

文章编号: 1000-0550(2007) 04-0612-07

南海湖沉积物重金属形态分布及其对水质影响的研究

樊庆云 何江 薛红喜 吕昌伟 宝金花

(内蒙古大学生态与环境科学系 呼和浩特 010021)

摘要 通过对包头市南海湖沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的形态、AVS 和 SEM、上覆水、上覆过滤水及沉积物间隙水重金属的系统分析, 结合南海湖为黄河新成牛轭湖的特点, 与黄河进行了对比, 研究了重金属在固、液两相间的迁移转化规律, 结果表明南海湖与黄河沉积物中重金属的残渣态非常接近, 反映了沉积的同源性, Pb 和 Cd 次生相则明显在南海湖发生富集, 上覆水中重金属 81.0% 以上均结合在悬浮物上, 南海湖水长期 Cu 超标的现象是由沉积物的释放造成的, 研究证明间隙水为重金属向上覆水迁移起到桥梁通道作用; 有机络合物的络合作用超过 AVS 的沉淀作用, 是导致 Cu 向水相扩散迁移的主导因子。

关键词 重金属 形态分析 沉积物 AVS 南海湖 黄河

第一作者简介 樊庆云 男 1968 年出生 高级工程师 博士研究生 环境地球化学、污染生态学

通讯作者 何江 E-mail ndjh@inu.edu.cn

中图分类号 X141 **文献标识码** A

沉积物被称为水体重金属的源和汇, 赋存于沉积物中的金属元素以不同的结合态存在, 环境条件的变化决定了重金属的形态转化及其在固、液两相间的分配^[1-4]。许多研究均认为水体沉积物中酸可挥发性硫化物 (Acid-labile Sulfide, AVS) 的含量是控制重金属在沉积物间隙水中的分配和生物可利用性的主导因子^[5-7]; 同时把测量 AVS 酸化过程中同时释放的重金属 (Simultaneous Extract Metals, SEM) 与 AVS 的当量浓度比值作为确定沉积物中重金属是否会产生生物毒性的判据, 即当 $[SEM]/[AVS] < 1$ 时, 重金属完全受硫化物控制, 水相中游离态重金属极少, 不会产生生物毒性; 而当 $[SEM]/[AVS] > 1$ 时, 水相中游离态重金属的浓度开始升高, 可能会产生生物毒性。包头市南海湖沉积物中 $[SEM]/[AVS] < 1$, 沉积物中重金属含量理应不会向上覆水迁移; 但在基本无外源排放的情况下, 上覆水体中的 Cu 浓度一直超出渔业水质标准, 并有逐年增加的趋势, 是否沉积物中 Cu 的释放是水体 Cu 超标的原因尚不清楚。本文在对南海湖水水质特性、上覆水、上覆过滤水、表层沉积物间隙水以及沉积物重金属形态分析的基础上, 通过与黄河包头段上游打不素断面的对比分析, 探讨了南海湖重金属由沉积物向上覆水迁移转化的规律和机理以及南海湖水水质 Cu 超标的原因。

1 研究区概况

南海湖 (E 109° 59' 2" ~ 110° 2' 26", N 40° 30' 08" ~ 40° 33' 32") 是黄河河道南移后留下的牛轭湖, 位于包头市东河区南海自然保护区内, 保护区面积 15.85 km², 南海湖面积约 3.33 km²。南海湖东西长约 3.5 km, 南北宽约 1.2 km, 湖深 0.8~3 m, 是一个封闭性浅水湖泊。在未封闭前, 南海湖水自西南流入, 向东北经弧形转弯后由东南向流出。在黄河向南改道的过程中, 南海湖西南入口逐渐淤死, 并于 1958 年在东部出口人工筑坝, 从而形成现有的湖面形状。南海湖的水深分布也因原有黄河河道冲蚀和淤积而形成现有的西南浅东北深的状况 (图 1)。包头市年蒸发量为 2342.2 mm, 年均降水量仅为 307.4 mm, 湖内需要大量补水, 补水口仍设在原有入口的西南部。早期南海湖以渔业养殖为主, 1985 年后以渔业养殖和旅游业并重。西部原有生活污水排入 (A 站位北部), 1990 年市政排污建设的泵站开始运行, 进入南海湖的污水大部分被截流, 1998 年彻底封闭了西部的生活污水排放口。目前, 南海湖的入水口除黄河提水口外, 还有东北部 (I 站位北部) 的雨水口和公园管理处的少量生活污水排入。

2001—2005 五年间的监测数据显示 (表 1), 南海湖水体中 Cu 超过渔业水质标准的 3~12 倍, 且有

表 1 南海湖历年水质监测结果

Table 1 Water quality annual monitoring datum of the Nanhai Lake

| 监测时间 Year | pH | Cu /mg·L ⁻¹ | Zn /mg·L ⁻¹ | Pb /mg·L ⁻¹ | Cd /μg·L ⁻¹ | CODCr /mg·L ⁻¹ | NH ₃ -N /mg·L ⁻¹ | Cl ⁻ /mg·L ⁻¹ | SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹ | TN /mg·L ⁻¹ | TP /mg·L ⁻¹ |
|--------------|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|---|--|--|---------------------------|---------------------------|
| 2001 | 7.55~8.77 | 0.041 | 0.029 | 0.0001 | 0.011 | 112 | 1.12 | 495 | 434 | 2.62 | 0.166 |
| 2002 | 7.54~8.87 | 0.057 | 0.038 | 0.0002 | 0.016 | 126 | 0.87 | 372 | 370 | 2.28 | 0.366 |
| 2003 | 7.60~8.64 | 0.062 | 0.028 | 0.0001 | 0.008 | 101 | 0.97 | 406 | 397 | 3.11 | 0.276 |
| 2004 | 8.30~9.14 | 0.138 | 0.036 | 0.0003 | 0.007 | 87 | 0.67 | 398 | 389 | 2.66 | 0.204 |
| 2005 | 7.95~8.38 | 0.086 | 0.032 | 0.0002 | 0.012 | 113 | 0.42 | 410 | 406 | 4.82 | 0.296 |
| 黄河 2005 | 7.42~8.29 | 0.005 | 0.008 | 0.0004 | 0.48 | 12 | 0.44 | 115 | 156 | 3.72 | 0.065 |
| 水质标准* | 6.5~8.5 | ≤0.01 | ≤0.1 | ≤0.05 | ≤0.005 | 20** | 1.0** | | | 1.0** | 0.05** |

渔业水质标准 GB11607—89 ** 地表水环境质量标准 GB3838—2002(类);

表中数据来源于包头市环境监测站, 重金属为沉淀 12h 后消解水中含量。分别在南海湖上中下游布设 3 个监测点, 每年 6 月和 9 月两次采样, 表中监测数据为其年均值。

逐年增加的趋势。南海湖水水质总体偏碱性, 几乎每年都有超过标准最高值的情况出现。使水质出现偏碱原因之一是地方土壤偏碱, 黄河水质 pH 值常年在 8 左右; 另一原因是严重富营养化的突出表现(表 1), 藻类强烈的光合作用使水中 CO₂ 降到很低的水平, 从而使 HCO₃⁻ 通过脱羟反应 (HCO₃⁻ → CO₂ + OH⁻) 补给 CO₂, 释放的氢氧根离子使水质变碱^[8]。水质含盐量达到 1 710 mg·L⁻¹, 硫酸盐、氯化物均在 400 mg·L⁻¹ 左右, 说明水质呈现微咸化的特征, 这也是干旱地区封闭性湖泊的特征。

2 材料与方法

2.1 样品的采集与保存

于 2004 年 9 月对包头市南海湖和黄河包头段进行了系统的样品采样。南海湖采样点的布置充分考虑了补水流向、污染物来源、湖岸线、湖中挺水植物及湖心岛等因素对沉积物重金属污染特性和 AVS 的影响(图 1); 为便于与南海湖对比, 黄河采样点选在包头市上游的相对清洁河段。沉积物表层 (0~5 cm) 样均用挪威 Swedap 公司产 KC mod A och B 型无扰动采样器采集, 沉积物柱芯和上覆水界面清晰, 现场缓慢上推柱芯排除上覆水后迅速进行样品分割, 立刻装入高压聚乙烯塑料袋, 赶尽空气密封带回实验室冷冻保存。重金属形态分析样品现场装入具塞聚乙烯离心管, 带回实验室迅速离心分离间隙水后, 低温干燥, 筛取小于 63 μm 部分用于形态分析。

2.2 样品的测定

沉积物 AVS 采用 1 mol·L⁻¹ 冷盐酸氮载气提取法硫化物分析技术, 分光光度法测定^[5-9]。测定完 AVS 后, 将反应瓶内的悬浮液经 0.45 μm 滤膜过滤,

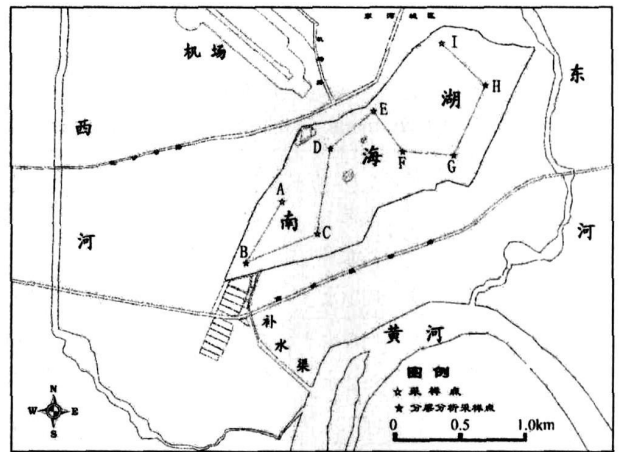


图 1 南海湖采样点分布图

Fig 1 Sediment sampling sites of the Nanhai Lake

测定滤液中 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量, SEM 由 [Cu] + [Zn] + [Pb] + [Cd] 算得。沉积物重金属形态分析采用改进的 Tessier 法^[10]。间隙水过 0.45 μm 滤膜后立即测定, 悬浮物中重金属的含量为上覆水和过滤水的差值。重金属的测定采用日本日立公司产 Z-5000 型原子吸收分光光度计, 根据各样品中的离子浓度, 分别采用火焰法和石墨炉法。

3 结果与讨论

3.1 表层沉积物间隙水与上覆过滤水中重金属的响应关系

浓度梯度是元素扩散迁移的重要机制之一。根据扩散原理, 物质从高浓度向低浓度扩散的速度与浓度梯度成正比。间隙水与上覆过滤水中重金属的浓度梯度不仅可指示重金属的迁移扩散方向, 同时也影响重金属在固液两相间的分配及水体中重金属的生

物毒性。在界面附近,由于水动力扰动作用,间隙水与上覆水不停地进行交换,从而影响上覆水中重金属的含量。

由表 2 可知,南海湖表层沉积物间隙水中 Cu、Pb、Zn、Cd 的平均含量分别是上覆过滤水中的 78.1、53.7 和 12 倍,间隙水中 Cu 和 Cd 的含量远远高于上覆过滤水,揭示 Cu 和 Cd 特别是 Cu 有从间隙水上覆水扩散迁移的显著特性。Cu 所表现出的强烈迁移性与南海湖上覆水中 Cu 长期以来超过渔业水质标准 (GB11607—89) 的客观事实相一致,而间隙水与上覆水中重金属含量的这种响应关系则与元素在沉积物中的形态分布及环境要素有关。表 2 还反映出,每种重金属在上覆水中的含量均远大于过滤水,

结合在南海湖悬浮物上的 Cu、Pb、Zn、Cd 分别占上覆水总含量的 99.6%、88.7%、83.2% 和 81.0%;结合在黄河悬浮物上的 Cu、Pb、Zn、Cd 分别占上覆水总含量的 98.1%、93.6%、99.3% 和 96.3%,表明南海湖和黄河上覆水中的重金属绝大部分结合在悬浮颗粒物上。

因此,在浓度梯度机制的作用下,间隙水中所溶解的重金属扩散迁移到上覆水中,而扩散至上覆水中的重金属绝大部分被悬浮颗粒物包括浮游生物所吸附或吸收,致使上覆过滤水中溶解态重金属浓度较低,从而保证了间隙水中重金属扩散势的长期存在,为重金属由沉积物向水相迁移提供了条件和途径,其中间隙水的桥梁通道作用至关重要。

表 2 南海湖及黄河上覆水、过滤水和表层沉积物间隙水中重金属的分布

Table 2 Heavy metal distribution of original water, filtrated water and sediment porewater in the Nanhai Lake

| 采样站点 | | A | B | C | D | E | F | G | H | I | 平均值 | 黄河打不素 |
|-------------------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cu/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 上覆水 | 71.3 | 78.8 | 77.2 | 70.5 | 79.9 | 80.4 | 77.3 | 71.6 | 72.4 | 75.5 | 167 |
| | 过滤水 | 0.2 | 0.6 | 0.4 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.3 | 3.2 |
| | 间隙水 | 25.5 | 21.1 | 26.7 | 22.0 | 28.5 | 22.4 | 21.5 | 20.6 | 22.3 | 23.4 | 2.9 |
| Zn/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 上覆水 | 24.1 | 41.2 | 27.7 | 29.0 | 28.7 | 27.2 | 35.5 | 34.2 | 25.3 | 30.3 | 529 |
| | 过滤水 | 2.8 | 4.5 | 5.4 | 1.9 | 3.6 | 4.7 | 9.1 | 7.2 | 6.7 | 5.1 | 3.9 |
| | 间隙水 | 45.5 | 8.6 | 24.7 | 18.4 | 25.1 | 3.6 | 4.2 | 9.1 | 20.1 | 17.7 | 69.6 |
| Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 上覆水 | 0.61 | 1.32 | 0.66 | 0.48 | 1.26 | 0.47 | 0.51 | 0.50 | 0.58 | 0.71 | 67.7 |
| | 过滤水 | 0.08 | 0.07 | 0.11 | 0.15 | 0.06 | 0.07 | 0.12 | 0.03 | 0.04 | 0.08 | 4.3 |
| | 间隙水 | 0.12 | 0.14 | 0.16 | 0.07 | 0.09 | 0.16 | 0.11 | 0.15 | 0.09 | 0.12 | 12.5 |
| Cd/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 上覆水 | 0.015 | 0.022 | 0.017 | 0.022 | 0.025 | 0.017 | 0.029 | 0.023 | 0.023 | 0.021 | 12.47 |
| | 过滤水 | 0.005 | 0.006 | 0.003 | 0.004 | 0.002 | 0.006 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.464 |
| | 间隙水 | 0.041 | 0.134 | 0.037 | 0.042 | 0.066 | 0.061 | 0.012 | 0.024 | 0.012 | 0.048 | 2.170 |

3.2 表层沉积物中重金属的形态分布规律

沉积物中残渣态的含量一般代表流域侵蚀即矿物的来源^[11]。由表 3 图 2 和图 3 可以看出,南海湖表层沉积物中 4 种重金属残渣态的含量均与黄河表层沉积物十分接近,标明南海湖作为黄河新生成的牛轭湖具有与黄河的沉积同源性和继承性。从有效态占总量的百分比来看,南海湖表层沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的有效态占总量的百分比分别为: 23.11%、74.96%、42.28% 和 78.74%,而黄河中的则分别为: 17.85%、43.11%、41.05% 和 78.72%,表明南海湖沉积物中, Pb 和 Cd 均明显在次生相中富集,尤其是

南海湖沉积物中 Pb 有效态占总量的百分比明显高于黄河,揭示南海湖沉积物中的 Pb 和 Cd 比 Cu 和 Zn 具有更大的潜在危害性。但这与南海湖上覆水体中仅 Cu 超过渔业水质标准 (GB11607—89) 的客观事实不一致。南海湖表层沉积物中 4 种重金属的有机质与硫化物结合态均高于黄河,其中 Cu 是黄河表层沉积物的 5 倍, Pb 是黄河表层沉积物的 2.3 倍, Zn 是黄河表层沉积物的 1.4 倍, Cd 是黄河表层沉积物的 9.4 倍,这除与元素自身的地球化学性质有关外,还与南海湖表层沉积物中高的 AVS 及有机质含量有关。

表 3 南海湖 9 站位及黄河包头段上游表层沉积物中重金属的各形态含量

Table 3 The heavy metal concentrations of each speciation in the nine upper layer sediments of Nanhai lake and the Yellow River Baotou section upper reaches

| 元素 | 形态 | 南海湖 | | | 黄河包头打不素断面 | |
|------------------------|-------|--------|--------|---------------|-----------|--------|
| | | Max | Min | Sample Number | Average | |
| Cu/mg·kg ⁻¹ | 残渣态 | 48.38 | 16.3 | 9 | 23.67 | 19.33 |
| | 有效态 | 9.65 | 3.48 | 9 | 7.11 | 4.20 |
| | Total | 55.14 | 20.28 | 9 | 30.77 | 23.53 |
| Pb/mg·kg ⁻¹ | 残渣态 | 10.09 | 7.52 | 9 | 8.50 | 8.51 |
| | 有效态 | 28.72 | 21.56 | 9 | 25.47 | 6.45 |
| | Total | 37.29 | 29.33 | 9 | 33.98 | 14.96 |
| Zn/mg·kg ⁻¹ | 残渣态 | 50.68 | 36.51 | 9 | 45.17 | 36.77 |
| | 有效态 | 42.22 | 21.85 | 9 | 33.09 | 25.60 |
| | Total | 92.9 | 58.36 | 9 | 78.26 | 62.37 |
| Cd/μg·kg ⁻¹ | 残渣态 | 73.3 | 46.4 | 9 | 54.64 | 50.59 |
| | 有效态 | 333.23 | 167.27 | 9 | 202.38 | 187.12 |
| | Total | 392.93 | 217.22 | 9 | 257.03 | 237.71 |
| 有机质% | | 4.08 | 1.36 | 9 | 2.78 | 0.37 |

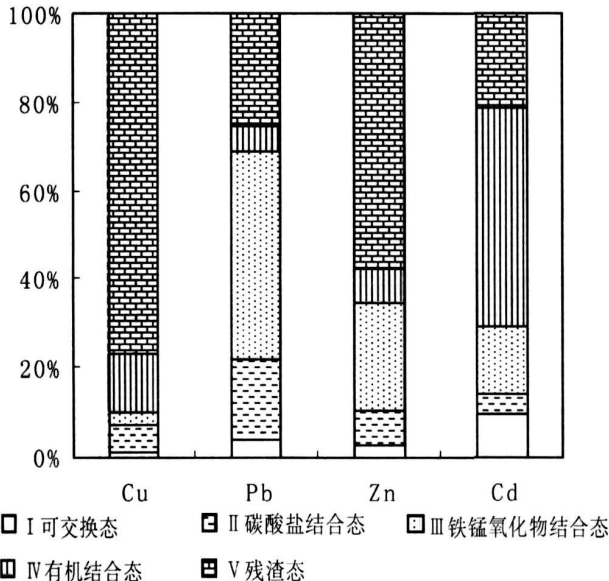


图 2 南海湖表层沉积物中重金属分布特征
Fig 2 The distribution of heavy metals in the upper layer sediment of the Nanhai Lake

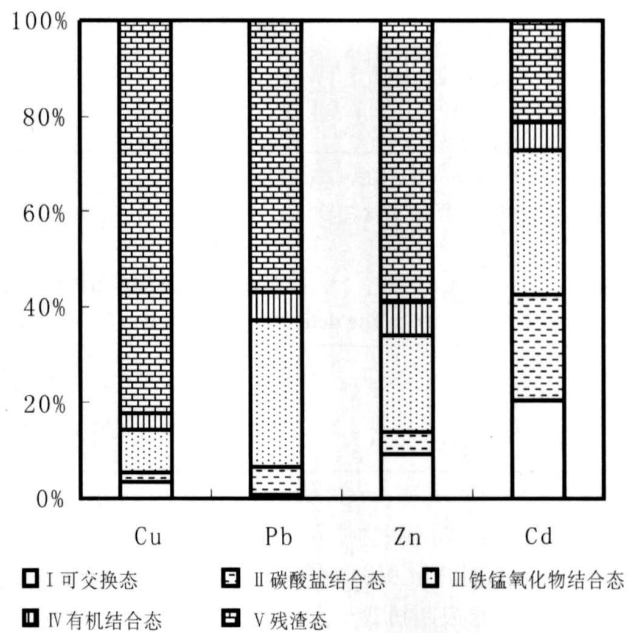


图 3 黄河包头段沉积物中重金属分布特征
Fig 3 The distribution of heavy metals in the sediment of the Yellow River

3.3 沉积物中重金属的迁移转化机制

一般而言,影响重金属由沉积物向间隙水迁移扩散的因素有三:(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。一定意义上,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

属是否表现生物毒性。

沉淀剂对重金属的控制,可以通过重金属难溶化合物的溶度积大小进行分析。自然水体中可能存在的重金属难溶化合物主要有硫化物、碳酸盐、氢氧化物和 Pb 的硫酸盐等。表 4 给出了南海湖中具有一定含量,可以对重金属具有沉淀作用的硫化物、碳酸盐、氢氧化物和硫酸盐等 4 种沉淀剂对 4 种重金属的溶度积常数。由于硫化物的 K_{sp} 值远小于其他几种沉淀

剂,故4种沉淀剂中对重金属影响最大者当属硫化物。南海湖沉积物中 AVS 的含量很高(表 5), SEM 占 AVS 的最高比例为 7.1%, 最低仅为 1.0%, 标明绝大部分 AVS 处于相对活性状态, 这包括有机结合态硫和与铁锰结合的硫。Fe 为常量元素, Fe 的含量在富硫沉积物中占有相当比例, 当活性的重金属离子与 FeS 接触时会夺取其中的 S 而结合为硫化物, 故可以 FeS 在常温溶液中的 S^{2-} 浓度为外界环境条件, 通过重金属硫化物 K_{sp} 计算溶液中重金属含量理论值

(表 4)。从中可看出, 4 种重金属的控制浓度均远低于已检出的浓度和检出限, Cu 的控制浓度则达 10^{-19} 数量级。可见, 在硫化物控制的环境中, 一般没有其他溶解因素的存在, 水相中也不会存在游离的重金属。由于南海湖水体为碱性环境, 尽管碳酸盐的含量达几至几十个 $mg \cdot L^{-1}$, 硫酸盐的含量也在 $400 mg \cdot L^{-1}$ 左右(见表 1), 但与硫化物相比其控制重金属的能力要差 5 个数量级以上。因此, AVS 是控制南海湖水体中重金属沉淀的主要因子。

表 4 重金属难溶化合物的溶度积及控制浓度 (291~298K)

Table 4 Solubility products and control concentration of undissolved heavy metal compounds (291~298K)

| 重金属 | Cu | Pb | Cd | Zn | Fe | Mn |
|-----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| MSK_{sp} | 6×10^{-36} | 1×10^{-28} | 8×10^{-27} | 2×10^{-22} | 6×10^{-18} | 2×10^{-10} |
| 硫化物控制金属浓度* / $\mu g \cdot L^{-1}$ | 1.56×10^{-19} | 8.46×10^{-12} | 3.67×10^{-10} | 5.34×10^{-6} | 0.137 | - |
| $MCO_3 K_{sp}$ | 1.4×10^{-10} | 7.4×10^{-14} | 5.2×10^{-12} | 1.4×10^{-11} | - | - |
| 碳酸盐控制金属浓度 / $\mu g \cdot L^{-1}$ | 11.2 | 0.019 | 0.73 | 1.1 | - | - |
| $M(OH)_2 K_{sp}$ | 2.2×10^{-20} | 1.2×10^{-15} | 2.5×10^{-14} | 1.2×10^{-17} | - | - |
| 氢氧根控制金属浓度 / $\mu g \cdot L^{-1}$ | 0.01 | 2500 | 28100 | 8.0 | - | - |
| $MSO_4 K_{sp}$ | 1.6×10^{-5} | - | - | - | - | - |
| 硫酸盐控制金属浓度* / $mg \cdot L^{-1}$ | 636 | - | - | - | - | - |

* 硫化物以 FeS 溶解为前提, 即硫化物为 $2.45 \times 10^{-9} mol \cdot L^{-1}$ 浓度时重金属的理论溶解浓度。碳酸盐是以实测浓度 $47.8 mg \cdot L^{-1}$ 计算, 氢氧根以 pH 为 9.0 计算, 硫酸盐以 $500 mg \cdot L^{-1}$ 计算。

表 5 南海湖表层沉积物中 AVS 与 SEM 的测定结果

Table 5 The determination results of AVS and SEM in the surface sediment of the Nanhai Lake

| 采样站位 | A | B | C | D | E | F | G | H | I |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AVS/ $\mu mol \cdot g^{-1}$ | 27.40 | 19.18 | 21.03 | 15.33 | 29.82 | 35.56 | 35.48 | 16.86 | 35.28 |
| SEM/ $\mu mol \cdot g^{-1}$ | 1.94 | 0.28 | 1.29 | 0.15 | 1.28 | 0.54 | 0.50 | 0.42 | 0.78 |
| SEM/AVS | 0.071 | 0.015 | 0.061 | 0.010 | 0.043 | 0.015 | 0.014 | 0.025 | 0.022 |

南海湖表层沉积物中可交换态 Cu 的含量不足黄河的 1/2, 同时沉积物中含有大量的 AVS, 按硫化物对重金属的控制机理显然不利于 Cu 向上覆水中扩散迁移。黄河沉积物由于完全处于氧化状态, 硫化物含量很低, 因而, 似乎 Cu 在黄河沉积物间隙水中的浓度大于南海湖才是合理的, 但南海湖间隙水中 Cu 的浓度却是黄河的近 8 倍, 这与天然水体中 Cu 偏高的报道相一致^[12-14]。对这种客观事实的合理解释是, 许多有机和无机络合剂对 Cu 的络合稳定常数均最高, Cu 是最易被络合的重金属, 同时与 Cu 自身的地球化学亲和性及地球化学亲和性的可变性有关。故可以认为南海湖表层沉积物间隙水中 Cu 含量最高是由于南海湖水体中含有大量的有机物(化学需氧量超过 $100 mg \cdot L^{-1}$, 各类有机酸的含量也较高)而导致的。有机络合剂是 Cu 由沉积物向间隙水, 进

而向上覆水扩散迁移的主导因子^[12-14]。

Pb 的情况则刚好相反, 南海湖表层沉积物中 Pb 的可交换态含量比黄河高一个数量级, 但其间隙水中 Pb 的含量却不足黄河的 1/100 说明有机络合剂对 Pb 的争夺控制作用远低于硫化物沉淀剂对 Pb 的争夺控制作用, 这除与有机络合剂及硫化物沉淀剂的性质有关外, 还与 Pb 的地球化学亲和性及地球化学亲和性的可变性有关。由于南海湖沉积物中 AVS 甚高, 相比之下, 水环境中的硫酸盐、碳酸盐和氢氧根对 Pb 的沉淀控制能力显然是微不足道的。因此, 尽管南海湖表层沉积物中 Pb 的总量和生物有效态含量均远高于黄河, 但其水相却是非常安全的。

南海湖表层沉积物中 Zn 和 Cd 的可交换态含量分别约为黄河的 1/3 和 1/2, 间隙水中 Zn 和 Cd 的含量则分别约为黄河的 1/4 和 1/45, 可交换态含量是

Zn 的主导影响因子, 与黄河相比, 其沉淀和络合溶解的加和因素变化不大, 只是黄河的沉淀因子是弱于硫化物的碳酸盐 (见表 4), 低的有机物含量使其络合溶解能力也较弱, 最终形成和南海湖相似的综合溶解能力。因 CdS 的 K_{sp} 比 ZnS 低近 5 个数量级, 故南海湖沉积物间隙水中 Cd 远低于黄河则是更多受硫化物沉淀因素的影响。

4 结论

(1) 表层沉积物间隙水与过滤水中重金属的响应关系研究揭示, 南海湖和黄河上覆水重金属主要赋存状态均为悬浮颗粒态; 南海湖表层沉积物间隙水中 Cu 和 Cd, 特别是 Cu 有从间隙水向上覆水扩散迁移的显著特性, 进而有可能造成上覆水中 Cu 和 Cd 的生物毒性; 沉积物间隙水在重金属由沉积物向上覆水迁移过程中起桥梁通道作用。

(2) 溶度积常数 K_{sp} 和沉淀剂现状含量水平的比较分析以及与黄河的对比分析表明 AVS 是控制南海湖水体中重金属沉淀的主要因子; 有机络合剂是促进 Cu 向水相扩散迁移的主导因子。

(3) 南海湖和黄河沉积物中重金属的形态分布特征表明, 南海湖作为黄河新生成的牛轭湖具有与黄河的沉积同源性和继承性, 且南海湖沉积物中的 Pb 和 Cd 有在次生相中富集的趋势, 尤其是南海湖沉积物中 Pb 有效态占总量的百分比明显高于黄河, 揭示南海湖沉积物中的 Pb 和 Cd 比 Cu 和 Zn 具有更大的潜在危害性。

参考文献 (References)

- 1 Wang Yawei, Yuan Chungang, Jin Xinlong *et al*. Application of chemometrics methods for the estimation of heavy metals contamination in river. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 1(17): 540-544
- 2 O'Connor D J, Connolly J P. The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, 1980, 14: 1517
- 3 禹雪中, 杨志峰, 钟德钰, 等. 河流泥沙与污染物相互作用数学模型. *水利学报*, 2006, 37(1): 10-15 [Yu Xuezhong, Yang Zhifeng, Zhong Deyu, *et al*. Numerical model for interaction between sediment and pollutant in river. *Acta Water Conservancy Sinica*, 2006, 37(1): 10-15]
- 4 禹雪中, 钟德钰, 李锦秀, 等. 水环境中泥沙作用研究进展及分析

- 泥沙研究, 2004, (6): 75-81 [Yu Xuezhong, Yang Zhifeng, Zhong Deyu *et al*. Review of studies on sediment in water environment. *Journal of Sediment Research*, 2004, (6): 75-81]
- 5 储昭升, 刘文新, 汤鸿霄. 官厅水库—永定河沉积物中 AVS-SEM 的分析. *环境化学*, 2003, 22(4): 313-317 [Chu Zhaosheng, Liu Wenxin, Tang Hongxiao. Analysis of AVS-SEM in the sediments of Guanting Reservoir and Yongding River. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(4): 313-317]
- 6 方涛, 徐小清. 水体沉积物中酸挥发性硫化物的研究进展. *水生生物学报*, 2001, 25(5): 508-515 [Fang Tao, Xu Xiaqing. The advances of the study on acid-volatile sulfides in sediments. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2001, 25(5): 508-515]
- 7 EPA-823-R-04-007. November 2004, The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States. National Sediment Quality Survey Second Edition
- 8 陈斌, 刘文炜, 陈宗永, 等. 南湖富营养化主要控制因子分析. *环境科学研究*, 1999, 12(5): 31-35 [Chen Hong, Liu Wenwei, Chen Zongyong. Analysis on major eutrophication controlling factors of Nanhua Lake. *Research of Environmental Sciences*, 1999, 12(5): 31-35]
- 9 林玉环, 郭明新, 庄岩. 底泥中酸性挥发硫及同步浸提金属的测定. *环境科学学报*, 1997, 17(3): 353-358 [Lin Yuhuan, Guo Mingxin, Zhuang Yan. Determination of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in sediment. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1997, 17(3): 353-358]
- 10 Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, 51: 844-851
- 11 刘晓端, 徐清, 葛晓立, 等. 密云水库沉积物中金属元素形态分析研究. *中国科学 D 辑*, 2005, 35(增刊 1): 288-295 [Liu Xiaoduan, Xu Qing, Ge Xiaoli *et al*. Heavy metals speciation on sediments of Miyun Reservoir. *Science in China (Series D)*, 2005, 35(Suppl 1): 288-295]
- 12 Gardner M J, Dixon E M, Chamber S. Copper complexation in English rivers. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2000, 12: 1-8
- 13 高焰, 王东海, 刘娅琳, 等. 天然水体铜络合容量的测定与调查. *光谱学与光谱分析*, 2003, 23(4): 800-803 [Gao Yan, Wang Hailong, Liu Ya *et al*. Determination and survey of Cu complex capacity in natural water. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, 23(4): 800-803]
- 14 黄圣彪, 王子健. 天然水体中铜的形态及其对 Q67 淡水发光菌的毒性作用. *环境科学研究*, 2003, 16(2): 43-46 [Huang Shengbiao, Wang Zijian. Speciation of copper in nature waters and its toxicity to Q67 freshwater luminescence bacteria. *Research of Environmental Sciences*, 2003, 16(2): 43-46]

Heavy Metals Speciation in Sediments and Effect on Water Quality in Nanhai Lake

FAN Qing-yun HE Jiang XUE Hong-xi LU Chang-wei BAO Jin-hua
(Department of Ecology and Environment Science, Inner Mongolia University, Huhhot 010021)

Abstract The speciation of Cu, Pb, Zn and Cd in sediments and the concentrations of Cu, Pb, Zn and Cd in overlying water, filtered water and pore water of the Nanhai Lake, which is an abandoned channel of the Yellow River, are analyzed in this paper accompanied with the data of AVS (Acid-Volatile Sulfide) and SEM (Simultaneous Extract Metals) in sediments. The data are compared with those of the Yellow River due to the same origin of sediments between the Nanhai Lake and the Yellow River. The investigation was made for the movement and transformation law of heavy metal in solid-liquid two phase system. The results show that heavy metals concentration in residual fraction in Nanhai Lake is close to which in the Yellow River. Over 81.1% selected heavy metals are in suspended form in overlying water of the Nanhai Lake and the Yellow River. The high concentration of copper in Nanhai Lake's overlying water is released from the sediments. The pore water functions as a pathway for heavy metal mobilization from sediments to water phase. The AVS is the controlling factor on heavy metal precipitation, whereas, the organic complexing agent is the key factor on mobilization of Cu from sediments to water.

Key words heavy metal, speciation, sediments, AVS, the Nanhai Lake, the Yellow River

勘 误

本刊 2007 年 25 卷 3 期 477 页表 2 注为:

A. 伽玛蜡烷 /C₃₀藿烷 B. C₂₉甾烷 $\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$ C. C₃₁藿烷 22S / (22S + 22R) D. 甾烷 /藿烷

478 页表 3 注为:

A. γ -蜡烷 /C₃₀藿烷 B. C₂₉ $\alpha\alpha$ 20S / 20(S + R) C. C₂₉ $\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$ D. C₃₅ / C₃₄藿烷 E. 三环 / 五环萜烷 F. 甾烷 / 藿烷

由于我们的失误, 表 2 表 3 中的指标参数注释漏印, 特向广大读者致歉。

《沉积学报》编辑部