

湖泊沉积物-水界面微量重金属扩散作用 及其水质影响研究*

马英军 万国江

(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, 贵阳 550002 Email: yjma@ms.gyig.ac.cn)

摘要 通过对云南泸沽湖、洱海沉积物孔隙水微量重金属剖面特征及界面扩散通量的研究, 定量评估了微量重金属界面扩散作用对上覆湖水水质的影响, 并探讨了其季节性变化规律. 结果表明, 孔隙水微量重金属浓度剖面均呈典型的峰形分布, 界面氧化还原状况的变化是影响这种分布的主要因素; 微量重金属界面扩散通量在夏季明显大于冬季, 深水区大于浅水区; 这种扩散作用对湖水中微量重金属含量的变化影响较大, 尤其对深度较小、水体寄宿时间长、重金属含量低的湖泊, 界面扩散作用更是控制水质的关键因素.

关键词 沉积物-水界面, 微量重金属, 孔隙水, 界面扩散作用, 扩散通量, 泸沽湖, 洱海.

Study on Trace Heavy Metal Diffusion at Sediment-water Interface and Its Effects on Overlying Lake Water Quality*

Ma Yingjun Wan Guojiang

(State Key Lab. of Environ. Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,
Guiyang 550002, China E-mail: yjma@ms.gyig.ac.cn)

Abstract Based on the research of the vertical profiles of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd and Pb in pore water and calculation of their diffusive fluxes from the sediment to its overlying water in Lugu and Erhai Lake in Yunnan Province, the author quantitatively evaluated the influence of trace heavy metal diffusion on the overlying water, and discussed the seasonal changes of the diffusion. The results showed that the concentration profiles of trace heavy metals in pore water are typical peakshape, which is mainly controlled by the changes of redox state near the interface, and their diffusive fluxes are significantly higher in summer than in winter, at deeper stations than at shallower ones, and the diffusion near the interface significantly affects the concentration of trace heavy metals in overlying water, and is one of the most important factors controlling the water quality for the lakes which have less depth, longer resident time and lower concentration of heavy metals.

Keywords sediment-water interface, trace heavy metals, pore water, interface diffusion, diffusive fluxes, Lake Lugu, Lake Erhai.

关于湖水中主要污染成分 Fe、Mn 及其它微量重金属的界面循环问题日益受到普遍关注^[1-4]. 湖底沉积物在一定条件下也可能成为某些物质的释放源, 从而影响上覆水体的化学组成, 甚至导致湖水的二次污染^[3,5-7]. 目前已有许多理论和模型被用于解释湖泊水体化学组成的演化^[1,5,8], 但是有关界面附近沉积物-水相

互作用对上覆水体影响的研究仍然很少, 尤其对沉积物中所蓄积的微量重金属对上覆水体水质潜在危害性的认识仍显不足.

* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 49333040
马英军: 男, 27岁, 博士生
收稿日期: 1998-09-11

本文以泸沽湖和洱海为例,通过对沉积物孔隙水微量重金属剖面特征的研究,结合界面扩散通量的估算,定量评估湖泊界面微量重金属扩散作用对上覆水质的影响程度,为地表淡水资源的评价与保护提供有益的理论依据。

1 湖泊环境概况

泸沽湖和洱海基本水文特征见表 1。其中

表 1 湖泊基本水文特征

湖泊名称	汇水面积/km ²	水面面积/km ²	补给系数	海拔/m	平均水深(最深)/m	库容×10 ⁸ /m ³	湖水寄宿时间/a
泸沽湖	171.4	50.5	3.4	2685	40.4(93.5)	20.4	18.6
洱海	2470	249.8	9.9	1974	10.5(20.5)	25.6	2.80

置^[10]于 1991-11 和 1994-07 分别对泸沽湖和洱海进行了 2 次采样,所采样品包括沉积物孔柱、相应的孔隙水及上覆湖水。LG11 和 EH11 柱采于 1991-11, LG41、LG42 和 EH41 柱采于 1994-07, 采样点水深 50—73m (泸沽湖)、7—16m (洱海)。所采沉积物柱均保持规则清晰的沉积韵律及完好的表面悬浮层。沉积物柱芯在野外现场按 0.5—1.0cm 间隔分截,高速离心后通过 0.45μm 滤膜获得孔隙水。

分层采集的湖水、界面水和孔隙水中溶解性 Fe、Mn 及微量重金属经酸化后,分别用 AA-670 型原子吸收光谱仪火焰法及塞曼 PE-5100PC 型原子吸收光谱仪石墨炉法直接测定。

3 结果与讨论

3.1 沉积物-水界面微量重金属剖面特征

结果见图 1 和 2。由图可见,沉积物-水界面附近微量重金属的分布具有一定的规律性,各元素垂直剖面表现出惊人的相似性。

界面附近湖水中微量重金属浓度都明显低于孔隙水相应浓度,孔隙水中重金属浓度自界面向下随深度迅速增加,在一定位置出现峰值,然后逐步降低并趋于稳定。有的元素剖面甚至出现多个峰值。这种典型的峰形分布表明,湖泊沉积物中普遍存在着微量重金属的沉积后再迁移现象。形成这种分布的主要原因是,沉积物早期成岩过程中,有机质降解引起界面附近氧化还原状况的变化:Fe、Mn 因充当有机质降解的

泸沽湖为一季节性缺氧湖,夏季,湖水均温层往往出现部分缺氧;而在冬季,湖水整体含氧良好,无缺氧现象出现。泸沽湖区基本未受人为活动影响;洱海属永久性含氧湖泊,人为活动已经较大影响到湖区自然环境^[9]。

2 样品的采集与分析

利用自行设计的沉积物-水界面采样装

氧化剂而被还原释放进入孔隙水中,Cu、Ni、Cd、Pb 等也因受此过程及矿物平衡的影响而波动^[1, 11, 12]。

实际上,湖泊性质、季节以及覆水深度制约着湖底的含氧状况,导致界面附近氧化还原边界层位置的迁移,使孔隙水微量重金属剖面峰的位置和形状发生变化^[12]。夏季,泸沽湖氧化还原边界层从沉积物中(冬季)上移进入湖水,导致孔隙水微量重金属峰位置上移(图 2)。深水区(LG41)与浅水区(LG42)剖面相比,也存在类似的迁移;洱海氧化还原边界层不随季节而迁移,各孔隙水剖面分布显得较为稳定(图 1)。

孔隙水微量重金属的这种分布形式也表明,微量重金属有可能按照浓度梯度经孔隙水从沉积物向上覆湖水扩散,进而影响上覆湖水的水质。

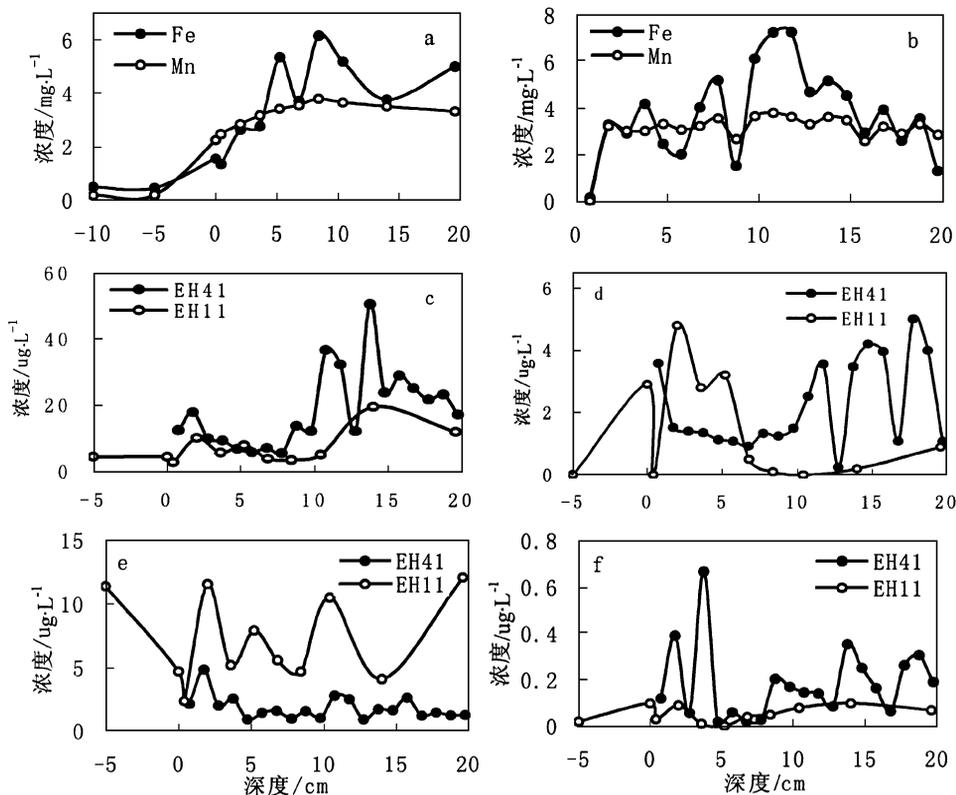
3.2 微量重金属界面扩散通量

由浓度梯度所引起的分子扩散作用是沉积物与上覆湖水之间进行物质交换的主要形式。根据 Fick 第一定律,可以用(1)式估算溶质的扩散通量(F_d):

$$F_d = - \Phi D dc/dz \quad (1)$$

式中, Φ 为沉积物孔隙度,取 0.90^{*}; dc/dz 为界面孔隙水中溶质的浓度梯度; $D = D_0 \Phi^2$, D 和

* 马英军,云贵湖泊现代沉积物早期成岩过程中微量重金属地球化学行为研究,中国科学院地球化学研究所,硕士论文,1996



a. EH11 柱 b. EH41 柱 c. EH11 和 EH41 柱的 Cu d. EH11 和 EH41 柱的 Ni
e. EH11 和 EH41 柱的 Pb f. EH11 和 EH41 柱的 Cd

图1 洱海沉积物孔隙水及上覆湖水中微量重金属浓度垂直剖面

D_0 分别为实际和理想溶液中溶质的分子扩散系数. 根据 Φ 和 $D_0^{[13]}$, 结合孔隙水剖面分析, 由公式(1)可以计算出各沉积物柱界面附近微

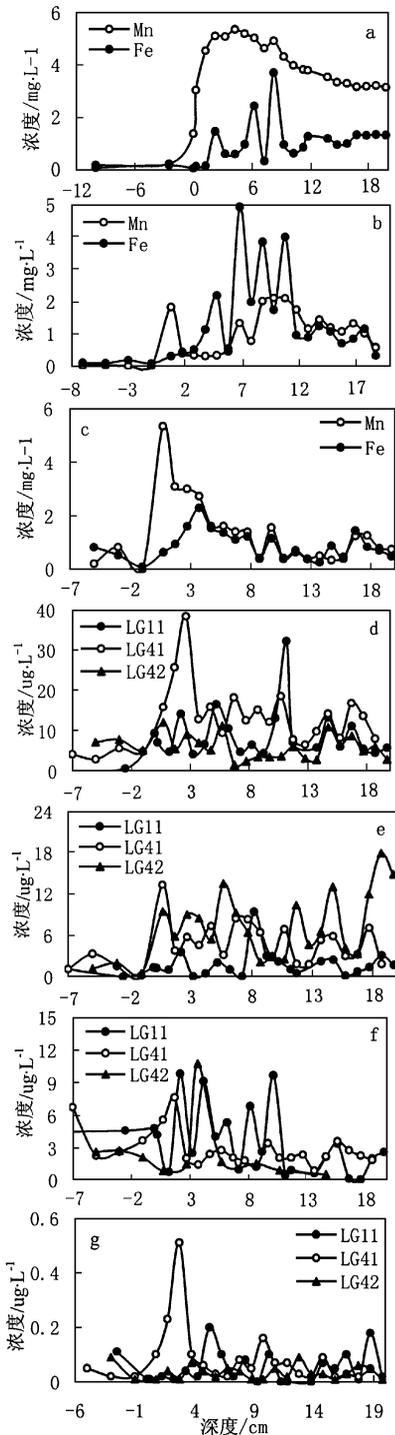
量重金属的扩散通量(表2, 其中自沉积物向上扩散为正值, 自上覆水体向沉积物扩散即沉积物吸收为负值).

表2 泸沽湖和洱海沉积物-水界面微量重金属扩散通量(F_d)/ $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

沉积物	季节	水深/m	Fe	Mn	$\text{Cu} \times 10^{-3}$	$\text{Ni} \times 10^{-3}$	$\text{Cd} \times 10^{-3}$	$\text{Pb} \times 10^{-3}$
LG11	冬	65	0.068	0.444	1.679	0.413	2.676×10^{-3}	0.690
LG41	夏	73	0.078	0.936	1.709	2.342	0.473	0.478
LG42	夏	50	0.059	0.322	1.220	1.585	2.689×10^{-3}	0.419
EH11	冬	16	0.096	0.065	0.038	0.257	0.0111	0.099
EH41	夏	7	0.239	0.424	0.731	0.708	0.0283	0.492

由表2可见, 泸沽湖和洱海微量重金属界面扩散通量存在季节性变化, 其中洱海的季节性差异尤其大. 这可能与湖泊的营养状况、含氧水平、湖水深度及沉积物和湖水微量重金属含

量水平有关. 泸沽湖冬季含氧状况优于夏季, 因此夏季 Fe、Mn 循环比冬季剧烈, Fe、Mn 及其它微量重金属的界面扩散通量普遍高于冬季; 通常, 湖泊深水区的含氧状况比浅水区差^[8], 因



a. LG11 柱 b. LG41 柱 c. LG42 柱 d. LG11 和 LG42 柱的 Cu e. LG11, LG41 和 LG42 柱的 Ni f. LG11, L41 和 L42 柱的 Pb g. LG11, LG41 和 LG42 柱的 Cd

图2 泸沽湖沉积物孔隙水及上覆湖水中微量重金属浓度剖面

此, 泸沽湖深水区(LG41)的扩散通量也普遍高于浅水区(LG42)(表2)。

洱海是一个永久性含氧湖, 因此水体含氧量不是影响有机质分解的主要因素, 但是洱海水深较浅, 水体温度易受外界气候影响, 与冬季相比, 夏季温度高、微生物活性高, 沉积物有机质分解速率加大, 导致重金属孔隙水界面浓度梯度变大, 所以, 夏季的扩散通量也明显大于冬季。

可见, 不同含氧状况、不同营养水平和水深的湖泊, 微量重金属界面扩散通量季节性变化的控制因素不同。

3.3 扩散作用对上覆水体水质的影响

假设湖水充分混合, 可以定义孔隙水溶质自沉积物向上的扩散迁移对上覆水体的影响程度 a 为:

$$a = c_d / c \quad (2)$$

式中, c 为湖水溶质的平均浓度, c_d 为由孔隙水扩散迁移出来的溶质在湖水中的浓度, $c_d = F_d \cdot \tau_w / h$, F_d 为孔隙水溶质扩散通量, τ_w 为湖水寄宿时间, h 为湖水深度, 把以上各参数代入式(2), 可得:

$$a = F_d \cdot \tau_w / hc \quad (3)$$

可见, 孔隙水微量重金属向上扩散迁移对水质的影响程度主要与重金属扩散通量、湖水寄宿时间、湖水中微量重金属含量及湖水深度有关。

将有关数据代入公式, 即可估算微量重金属界面扩散作用对水质影响的程度 a (表3)。

由表3可见, 从孔隙水向上扩散的微量重金属对水体有重要影响。泸沽湖虽然湖水较深, 但水体寄宿时间长, 而且季节性变化剧烈、湖水重金属含量低, 所以扩散作用对水质的影响也很大。尤其是夏季的 Mn, 影响高达 34.63, 充分说明 Mn 的季节性循环异常激烈。总的来说, 泸沽湖界面扩散作用对水质的影响夏季比冬季大, 浅水区比深水区大。此外, 不同的元素、不同水深位置的扩散作用对水质的影响也不同。例如 Fe 和 Cu 冬季 a 反倒高于夏季, 这可能与水体含氧状况的不均一性及生物作用有关。

表3 孔隙水微量重金属扩散迁移对水质的影响程度(a)

沉积物	季节	水深/m	Fe	Mn	Cu	Ni	Cd	Pb
LG11	冬	65	3.19	6.99	2.12	2.21	0.11	0.48
LG41	夏	73	0.68	8.13	0.76	5.19	13.23	0.31
LG42	夏	50	1.31	34.63	0.81	5.22	0.11	0.51
EH11	冬	16	0.37	0.59	0.014	44.98	0.97	0.02
EH41	夏	7	2.38	11.3	0.72	283.23	5.65	0.19

相比之下,洱海虽然不存在季节性缺氧事件,但其湖水较浅,沉积物中有机质分解速率的季节变化,导致扩散作用对湖水水质的影响也相当大,夏季 a 也普遍高于冬季.除Ni、Cd外,洱海的 a 基本都低于泸沽湖.这可能是由于洱海湖水中本身的Ni、Cd含量低,易受扩散作用影响;Cu、Pb受人活动影响而在湖水中含量较高,扩散作用的影响相对就小.

4 结论

(1) 湖泊界面沉积物普遍存在着微量重金属向上覆水体扩散迁移的现象,而且这种扩散作用存在着明显的季节性变化,夏季普遍高于冬季,深水区高于浅水区.湖底含氧状况和有机质分解速率的变化是造成这种现象的主要因素.

(2) 微量重金属界面扩散作用对上覆湖水尤其是下层湖水的水质有很大影响,影响的程度随季节和水深的变化而规律性地变化.对深度较浅、水体寄宿时间长、水体微量重金属含量较低的湖泊而言,界面扩散作用更是控制水质的关键.

参 考 文 献

- 1 Stumm W Ed. Chemical Processes in Lakes. New York: Wiley Interscience, 1985. 31_ 53
- 2 Santschi P H, Hoehener P, Benoit G et al. Chemical Processes at the sediment-water interface. Mar. Chem., 1990, 30(1_ 3): 269_ 315
- 3 陈振楼,万国江,黄荣贵等. 红枫湖沉积物-水界面 Fe、Mn

- 的分布和迁移特征. 科学通报, 1992, 37(21): 1974—1977
- 4 万国江,陈振楼,万曦等. 湖泊沉积物-水界面铁-锰循环研究新进展. 地质地球化学, 1996, (2): 5—8
- 5 万国江,黄荣贵,陈振楼等. 阿哈湖水铁、锰季节性污染机制. 矿物岩石地球化学学报, 1994, 13(3): 132—134
- 6 Bai Zhanguo, Wu Fengchang, Wan Xi et al. Mechanism of water quality worsening seasonally in Lake Baihua. Chongqing Environ. Sci. (CHONGQING HU ANJING KEXUE), 1995, 17(3): 10—14
- 7 Wu Fengchang, Wan Guojang. The influence of diffusive processes on overlying waters at the sediment-water interface of Lake Lugu. Chinese Journal of Environ. Sci. (环境科学), 1996, 17(1): 10_ 12
- 8 Jorgensen B B, Revsbech N P. Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus. Limnol. Oceanogr., 1985, 30(1): 111_ 122
- 9 朱海虹等. 云南断陷湖泊环境与沉积. 北京: 科学出版社, 1989. 15—82
- 10 Yuan Ziqiang, Wu Dezhu, Huang Ronggui et al. Development of devices for collecting samples near the lacustrine sediment-water body boundary. Chinese Journal of Environ. Sci. (环境科学), 1993, 14(1): 70_ 73
- 11 Balistieril L S, Murry J W, Paul B. The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of Lake Samamish. Washington: response to seasonally anoxic condition. Limnol. Oceanogr., 1992, 37(3): 529_ 548
- 12 Shaw T J, Gieskes J M, Jahnke R A. Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, 54(5): 1233_ 1246
- 13 Li Y H, Gregory S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 1974, 38(5): 703_ 714