2005, 25(3): 331-339. (in Chinese)

[19] 陈振楼，许世远，柳林，等. 上海滨岸潮滩沉积物重金属元素的空间分布与累积[J]. 地理学报，2000，55（6）：641-651.
CHEN Z L, XU S Y, LIU L, et al. Spatial distribution and accumulation of heavy metals in Tidal flat sediments of Shanghai Coastal Zone[J]. Acta Geographica Sinica, 2000, 55(6): 641-651. (in Chinese)

[20] 冯素萍，李鑫，赵祥峰，等. 大明湖底泥沉积物中重金属形态分析[J]. 现代科学仪器，2006（6）：96-98.
FENG S P, LI X, ZHAO X F, et al. Speciation analysis of heavy metals in sediment from Daming lake[J]. Modern Scientific Instruments, 2006(6): 96-98. (in Chinese)

[21] 崔妍，丁永生，公维民，等. 土壤中重金属化学形态与植物吸收的关系[J]. 大连海事大学学报，2005，31（2）：59-63.
CUI Y, DING Y S, GONG W M, et al. Study on the correlation between the chemical forms of the heavy metals in soil and the metal uptake by plant[J]. Journal of Dalian Maritime University, 2005, 31(2): 59-63. (in Chinese)

[22] 舒霞，吴玉程，程继贵，等. Mastersizer 2000 激光粒度分析仪及其应用[J]. 合肥工业大学学报：自然科学版，2007，30（2）：164-167.
SHU X, WU Y C, CHEN J G, et al. Mastersizer 2000 laser particle size analyzer and its applications[J]. Journal of Hefei University of Technology: Natural Science, 2007, 30(2): 164-167. (in Chinese)

[23] AKAIKE H. Information theory as an extension of the maximum likelihood principle[C]//KOTZ S, JOHNSON N L. Breakthrouhgs in Statistics, New York, 1992: 610-624.

[24] BURNHAM K P, ANDERSON D R. Model selection and multi model inference: a practical information-theoretic approach[M]. 2nd ed. New York, USA: Springer-Verilag, 2002.

[25] 马志红. 五台山区五台群变质—沉积铁矿形成环境的分析[J]. 长春地质学院学报，1982（2）：31-34.
MA Z H, Genesis analysis of the metamorphic-sediment aryiron deposits in Wutai group, Wutai district Shanxi[J]. Journal of Changchun College of Geology, 1982(2): 31-34. (in Chinese)

[26] 蒋廷惠，胡蔼堂，秦怀英. 土壤中锌、铜、铁、锰的形态与有效性的关系[J]. 土壤通报，1989（5）：207，228-231.
JIANG T H, HU A T, QIN H Y. Morphology and effective relationship between zinc, copper, iron, and manganese in soils[J]. Chinese Journal of Soil Science, 1989(5): 207, 228-231. (in Chinese)

[27] 韩春梅，王林山，巩宗强，等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志，2005（12）：1499-1502.
HAN C M, WANG L S, GONG Z Q, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. Chinese Journal of Ecology, 2005, 24(12): 1499-1502. (in Chinese)

[28] 莫争，王春霞，陈琴，等. 重金属 Cu，Pb，Zn，Cr，Cd 在土壤中的形态分布和转化[J]. 农业环境保护，2002，21（1）：9-12.
MO Z, WANG C X, CHEN Q, et al. From distribution and transformation of heavy metals of Cu, Pb, Zn, Cr, Cd in soils[J]. Agro-environmental Protection, 2002, 21(1): 9-12. (in Chinese)

[29] 龚玲兰. 山西汾河河流生态地球化学特征与重金属污染机制[D]. 长沙：中南大学，2011.
GONG L L. The characteristics of eco-geochemistry and heavy metals pollution in Fenhe river in Shanxi province[D].

Changsha：Central South University，2011.（in Chinese）

[30] 冯素萍，刘慎坦，杜伟，等. 利用 BCR 改进法和 Tessier 修正法提取不同类型土壤中 Cu、Zn、Fe、Mn 的对比研究[J]. 分析测试学报，2009，28（3）：297-300.
FENG S P，LIU S T，DU W，et al. Assessment of Cu，Zn，Fe，Mn species in different soils by modified BCR and tessier extraction procedures[J]. Journal of Instrumental Analysis，2009，28(3)：297-300.（in Chinese）

[31] 冯素萍，高连存，艾子平，等. 小清河底泥沉积物的形态分析（Ⅰ）—主成分及次要成分分析方法研究[J]. 山东大学学报，2001，36（3）：319-325.
FENG S P，GAO L C，AI Z P，et al. The speciation analysis of the river sediment（I）：the major and minor composition of sediment[J]. Journal of Shandong University，2001，36(3)：319-325.（in Chinese）

[32] 高彦征，贺纪正，凌婉婷. 湖北省几种土壤的重金属镉、铜形态[J]. 华中农业大学学报，2001，20（2）：143-147.
GAO Y Z，HE J Z，LING W T，Fractionation of heavy metal cadmium and copper in some soils in Hubei province[J]. Journal of Huazhong Agricultural University，2001，20(2)：143-147.（in Chinese）

[33] 翟萌. 渭河杨凌-兴平段表层沉积物中重金属的环境地球化学研究[D]. 西安：陕西师范大学，2010.
ZHAI M. Study on environmental geochemistry of heavy metals in surface sediments for Yangling-Xingping section of Wei river[D]. Xi'an：Shaanxi Normal University，2010.（in Chinese）

[34] HUANG W W，JING Z. Effect of particle-size on transition-metal concentrations in the Changjiang（Yangtze-river）and the Huanghe（Yellow-river），China[J]. Sci. Total Environ.，1990，94(3)：187-207.（in Chinese）

[35]《黄金生产工艺指南》编委会. 黄金生产工艺指南[M]. 北京：地质出版社，2000.
Editorial Committee of Guide the Production Process of Gold. Guide the production process of gold[M]. Beijing：Geological Publishing House，2000.（in Chinese）

[36] 林海，王英杰，李天昕，等. 搅拌磨超细粉磨金精矿工艺的优化[J]. 北京科技大学学报，2004，26（3）：233-236.
LIN H，WANG Y J，LI T X，et al. Ultra-fine grinding gold concentrate processing technology with stirring mills[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing，2004，26(3)：233-236.（in Chinese）

[37] 张江龙，白俊. 浅谈峨口铁矿磨矿分级改造实践[C]//中国金属学会. 2009 中国选矿技术高峰论坛暨设备展示会论文集. 哈尔滨，2009：322-324.
ZHANG J L，BAI J. Discussion on Erkou iron mill reformation practice of ore grade[C]//The Chinese Society for Metals. 2009 Chinese Processing Technology Forum & Equipment Exhibition. Harbin，2009：322-324.（in Chinese）

[38] 董武斌，白俊. 峨口铁矿矿产资源的综合利用[J]. 矿山工程，2006（4）：18-20.
DONG W B，BAI J. Comprehensive utilization of mineral resources in Erkou iron ore mine[J]. Mining Enginerreing，2006(4)：18-20.（in Chinese）

[39] 余辉，张文斌，余建平，洪泽湖表层沉积物重金属分布特征及其风险评价[J]. 环境科学，2011，32（2）：437-444.
YU H，ZHANG W B，YU J P，Distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Hongze lake[J]. Environmental Science，2011，32(2)：437-444.（in Chinese）