

三峡库区消落区水体-沉积物重金属迁移转化特征

吉芳英, 王图锦, 胡学斌, 何强, 叶姜瑜, 黎司, 曹琳

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 结合三峡水库反季节调度模式, 对消落区沉积物中 Cu、Pb、Cd、Cr 这 4 种重金属的存在形态及迁移转化特征进行研究. 结果表明, 不同重金属在消落区沉积物中形态分布各异, Cu 主要以有机物及硫化物结合态和残渣态形式存在, Pb 主要以碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态及残渣态存在, Cd 主要以碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态存在, Cr 主要以残渣态存在. 伴随着消落过程的进行, 汛期出露沉积物的有机质及 AVS 含量下降, ORP 升高, pH 值降低, 沉积物中可提取态重金属的相对含量显著下降, 重金属具有向水体迁移趋势, Cu、Pb、Cd、Cr 平均迁移率分别为 30.50%、26.10%、33.50% 和 11.77%, 4 种重金属的迁移性大小依次为 Cd > Cu > Pb > Cr. 可提取态 Cu、Pb、Cd、Cr 对重金属迁移贡献率分别为 77.15%、86.09%、94.86% 和 32.34%, 可提取态是重金属发生迁移的主要部分. 研究结果表明, 消落区重金属迁移呈“缓释”特征, 三峡水库的反季节调度模式有利于缓解消落区重金属迁移诱导的生态风险, 库区水体重金属含量处于较低水平.

关键词: 三峡水库; 消落区; 沉积物; 重金属; 形态; 迁移转化

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0253-3301(2009)12-3481-07

Movement and Transformation of Heavy Metals in Water-Sediment in Water-Level Fluctuating Zone of Three Gorges Reservoir Area

Ji Fang-ying, Wang Tu-jin, Hu Xue-bin, He Qiang, Ye Jiang-yu, Li Si, Cao Lin

(Key Laboratory of Eco-environments of Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: According to the off-season regulation model for Three Gorges Reservoir, the characteristic of movement and transformation of Cu, Pb, Cd and Cr in sediment of water-level fluctuating zone of Three Gorge Reservoir Area was investigated. The results indicated that the chemical fraction composition characteristics of heavy metals are different. Cu mainly existed in organic/sulphidic fraction and residual fraction; Pb mainly existed in carbonates, Fe-Mn oxides and residual fraction; Cd mainly existed in carbonates and Fe-Mn oxides fraction; Cr mainly existed in residual fraction. In flood season, the exposure of sediment from river bottom to atmosphere caused the decrease of TOC, AVS and pH and increase of ORP, and lowered the amount of extractable heavy metals. Heavy metals have the tendency to release to water body. The migration rates of Cu, Pb, Cd and Cr were 30.50%, 26.10%, 33.50%, and 11.77% respectively, the migration ability of heavy metals followed: Cd > Cu > Pb > Cr. The contributions of extractable fractions of Cu, Pb, Cd and Cr to the migrated heavy metals were 77.15%, 86.09%, 94.86%, and 32.34% respectively, extractable fraction was the mainly part of the migrated heavy metals. The off-season regulation model for Three Gorges Reservoir lowered the ecological ham of heavy metals, the concentrations of Cu, Pb, Cr, Cd in the study areas were low.

Key words: Three Gorges Reservoir; water-level fluctuating zone; sediment; heavy metal; chemical form; movement and transformation

水库消落区是指因水库调度引起的库区水位变动而于库周形成的一段特殊区域. 消落区作为水域与陆地环境系统的过度地带, 受库区水位周期性涨落的影响, 消落区将成为生态系统中物质、能量的转移和转化的活跃地带, 消落区既可能是污染物的源也可能是污染物的汇, 对水库水质有重要影响^[1]. 重金属作为非生物降解型污染物, 在自然环境中具有潜在的生态危害. 虽然重金属的总量能反映它的污染状况, 但其生物有效性和环境行为则主要取决于其形态^[2]. 现有研究已证明沉积物有机质、酸可挥发硫化物 AVS、ORP、pH、温度等理化性质和环境参数强烈影响着重金属的存在形态及其迁移转化^[3-6].

三峡水库属特大型年调节水库, 建成后将产生

垂直距离 30 m、面积 440 km² 的消落区. 受库区水位周期性涨落的影响, 消落区将呈现夏季出露、冬季覆水的反季节干湿交替状态. 这一干湿交替过程消落区沉积物理化性质有何改变, 如何影响沉积物中重金属形态分布与迁移转化特征, 进而对水体水质产生何种影响, 值得关注. 目前对于三峡库区消落区土壤重金属背景值以及水体重金属含量有较多的研究报道^[7-10], 但是对于沉积于消落区土壤上的沉积物重金属形态特征及其迁移转化规律还无相关研究,

收稿日期: 2009-02-11; 修订日期: 2009-05-08

基金项目: 科技部国际合作项目(2007DFA90660); 教育部科技创新工程重大项目培育资金(708071)

作者简介: 吉芳英(1964~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为水污染控制理论及技术, E-mail: jfy@cqu.edu.cn

本研究以库区较为典型,生态风险较高的 Cu、Pb、Cd、Cr 这 4 种重金属作为对象,通过对消落区沉积物汛期出露后重金属形态分析并结合沉积物理化性质、水环境因素的变化特征,分析三峡库区消落区水体沉积物重金属迁移转化特征及其对水体水质的影响,以期库区水质安全以及消落区重金属污染防治提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

采样点:石沱、涪陵、南沱、丰都、新生、忠县、石宝、万州等 8 个区域的典型消落区,见图 1。

采样时间:2008 年 8 月。

样品类型:消落区上覆水样、覆水 2~3 m 表层沉积物、出露表层沉积物。

采样和保存方法:按照水环境监测规范^[11]分别用采水器和埃克曼采泥器(Hydro-Bios, 德国)采集消落区上覆水样、消落区沉积物样品。水样在现场用 0.45 μm 滤膜过滤后装入聚乙烯瓶;沉积物放入聚乙烯袋。采集的样品放入冰盒保存并迅速送回实验室,贮存在-20℃的冰柜中。采样时,在现场测定水体及沉积物的 pH、ORP、温度等环境参数。

1.2 样品分析与测试

样品的预处理:沉积物重金属的化学形态分析

表 1 连续提取条件

Table 1 Experiment conditions for sequentially extraction procedure

步骤	化学相态	提取条件
1	可交换态	准确称取 1.000 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 8 mL 1 mol/L 的 MgCl ₂ 溶液(pH = 7.0), 25℃下连续振荡 1 h, 5 000 r/min 离心 20 min, 分离上层清液, 转入 50 mL 容量瓶, 残渣用 5 mL 去离子水清洗, 离心分离转入容量瓶中, 定容至 50 mL 待测
2	碳酸盐结合态	在 I 的残渣中加入 8 mL 含 1 mol/L 的 NaAc 溶液(HAc 调 pH = 5.0), 25℃下连续振荡 5 h, 5 000 r/min 离心 20 min, 分离上层清液转入 50 mL 容量瓶, 残渣用 5 mL 去离子水清洗, 离心分离转入容量瓶中, 定容至 50 mL 待测
3	Fe-Mn 氧化物结合态	在 II 的残渣中加入 20 mL 0.04 mol/L 的 NH ₂ OH·HCl 的 HAc(25%) 溶液, (96±2)℃下恒温水浴 6 h, 每 30 min 搅动 1 次, 5 000 r/min 离心 20 min, 分离上层清液转入 50 mL 容量瓶, 残渣用 5 mL 去离子水清洗, 离心分离转入容量瓶中, 定容至 50 mL 待测
4	有机物及硫化物结合态	在 III 的残渣中加入 5 mL 0.02 mol/L 的 HNO ₃ , 3 mL 30% 的 H ₂ O ₂ , (85±2)℃下恒温水浴 3 h, 每 30 min 搅动 1 次, 再加 3 mL 30% 的 H ₂ O ₂ , 继续水浴 1 h(期间搅动 1 次), 取出冷却到室温后加 5 mL 3.2 mol/L 的 NH ₄ Ac 的 HNO ₃ (20%) 的溶液, 5 000 r/min 离心 20 min, 分离上层清液转入 50 mL 容量瓶, 残渣用 5 mL 去离子水清洗, 离心分离转入容量瓶中, 定容至 50 mL 待测
5	残渣态	将 IV 所剩残渣转移到 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 用 HCl+HF+HClO ₄ +HNO ₃ 消解, 过滤定容于 50 mL 容量瓶中, 待测
	总量	准确称取样品 0.100 g 于 30 mL 的聚四氟乙烯坩埚中, 和残渣态相同方法消解后过滤定容于 50 mL 容量瓶中, 待测

测试方法及主要仪器:重金属含量使用 AAAnalyst 800 型原子吸收光谱仪测定,其中 Cu、Pb、Cr 测定采用火焰法,Cd 采用石墨炉法。分析中用 3 个

方法参考 El-Azim 等^[12]改进的 Tessier 连续提取法进行,可提取态包括:可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机物及硫化物结合态。重金属元素总量及残渣态分析均采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 四酸消解法,具体实验步骤如表 1 所示。

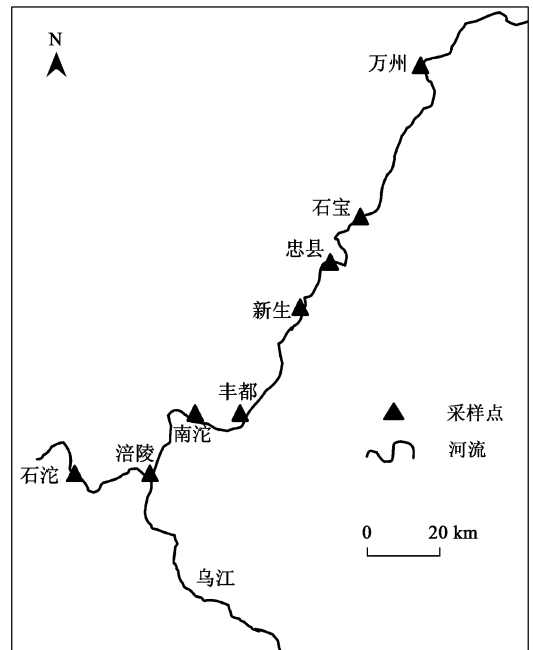


图 1 三峡库区消落区采样点示意

Fig. 1 Sample sites in water-level-fluctuating zone of Three Gorges Reservoir Area

平行样和国家标准物质(GBW 07309)分别控制样品分析的精确性和准确性,重金属元素平行样的相对误差 < 5%,标准物重金属回收率在 105%~120%之

间.同时重金属分级提取各结合态之和与直接采用硝化法获得的重金属总量含量基本一致,分级提取平均提取率在 95%~115% 之间.

用 Liqui TOC II 分析仪测定水样及沉积物总有机碳 TOC;按照文献[13]所示方法测定沉积物中的酸可挥发硫化物 AVS.

实验用水为 PALL 超纯水仪制备的去离子水.样品消解及分级提取均为优级纯试剂,其余为分析纯试剂.实验所用玻璃仪器均用稀硝酸浸泡过夜洗净备用.

2 结果与讨论

2.1 消落区上覆水及沉积物理化性质

8 个消落区采样点上覆水样、覆水沉积物、出露沉积物中有机质(以 TOC 表示)、酸可挥发硫化物 AVS、氧化还原电位 ORP、pH 值的变化情况如图 2~5 所示.

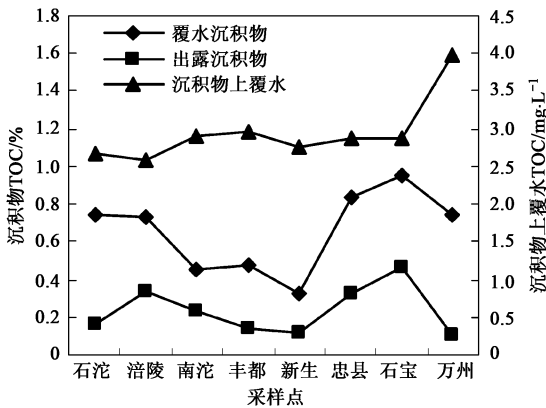


图 2 沉积物上覆水及沉积物中有机质含量

Fig.2 Contents of TOC in overlying water and sediment

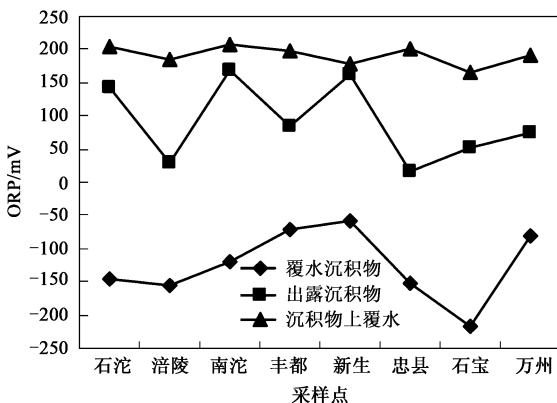


图 3 沉积物上覆水及沉积物 ORP

Fig.3 ORP in overlying water and sediment

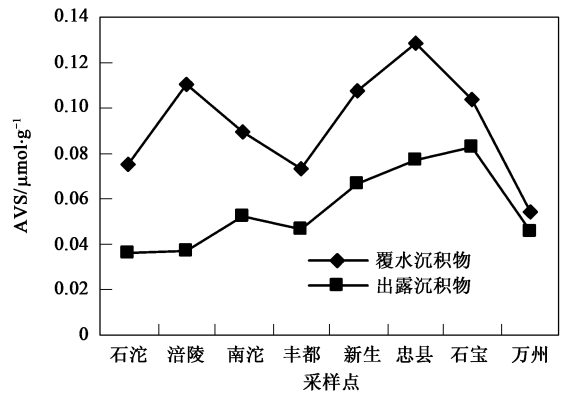


图 4 沉积物 AVS 含量

Fig.4 Contents of AVS in sediment

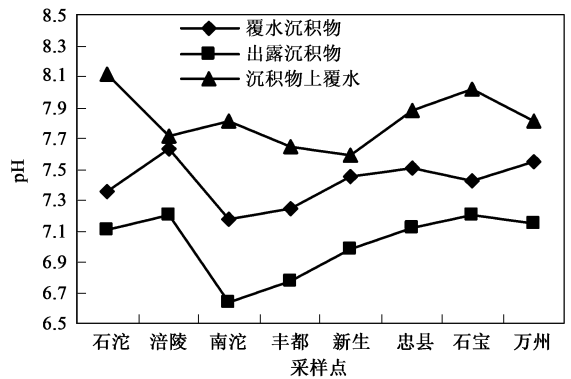


图 5 沉积物上覆水及沉积物 pH 值

Fig.5 pH in overlying water and sediment

从图 2 可以看出,三峡库区消落区覆水沉积物有机质含量总体高于出露沉积物,含量水平分别为 0.32%~0.94% 和 0.11%~0.46%,三峡库区消落区表层沉积物中有机质含量处于较低水平.从图 3 可以看出消落区 ORP 值的变化情况.沉积物的 ORP 从覆水时 -60~-217 mV 弱还原状态变为出露时的 15~170 mV 氧化状态.

图 4 反应了三峡库区消落区沉积物酸可挥发硫化物 AVS 的含量.消落区沉积物 AVS 含量在 0.054~0.128 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间.出露沉积物 AVS 含量低于覆水沉积物.结合沉积物 ORP 的变化规律,说明伴随着消落过程的进行,出露沉积物中 AVS 将由于暴露在空气中而被氧化.消落区出露沉积物的 pH 值低于覆水沉积物(见图 5),其原因可能是出露后沉积物中有机物在好氧微生物作用下发生生化转化,产生有机酸等代谢产物.其结果是,伴随着出露沉积物 ORP 增加、有机物分解,pH 也同期下降.可见,伴随沉积物所处氧化还原环境的变化,沉积物有机质、

AVS 含量、ORP 及 pH 等理化性质也会随之发生显著变化,氧化还原环境对于沉积物理化性质有着重要影响,这与相关报道一致^[5,14].

2.2 消落区上覆水与沉积物中重金属含量

消落区上覆水与沉积物中重金属的含量见表 2. 从中数据可以看出,石沱至万州段沉积物重金属 Cu、Pb、Cd、Cr 含量具有沿江逐渐降低的趋势. 这可

能是由于库区上游靠近重庆主城区、长寿石化工业基地,污染较为严重;而库区腹地大型企业少,重金属污染较低. 若采用工业化前全球沉积物最高背景值 Cu $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Pb $70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cd $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cr $90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为参比值^[5],则 Cu 的含量显著高于背景值,Pb 约低于背景值,Cd 显著低于背景值,Cr 与背景值相当.

表 2 沉积物上覆水与沉积物中重金属含量

Table 2 Contents of heavy metals in overlying water and sediment

采样点	Cu		Pb		Cd		Cr	
	上覆水 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	沉积物 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	上覆水 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	沉积物 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	上覆水 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	沉积物 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	上覆水 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	沉积物 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1. 石沱	9.31	119.82	3.82	69.33	0.33	0.92	1.18	116.99
2. 涪陵	9.76	138.95	3.42	80.91	0.35	1.03	1.59	114.37
3. 南沱	7.76	109.76	5.14	68.99	0.35	0.64	1.21	91.96
4. 丰都	8.87	106.48	3.21	58.50	0.27	0.68	1.34	116.42
5. 新生	6.63	70.36	3.84	48.84	0.36	0.47	1.57	95.76
6. 忠县	5.58	78.58	4.20	53.66	0.32	0.49	1.41	87.21
7. 石宝	5.04	50.31	4.06	39.44	0.32	0.36	1.28	75.02
8. 万州	5.35	52.92	2.05	35.16	0.24	0.20	1.29	75.27
均值	7.29	90.90	3.72	56.86	0.32	0.60	1.36	96.62

对照《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002), Pb、Cd、Cr 平均浓度分别为一级标准值的 37%、32% 和 14%; Cu 的平均含量达到一级标准值的 73%, 尤其是上游石沱、涪陵消落区上覆水中 Cu 含量已接近一级标准限值 (0.01 mg/L). 消落区上覆水中测试金属元素的浓度达到 I 类水域功能的要求, 说明三峡库区消落区现阶段尚未受到明显的重金属污染.

沉积物中重金属累积作用往往比相应水相中的含量高 3~6 个数量级, 且表现出较强的分布规律^[16]. 根据表 2 数据可以计算 Cu、Pb、Cd、Cr 在消落区上覆水和沉积物之间的平均分配比 (上覆水浓度/沉积物含量), 分别为 0.08×10^{-3} 、 0.065×10^{-3} 、 0.53×10^{-3} 、 0.014×10^{-3} . 可见水体中的 Cr 相对含量显著低于其他 3 种, Cd 在水体中的相对含量较高.

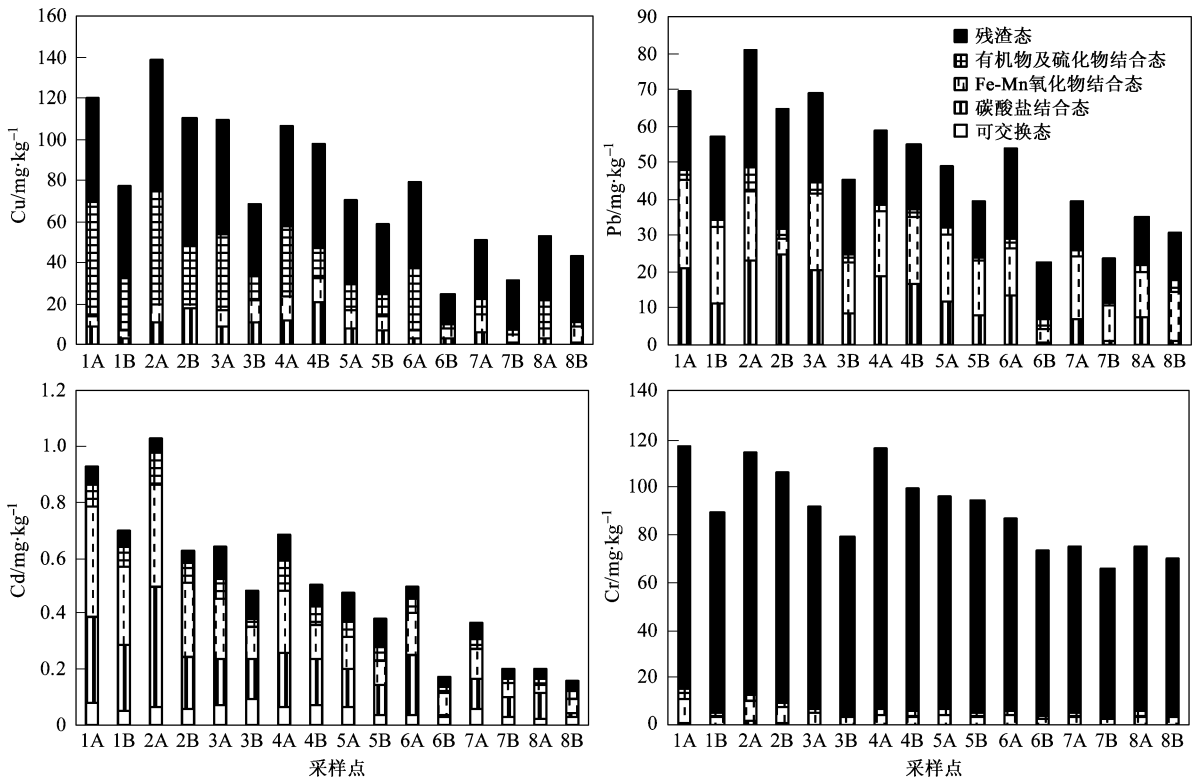
2.3 消落过程中沉积物重金属存在形态及变化特征

消落区覆水沉积物和出露沉积物中重金属存在形态及相对含量见图 6. 从中可以看出, 沉积物中的 Cu 主要以有机物及硫化物结合态和残渣态形式存在; Pb 主要以碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态以及残渣态形式存在; Cd 主要以碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态存在; 而 Cr 则几乎以残渣态形式存在.

从图 6 可以看出, 与其他 3 个元素相比, Cu 以

有机物及硫化物结合态形式存在的量最高, 占总量的 15.92%~46.89%, 平均达到 31.67%, 说明消落区沉积物中有机物及硫化物对 Cu 吸持能力较强, 这一结果与报道一致^[17-19]. 导致这种差异的原因可能和 Cu 具有相对较强的络合能力有关, 更容易与沉积物中的腐殖质等有机物形成络合物或螯合物, 从而被沉积物附着. 从图 6 还可以看出, 当沉积物从覆水状态转为出露状态, 伴随着沉积物中有机物及硫化物含量的下降 (见图 2、图 4), 以有机物及硫化物结合态形式存在的 Cu 含量也相应下降, 发生迁移.

Pb 和 Cd 相似, 在可提取态中, 均以碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态为主. 从图 6 可以看出, 当沉积物从覆水状态转到出露状态, 碳酸盐结合态的相对含量明显下降, Fe-Mn 氧化物结合态则相对稳定. 根据碳酸盐和 Fe-Mn 氧化物的化学性质可知, pH 是影响碳酸盐稳定性的主要因素, 而 Fe-Mn 氧化物受氧化还原电位的影响较大^[20-24]. 实验结果表明, 沉积物从覆水状态转到出露状态导致的 pH 下降 (见图 5) 提高了碳酸盐的溶解度, 而沉积物从覆水状态转到出露状态, 沉积物即从还原环境转入氧化环境, Fe-Mn 氧化物在氧化环境下更为稳定, 因此伴随着消落过程的进行, 沉积物中 Fe-Mn 氧化物结合态重金属相对惰性, 而碳酸盐结合态则表现出较强的迁移活性.



1~8 分别代表石沱至万州 8 个采样点; A 代表覆水沉积物; B 代表出露沉积物

图 6 沉积物重金属元素形态特征

Fig. 6 Chemical forms of heavy metals in sediment

Cr 是 4 个元素中另一个较为特殊的元素, 在消落区沉积物中主要以残渣态存在, 相对含量高达 87.12%~94.02%, 平均值为 91.94%, 环境因素的变化, 对其形态改变较小. 伴随着消落过程的进行, Cr 的迁移行为变化不大.

从形态分析可以看出, 可交换态存在的 Cu、Pb、Cd 和 Cr 不管是在覆水沉积物中还是在出露后的沉积物中含量都很低, 这主要是由于可交换态属于最不稳定的形态, 易溶于水, 受环境变化影响最为显著, 最容易发生迁移^[20~22]. 在沉积物出露后, 即使有碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态等向可交换态转变, 由于可交换态强迁移特性, 受到地表雨水径流等因素的影响, 这部分结合态重金属也容易发生迁移进入水体而不会在沉积物中累积.

总的来看, 消落区沉积物重金属形态分布有其自身特征, 与其他水系沉积物重金属形态组成有相似也有不同之处^[17~19, 25, 26], 伴随着消落过程的进行, 不同重金属元素以不同的方式发生着形态组成的变化. 汛期消落区出露, 沉积物中 Cu 的有机物及硫化物结合态、Pb 和 Cd 的碳酸盐结合态属于相对活跃

转化行为.

2.4 消落过程中重金属迁移性能及可提取态重金属含量变化特征

可提取态重金属包含了可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态及有机物硫化物结合态, 是易被生物所利用的相态, 陈静生^[27] 将它定义为次生相态. 残渣态作为重金属存在于矿物晶格中的化学形态, 性质稳定, 一般认为不具有生物可利用性, 对环境影响弱而被定义为原生相态. 从图 6 可以看出, 除 Cr 外, Cu、Pb、Cd 均具有较高含量的可提取态; 伴随着消落区沉积物的出露, 可提取态的相对含量降低, 重金属总量下降, 这预示着出露后的沉积物重金属将发生迁移. 根据图 6, 计算伴随着消落过程的进行, 沉积物出露后可引起重金属迁移的总量, 结果见表 3.

从表 3 可以看出: 伴随着消落过程的进行, 沉积物从覆水还原状态转入出露氧化状态, 消落区沉积物 Cu、Pb、Cd、Cr 平均迁移率分别为 30.50%、26.10%、33.50% 和 11.77%, 其中可提取态 Cu、Pb、Cd、Cr 平均降低百分量分别为 43.33%、35.91%、36.29% 和 30.22%, 可提取态 Cu、Pb、Cd、Cr 对重金

表 3 消落期出露沉积物重金属迁移量以及可提取态对迁移的贡献率

Table 3 Migration rates of heavy metals in sediment and the contribution of extractable fractions in the period of low water level

采样点	Cu				Pb				Cd				Cr			
	重金属总量		可提取态		重金属总量		可提取态		重金属总量		可提取态		重金属总量		可提取态	
	迁移量	迁移率	迁移贡	含量下	迁移量	迁移率	迁移贡	含量下	迁移量	迁移率	迁移贡	含量下	迁移量	迁移率	迁移贡	含量下
	/mg·kg ⁻¹	%	献率%	降/%	/mg·kg ⁻¹	%	献率%	降/%	/mg·kg ⁻¹	%	献率%	降/%	/mg·kg ⁻¹	%	献率%	降/%
1. 石沱	42.26	35.27	87.34	53.20	12.29	17.73	108.66	27.84	0.23	24.48	99.12	26.04	27.41	23.43	35.18	63.99
2. 涪陵	28.28	20.35	93.84	35.48	16.26	20.09	107.02	35.54	0.40	38.96	99.92	40.64	7.69	6.72	47.22	27.82
3. 南沱	41.13	37.48	50.42	38.34	23.94	34.70	84.23	45.07	0.16	24.60	91.20	27.37	12.44	13.52	16.83	32.49
4. 丰都	9.10	8.54	120.31	19.10	3.78	6.47	44.75	4.38	0.17	25.71	90.85	26.92	16.74	14.37	7.12	17.13
5. 新生	12.14	17.26	41.56	17.11	9.67	19.79	85.43	25.45	0.09	19.69	96.04	24.10	1.17	1.22	103.07	18.66
6. 忠县	54.11	68.86	53.07	74.72	30.77	57.34	71.30	75.53	0.32	65.73	99.48	70.79	13.93	15.98	12.11	30.01
7. 石宝	18.73	37.23	78.50	64.67	15.94	40.43	87.61	54.20	0.16	45.18	87.66	47.06	8.95	11.92	19.21	34.66
8. 万州	10.07	19.03	92.17	44.01	4.32	12.28	99.72	19.26	0.05	23.64	94.59	27.43	5.24	6.96	17.96	17.00
均值	26.98	30.50	77.15	43.33	14.62	26.10	86.09	35.91	0.20	33.50	94.86	36.29	11.70	11.77	32.34	30.22

属迁移贡献率分别为 77.15%、86.09%、94.86% 和 32.34%，可见可提取态重金属的可迁移性较高，是重金属发生迁移的主要部分，生态风险较大。而残渣态重金属较为稳定，不易发生迁移转化，生态风险低。

2.5 三峡水库反季节调度模式下消落区重金属生态风险

本研究是在汛期消落区出露约 2 个月后采样所得出的分析结果。沉积物裸露地表，重金属形态转变与迁移存在一定时间，可见消落区沉积物重金属虽然具有活化迁移的趋势，但迁移量总体较低，具有“缓释”特征，再加上夏季雨水径流量大，释放的重金属也将得到较大程度的稀释，可以认为三峡库区反季节干湿交替的消落区运行模式有利于缓解消落区重金属迁移诱导的生态风险。结合消落区上覆水水质分析结果，可以认为目前三峡库区消落区重金属迁移行为尚不足以对库区水质造成重大影响。

同时从本研究分析来看，消落区干湿交替过程对水体水质影响较大的时期可能是在沉积物出露时，而在再次覆水后，由于此时沉积物中重金属其可提取态含量较原覆水沉积物低，重金属附存形态较为稳定，生态风险有所降低，再次进入水体向水体释放过多重金属的风险也就降低。相反沉积物从氧化环境转入还原环境，是否能够增加沉积物对水体中的重金属吸附容量，使其具有净化水质的功能还值得进一步研究。消落区沉积物重金属“缓释”效应一定程度上至少缓解了突然再次覆水可能出现的沉积物重金属向水体一次性大量迁移所引发的生态风险。

预计到 2009 年年底整个三峡工程完全竣工，水位将达到 175 m。根据三峡水库调度模式，三峡库区

消落区垂直距离也将达到 30 m，消落区面积达到 440 km²，消落区面积将更为广阔，在这一生态环境变化剧烈的广大区域，消落区重金属对水体水质是否存在重要影响及其影响因素还有待进一步同步跟踪研究。

3 结论

(1) 汛期出露沉积物的有机质及 AVS 含量下降、ORP 升高、pH 值降低，氧化还原环境对于沉积物理化性质有着重要影响。

(2) 消落区沉积物重金属赋存形态各异，Cu 主要以有机物及硫化物结合态和残渣态形式存在；Pb 主要以碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态及残渣态存在；Cd 主要以碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态存在；Cr 主要以残渣态存在。

(3) 汛期出露的消落区沉积物重金属具有活化迁移趋势，Cu、Pb、Cd、Cr 平均迁移率分别为 30.50%、26.10%、33.50% 和 11.77%，重金属迁移性大小依次为 Cd > Cu > Pb > Cr。可提取态重金属相对含量显著降低，可提取态 Cu、Pb、Cd、Cr 对重金属迁移的贡献率分别为 77.15%、86.09%、94.86%、32.34%，是重金属发生迁移的主要部分。

(4) 消落区沉积物重金属迁移具有“缓释”特征，三峡水库反季节调度模式有利于缓解消落区重金属迁移诱导的生态风险。目前，消落区重金属的迁移尚不足以影响库区水质，水体重金属含量较低。

参考文献:

- [1] 刁承泰, 黄京鸿. 三峡水库水位消落带土地资源的初步研究[J]. 长江流域资源与环境, 1999, 8(1): 75-79.
- [2] 金相灿. 沉积物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 32-70.

- [3] Val rie C, Rudy S, Jiska V. Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilization of trace metals from land-disposed dredged sediments [J]. *Sci Total Environ*, 2004, **333**(1-3): 233-247.
- [4] Gundersen P, Steinnes E. Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers [J]. *Water Res*, 2003, **37**(2): 307-318.
- [5] Saeki K, Okazaki M, Matsumoto S. The chemical phase changes in heavy metals with drying and oxidation of the lake sediments [J]. *Water Res*, 1993, **27**(7):1243-1251.
- [6] Keldeman P, Osman A A. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands) [J]. *Water Res*, 2007, **41**(18): 4251-4261.
- [7] 黎莉莉, 张晟, 刘景红, 等. 三峡库区消落区土壤重金属污染调查与评价 [J]. *水土保持学报*, 2005, **19**(4): 127-130.
- [8] 唐将, 王世杰, 付绍红, 等. 三峡库区土壤环境质量评价 [J]. *土壤学报*, 2008, **45**(4): 601-607.
- [9] 裴廷权, 王里奥, 韩勇, 等. 三峡库区消落带土壤剖面中重金属分布特征 [J]. *环境科学研究*, 2008, **21**(5): 72-78.
- [10] 吕怡兵, 宫正宇, 连军, 等. 长江三峡库区蓄水后水质状况分析 [J]. *环境科学研究*, 2007, **20**(1): 1-6.
- [11] SL 219-98, 水环境监测规范 [S].
- [12] El-Azin H A, El-Moselhy K M. Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez Canal by sequential extraction [J]. *J Marine Syst*, 2005, **56**(3-4): 363-374.
- [13] 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 [J]. *环境科学学报*, 1997, **17**(3): 353-358.
- [14] Lons C, Tiffreau C, Laboudigue A. Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments [J]. *Chemosphere*, 2004, **56**(6): 619-630.
- [15] 贾振邦, 梁涛, 林健枝, 等. 香港河流重金属污染及潜在生态危害研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1997, **33**(4): 485-492.
- [16] 陈静生, 周家义. 中国水环境重金属研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992 369-376.
- [17] 刘恩峰, 沈吉, 杨丽原, 等. 南四湖及主要入湖河流表层沉积物重金属形态组成及污染研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(6): 1377-1383.
- [18] Li Q S, Wu Z F, Chu B, *et al.* Heavy metals in coastal wetland sediments of the Pearl River Estuary China [J]. *Environ Pollut*, 2007, **149**(2): 158-164.
- [19] Filgueiras A V, Lavilla I, Bendicho C. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study [J]. *Sci Total Environ*, 2004, **330**(1-3): 115-129.
- [20] Peng J F, Song Y H, Yuan P, *et al.* The remediation of heavy metals contaminated sediment [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **161**(2-3): 633-640.
- [21] Jain C K. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India [J]. *Water Res*, 2004, **38**(3): 569-578.
- [22] Christine G, Sylvaine T, Michel A. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2002, **21**(6-7): 451-467.
- [23] Lopez-Gonzalez N, Borrego J, Morales J A, *et al.* Metal fractionation in oxic sediments of an estuary affected by acid mine drainage (south-western Spain) [J]. *Estuar Coast Shelf S*, 2006, **68**(1-2): 297-304.
- [24] 范英宏, 林春野, 何孟常, 等. 大辽河水系表层沉积物中重金属的迁移特征及生物有效性研究 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(12): 3469-3476.
- [25] Peng S H, Wang W X, Li X D, *et al.* Metal partitioning in river sediments measured by sequential extraction and biomimetic approaches [J]. *Chemosphere*, 2004, **57**(8): 839-851.
- [26] Segura R, Arancibia V, Z^ñiga M C, *et al.* Distribution of copper, zinc, lead and cadmium concentrations in stream sediments [J]. *J Geochem Explor*, 2006, **91**(1-3): 71-80.
- [27] 陈静生. 铜在沉积物各相中分配的实验模拟与数值模拟研究——以鄱阳湖为例 [J]. *环境科学学报*, 1987, **7**(2): 140-149.