

文章编号: 1004-8227(2009)04-0379-05

贵州阿哈水库沉积物中 重金属二次污染的趋势分析

汪福顺¹, 刘丛强^{2*}, 灌瑾², 吴明红¹

(1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 201800;

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, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 通过对受矿山活动影响的贵州阿哈水库沉积物-水界面的模拟试验及实测分析, 从水库水质安全角度讨论了沉积物中蓄积的重金属作为二次污染源的可能性。研究发现: 在水体季节性缺氧期间, 沉积物中部分重金属元素将大量释放到水体中, 严重威胁水质安全。Fe, Mn 的最大释放发生在水体缺氧事件的 50 小时内。而 Co, Cu, Ni, Pb 等元素总体释放量较小, 并主要在 10 小时内达到最大释放。对比其他地区, 阿哈水库中重金属元素具有更强的界面扩散作用。锰的扩散通量在季节上表现为: 冬季 > 秋季 > 春夏季。而铁的扩散通量则为: 春夏季 > 秋季 > 冬季。锰的界面扩散通量远大于铁的界面扩散通量, 表明界面附近锰的循环极为剧烈且远强于铁。这对其他重金属元素的界面循环产生了重要影响。界面附近的铁、锰、硫循环对重金属迁移有着显著的控制作用。受到氧化还原条件的影响, 重金属扩散通量在季节上变化较大。

关键词: 阿哈水库; 沉积物; 重金属; 二次污染

文献标识码: A

水库滞留了大量来自流域的自然及人为的污染物质(如重金属、营养盐等), 尤其是在矿山活动地区, 其产生的各种重金属均可能在水库中蓄积。蓄积在水库底部沉积物中的重金属在某些条件下可能会释放至上覆水中, 造成所谓的“二次污染”问题, 导致水质恶化。在水库水质管理工作中, 对水环境容量的计算往往侧重水体本身^[1], 对沉积物往往关注其污染物容纳能力的计算, 而忽视其作为潜在污染源的可能性。

各种地球化学过程在沉积物-水界面附近造成重金属元素“源/汇”关系的转化, 因此日益受到人们的重视^[2~6], 深入了解和认识沉积物-水界面的沉积后地球化学过程对于重塑环境变化, 预防水体二次污染, 在接近自然条件下保护淡水资源有着重要意义^[7, 8]。

因此, 本研究选择受矿山废水严重影响的贵州阿哈水库为研究对象。该水库是黔中岩溶地区的河流筑坝拦截的人工型水库, 具有底层滞水带季节性缺氧的特征。阿哈水库集水区分布有中小煤矿

200 余个。大量酸性矿山废水携带大量溶解金属离子涌入, 造成水体-沉积物中铁、锰、硫酸根及其它重金属元素含量很高。本研究详细分析了水库沉积物中重金属元素的季节变化特征, 从水质管理角度对沉积物中重金属污染物的二次污染进行了讨论。

1 研究地点及采样分析

1.1 研究区位置及采样

阿哈水库位于贵阳市西南郊 8 km, 于 1958 年建坝修库, 1960 年竣工始蓄水, 1982 年水库扩容, 并开发为城市饮用水源。阿哈水库汇水区域主要分布有二叠系灰岩及煤系地层。采用便携式不扰动沉积物采样器, 分别于 2002 年 1 月、5 月和 10 月在阿哈水库远离大坝的湖心位置采集沉积物柱, 界面水清澈, 沉积物未被扰动。抽去界面水后, 沉积物现场按 1 cm 间隔精细分样。沉积物在实验室低温离心机离心 25 min 后获得孔隙水。

收稿日期: 2008-07-30; 修回日期: 2008-11-12

基金项目: 国家自然科学基金(90610037、40571158)、上海市启明星计划(08QA14029)及上海市教育委员会及基金会(06AZ059)资助。

作者简介: 汪福顺(1976~), 男, 贵州省遵义人, 副研究员, 主要研究方向为生物地球化学。E-mail: fswang@shu.edu.cn

* 通讯作者, E-mail: liucongqiang@vip.skleg.cn

1.2 模拟试验

沉积物重金属释放的模拟试验: 选择 2002 年 5 月采集的沉积物柱, 保持不扰动带回实验室, 遮光放置一段时间后, 沉积物柱表层出现黄色沉淀覆盖。模拟实验前, 先将底部用干净橡胶塞密封, 最后用蜡封密闭。将 200 mg 蛋白胨溶于采集的底层湖水中, 缓慢加入柱中。加入蛋白胨是为界面附近的微生物活动提供有机碳源, 加入的量根据有机碳沉积速率确定。实验中采用高纯氮气和氧气控制体系氧化还原条件。以相同的气流速度(约 60 个气泡/分), 在不扰动沉积物的条件下, 先进行厌氧培养(N_2), 125 小时后转入好氧培养(O_2)。定时抽取水样进行检测, 同时测定界面水 DO。整个培养过程在遮光、室温 $18^\circ C$ 下进行。

1.3 样品分析方法

模拟试验中水样经 $0.45 \mu m$ 醋酸纤维素微孔滤膜过滤。滤液一部分直接用阴离子色谱测定阴离子; 另一部分与过滤后的孔隙水样品一起加超纯硝酸酸化, Rh 作内标, 用 ICP-MS 测定重金属元素。所用仪器为 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨等离子质谱仪。原子吸收分光光度计测定溶解 Fe, 所用仪器为 ASS PE5100PC; 各元素分析误差小于 5%。

2 实验结果与讨论

2.1 沉积物模拟试验

贵州喀斯特地区水库多由拦河筑坝而成, 具有湖深、水滞留时间短等特点, 常常发育季节性缺氧层。因此, 模拟试验通过改变水体溶氧水平来观察季节性缺氧事件中沉积物中重金属元素对上覆水体的影响。由于有机质好氧降解过程与电子受体 O_2 厌氧降解时常常与 NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 等具有密切联系, 其变化特征是对早期成岩过程的重要反映^[9]。

在模拟试验过程中, 可以明显观察到 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 、 SO_4^{2-} 在厌氧条件下的快速还原反应: 溶解锰在厌氧培养初期含量迅速上升, 50 小时后逐渐减少; 溶解铁在厌氧培养约 50 小时后, 也达到浓度最大; SO_4^{2-} 浓度则随着厌氧培养的开始而迅速下降, 到 125 小时后达到最低。因此可以得出: 厌氧条件下, 沉积物中有机质降解电子受体还原速率大小顺序为: Mn^{4+} , $Fe^{3+} > SO_4^{2-}$ 。随着体系转为好氧, 界面水逐渐转清, 界面附近 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 、 SO_4^{2-} 的还原

作用停止。溶解铁、锰逐渐氧化, 界面水中浓度逐渐降低(图 1)。

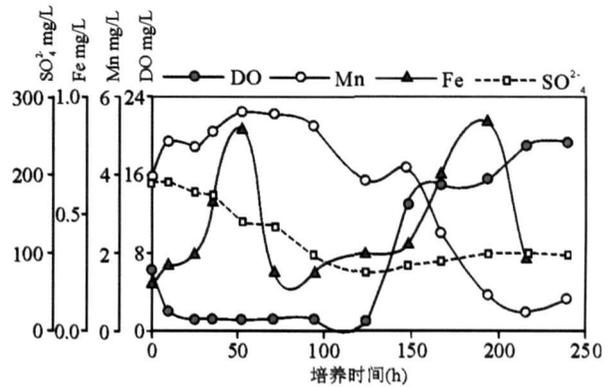


图 1 模拟试验中界面水 SO_4^{2-} 、Fe、Mn 和 DO 变化特征 (0~125 小时为厌氧培养, 126~250 小时为好氧培养)
Fig. 1 Variations of SO_4^{2-} , Fe, Mn and DO in Overlying Water During Simulating Experiments (0~125 Hours with Anoxic Incubation, 126~250 Hours with Aerobic Incubation)

在自然表层水环境中, 重金属元素的浓度主要与吸附、共沉淀等因素有关^[10]。早期成岩过程可以改变沉积物中重金属元素赋存介质的结构或组成, 使重金属在沉积物中相对稳定或活化^[11, 12]。通过模拟实验, 证实了湖泊沉积物铁、锰、硫循环对上覆水体具有重要影响, 因此对沉积物中铁—锰—硫体系循环特征的研究, 将是湖泊水质安全管理、评价的重要组成部分。

由于缺氧条件下剧烈的铁锰硫循环作用, 其他一些重金属元素也明显活化^[13]。从图 2 可以看出, 在水库季节性溶氧水平变化条件下, 沉积物中微量元素表现出不同的释放与吸收趋势。总体上 Co, Ni, Cu, Pb, Cr 都表现为厌氧过程中被沉淀/吸附的现象。但与铁相似, Co, Ni, Cu, Pb 在培养最初 10 小时内有从沉积物释放的现象, 并形成浓度峰值。这主要是与硫酸盐还原过程产生的硫化物结合或吸附引起的。好氧条件下 Co, Ni 出现显著的释放现象, 这与好氧条件下硫化物氧化引起的释放有关。

而 Sc, Rb, V 等主要是受控于氧化还原条件。其中, Rb, V 在好氧过程中发生释放, 还原条件下没有明显变化; 而 Sc 则在还原条件下迅速释放, 好氧条件下浓度保持相对稳定。

研究发现, 各元素在缺氧条件下向水体的释放规律有很大差异。Fe, Mn 的最大释放发生在水体缺氧事件的约 50 小时内。而 Co, Cu, Ni, Pb 等元素总体释放量较小, 并主要在 10 小时内达到最大释放。根据模拟试验, 本文计算了部分重金属元素的

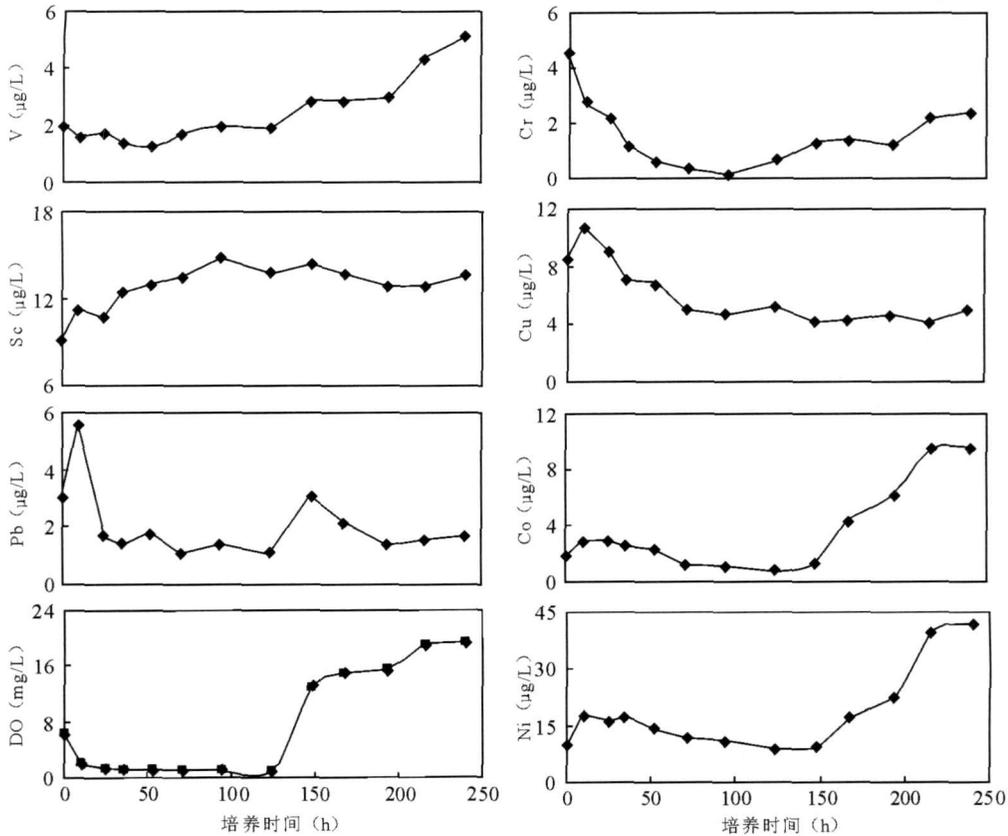


图 2 模拟试验中重金属元素的变化特征(0~125 小时为厌氧培养, 126~250 小时为好氧培养)

Fig. 2 Variations of Heavy Metals in Overlying Water During Simulating Experiments
(0~125 Hours with Anoxic Incubation, 126~250 Hours with Aerobic Incubation)

最大释放通量(表 1):

表 1 厌氧培养中元素的最大释放通量

Tab.1 Maximal Releasing Fluxes of Elements
During Anoxic Incubation

	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Pb
$F(\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{a})$	1 156.0	2 800.0	10.1	19.7	70.1	21.8

2.2 沉积物孔隙水重金属释放通量的季节变化

通过模拟试验计算获得的重金属最大扩散通量代表了突发环境事件期间(如水体缺氧)沉积物中重金属元素的扩散量。这不能代表实际沉积物—水界面元素扩散通量的季节变化。本文根据 1 月、5 月及 10 月的实测资料来计算沉积物—水界面重金属扩散通量的季节变化特征。

从图 3 可以看出,剖面上氧化还原敏感元素(铁锰)的分布模式具有显著的季节差异。 Fe^{2+} , Mn^{2+} 的浓度峰出现的位置有明显的季节性上下迁移的特征。相应地,孔隙水中微量重金属元素浓度也出现明显的变化。为讨论沉积物对上覆水体水质的影响程度,并与模拟试验结果进行对比,本文计算了部分

重金属元素在沉积物—水界面的季节性扩散通量。

静水环境沉积物中各元素影响上覆水体,首先要转化为可溶形式存在于孔隙水中,然后通过分子扩散作用在沉积界面附近进行迁移,这可以由 Fick 定律进行描述:

$$Fd = - \Phi ds dC/dZ \tag{1}$$

$$D = D_0 \times \Phi^2 \tag{2}$$

式 1、2 中: Fd 为溶质扩散通量; Φ 为孔隙度; D_s 为孔隙水中元素的分子扩散系数(cm^2/a); D_0 为理想溶液中的分子扩散系数,与温度有关; dC/dZ 为孔隙水中溶质的浓度梯度; C 为溶质的浓度。

沉积物体系中分子扩散系数 D_s 的测定往往繁杂,是沉积物弯曲度的函数。通常是通过 D_0 的测定来转换的, D_0 是稀溶液中的分子扩散系数,相对易于测定,且积累资料较多。 D_0 是温度的函数,在本研究中孔隙水中按冬季温度 15°C , 夏秋季均按 18°C 代替进行计算^[14]。孔隙度采用上部平均(0.9)进行计算。见表 2。

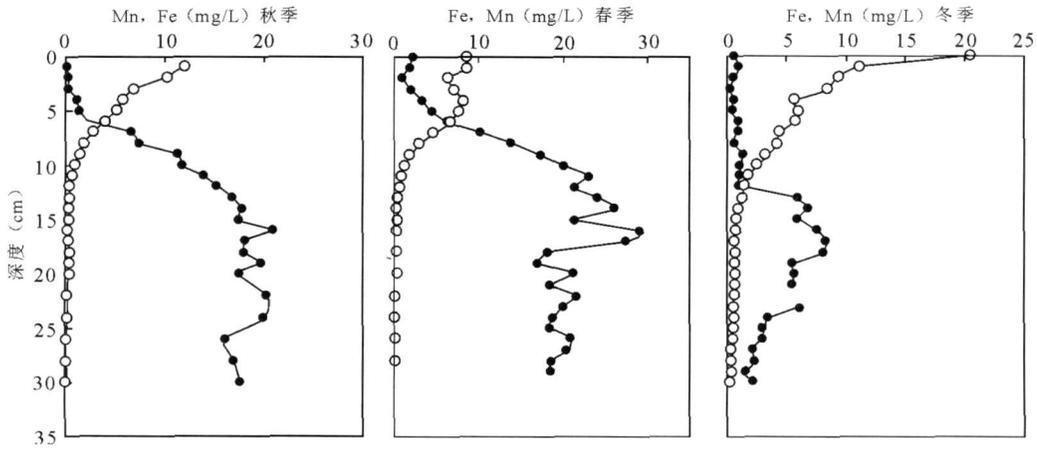


图 3 阿哈水库沉积物孔隙水铁锰的季节变化(其中:空心圆圈为溶解锰;实心圆圈为铁)

Fig.3 Seasonal Variations of Fe and Mn in Pore Water of Sediment Core in Aha Reservoir
(open circle refers to dissolved Mn, and black circle refers to dissolved Fe)

从表 2 可以看出,黔中地区的水库(阿哈水库、红枫水库)沉积物普遍具有更高的微量金属扩散通量。这与该地区湖泊强烈的铁—锰循环密切相关。由于滇池沉积物铁锰循环较弱,同时硫酸盐还原作用持续深度更深,对具有亲硫性质的微量金属具有明显屏蔽作用,导致其扩散通量显著减小。文献报道的泸沽湖、洱海也具有较高的铁锰扩散通量,表明这两个湖泊铁锰循环强烈,微量金属的扩散通量也比较高。

表 2 阿哈水库及其他地区孔隙水微量金属元素扩散通量($\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{a}$)

Tab.2 Diffusive Fluxes of Trace Metals in Pore Waters in Aha Reservoir and Other Lakes

	阿哈水库			年均值			
	冬季	春季	秋季	红枫水库	滇池	泸沽湖	洱海
Co	2.5	1.3	0.65	0.17	0.13	+	+
Ni	6.1	1.6	-	0.13	2.00	1.59	0.26
Fe	145	292	174	32.51	1.34	59.00	96.00
Mn	2 207	1 058	1 587	528.76	26.44	322.00	65.00
Ba	23	11.4	16.3	+	+	+	+
Cu	- 0.41(平均)			- 0.03	0.07	1.22	0.04
Pb	0.27(平均)			- 0.04	0.11	0.42	0.10
Rb	0.2	0.4	0.4	+	+	+	+

* ,数据来源于文献[5]; + :缺少数据; - :代表向上覆水体向沉积物扩散。

通过上面的计算,可以明显地看出,表 2 所列的元素都存在季节性扩散通量变化的特征。对比其他地区,阿哈水库中重金属元素都具有更强的界面扩散作用。从表 2 可以得出,锰的扩散通量在季节上表现为:冬季> 秋季> 春夏季。而铁的扩散通量则为:春夏季> 秋季> 冬季。相较而言,铁锰具有相反

的季节性扩散规律。锰的界面扩散通量远大于铁的界面扩散通量。 Fd_{Mn} 大于 Fd_{Fe} 达数倍~ 十几倍,表明界面附近锰的循环极为剧烈且远强于铁的循环。这对其他重金属元素的界面循环产生了重要影响。

3 结论

通过模拟试验及对沉积物孔隙水中重金属的实测数据,本研究发现:受强烈矿山活动的影响,在水库季节性缺氧期间,阿哈水库沉积物中重金属元素将大量向水体释放,严重威胁上覆水体的水质安全。在季节上,受氧化还原状况的控制,沉积物水界面重金属扩散通量具有较大变化。因此本文建议:对于水库水质管理而言,需要特别关注沉积物重金属的瞬时释放。

参考文献:

- [1] 黄真理,李玉梁,李锦秀,等. 三峡水库水环境容量计算[J]. 水利学报, 2004, 3: 7~ 14.
- [2] PERRY K A. Sulfate-reducing bacteria and immobilization of metals[J]. Marine Georesources and Geotechnology, 1995, 13: 33~ 39.
- [3] RONCO A, CAMILION C, MANASSERO M. Geochemistry of heavy metals in bottom sediments from streams of the western coast of the Rio De La plata estuary, Argentina[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2001, 23: 89~ 103.
- [4] VANDENBERG G A, GUSTAV LOCH J P, VAN DER HEIJDT L M, et al. Mobilization of heavy metals in contaminated sediments in the river Meuse, The Netherlands[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1999, 116: 567~ 586.

- [5] 马英军, 万国江, 刘丛强, 等. 泸沽湖氧化还原边界层的季节性迁移及其对水质的影响[J]. 环境科学学报, 2000, 20(1): 27~32.
- [6] 汪福顺, 刘丛强, 梁小兵, 等. 铁锰在贵州阿哈湖沉积物中的分离[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 135~140.
- [7] 万国江. 环境质量的地球化学原理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.
- [8] 万国江, 黄荣贵, 等. 湖泊沉积物—水界面地球化学[C]//国家自然科学基金委员会地球科学部编. 地球科学基金项目研究进展(一). 北京: 地震出版社, 1994.
- [9] NEALSON K H, SAFFARINI D. Iron and manganese in anaerobic respiration: Environmental significance, physiology and regulation[J]. Annu Rev Microbiol, 1994, 48: 311~343.
- [10] LEE G, BIGHAM J M, FAURE G. Removal of trace metals by co-precipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17: 569~581.
- [11] CUMMINGS D E, ANTHONY W M, BENJAMIN B, et al. Evidence for microbial Fe(III) reduction in anoxic, mining-impacted lake sediments (lake Coeur d'Alene, Idaho) [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, Jan: 154~162.
- [12] FRANCIS A J, DODGE C J. Aerobic and anaerobic microbial dissolution of toxic metals from coal wastes: mechanism of action[J]. Environ Sci Technol, 1989, 23(4): 435~441.
- [13] 汪福顺, 刘丛强, 梁小兵, 等. 湖泊沉积物中微量元素二次迁移过程中微生物作用的实验研究[J]. 湖泊科学, 2006, 18(1): 49~56.
- [14] LI Y H, GREGORY S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974, 38: 703~714.

TREND ANALYSIS OF THE RECYCLING OF HEAVY METALS IN SEDIMENTS OF AHA LAKE, GUIZHOU PROVINCE

WANG Fu-shun¹, LIU Cong-qiang², GUAN Jing², WU Ming-hong²

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, University of Shanghai, Shanghai 201800, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: In this study, a mining drainage impacted reservoir, Aha Reservoir, was investigated. By means of simulation experiment of sediment cores and the chemical analysis of pore water, the potential of heavy metals in sediments to release into the overlying water body was discussed from the view of water quality safety. Results showed that, some heavy metal can re-enter into the reservoir water and seriously endanger the water quality, during the period of seasonally oxygen depletion of reservoir water. The maximal releasing fluxes of Fe and Mn occurred within 50 hours when oxygen depletion in bottom water, whilst Co, Cu, Ni, Pb can reach to their maximal releasing within 10 hours, with lesser fluxes than Fe and Mn. Compared with that in other areas, heavy metals in sediment in Aha Reservoir have stronger diffusive fluxes. Seasonally, diffusive fluxes of Mn is winter > autumn > spring and summer, and that of Fe is spring and summer > autumn > winter. As diffusive fluxes of Mn is significantly larger than that of Fe, recycling of Mn near sediment-water interface should be more active than Fe cycling, which has obvious impact on the interface recycling of other heavy metals. However, Fe-Mn-S cycling near the sediment water interface controls the up and down move of heavy metals. The diffusion flux of heavy metals has obvious fluctuation in different seasons, due to the changes in the redox potential.

Key words: Aha Lake; sediments; heavy metals; recycling