

呼伦湖水-沉积物系统中重金属的含量特征

都达古拉^{1,3}, 何江^{1,2*}, 吕昌伟^{1,2}, 谢志磊¹, 李云飞¹, 丁涛¹

(1.内蒙古大学环境与资源学院, 呼和浩特 010021; 2.内蒙古大学环境地质研究所, 呼和浩特 010021; 3.内蒙古环境监测中心站, 呼和浩特 010011)

摘要:以呼伦湖水-沉积物系统为研究对象, 采用 Tessier 连续提取法, 开展了表层沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的形态分析研究, 系统分析了上覆水、上覆过滤水和孔隙水中重金属的浓度。研究表明: 呼伦湖表层沉积物孔隙水中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的平均含量分别是上覆过滤水中的 4.79、1.02、2.18 倍和 2.08 倍, 孔隙水中 Cu、Zn 和 Cd 的含量均高于上覆过滤水, 揭示 Cu、Zn 和 Cd, 特别是 Cu 有从孔隙水向上覆水扩散迁移的明显特性; 呼伦湖上覆水中的重金属均有结合在悬浮颗粒物上的趋势, 揭示呼伦湖悬浮颗粒物对水环境中的 Cu、Zn 和 Cd 具有较强的自净能力, 对 Pb 具有极强的自净能力。Cu、Zn 与 Pb、Cd 相比较, 后者较前者有在碳酸盐结合态和可交换态等次生相中富集的明显倾向; Cd 在次生相中分布的百分比明显比 Cu、Zn、Pb 偏高; 当环境条件, 特别是 pH 发生变化时, 呼伦湖表层沉积物中, Cd、Pb 具有较大的生态风险。据此认为, 保持呼伦湖水的偏碱性状态对湖泊的水体环境健康和生态安全至关重要。

关键词:呼伦湖; 水-沉积物系统; 重金属; 形态

中图分类号: X524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2015)01-0118-06 doi:10.11654/jaes.2015.01.017

Distribution of Heavy Metals in Water-Sediment System of Hulun Lake, China

Dudagula^{1,3}, HE Jiang^{1,2*}, LÜ Chang-wei^{1,2}, XIE Zhi-lei¹, LI Yun-fei¹, DING Tao¹

(1.College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 2.Institute of Environmental Geology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 3.Inner Mongolia Environment Monitoring Center Station, Hohhot 010011, China)

Abstract: In this work, the Tessier sequential extraction method was selected to extract Cu, Pb, Zn and Cd forms in the surface sediments from Hulun Lake, China. Concentrations of Cu, Pb, Zn and Cd in the overlying water and its filtrate and the pore water were also determined. The results showed that the average concentrations of Cu, Pb, Zn and Cd in the pore water were 4.79, 1.02, 2.18 times and 2.08 times as much as those in the filtered water, respectively. This revealed that Zn and Cd, especially Cu had a remarkable migration from the pore water to the overlying water. Higher heavy metals in the overlying water than in the filtrate indicated that heavy metals were combined with suspended particulars, implying the role of the suspended particulars to self-purify Cu, Zn and Cd, especially Pb, in lake water. Compared with Cu and Zn, the carbonates and exchangeable forms of Pb and Cd had tended to enrich in secondary phases. The percentage of Cd in the secondary phase is higher than the other three heavy metals. Cadmium and Pb in the surface sediments might have high ecological risk when environmental conditions especially pH changes. Our results suggest that keeping a weakly alkaline condition of lake water is critical to health and ecological safety of Hulun Lake.

Keywords: Hulun Lake; water-sediment system; heavy metal; forms

天然水体是受重金属污染的主要生态系统之一, 受重金属污染的水体沉积物被喻为“定时炸弹”, 沉积物是水环境重金属污染的指示剂^[1]。城市化和工业化

进程加剧了人类生存环境的危机, 几乎所有的河流、湖泊和海洋都遭受了不同程度的污染, 世界各国均把重金属列为水质监测和评价的重要指标。表生环境下, 沉积物中原生相(残渣态)重金属一般不参与水-沉积物系统的再平衡分配, 人为污染则主要叠加在沉积物次生相(可给态或生物有效态)中^[2]。因此, 次生相重金属含量占总量的百分比大小不仅可以表征污染沉积物中重金属的形态转化趋势, 同时也标定了在

收稿日期: 2014-06-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(41163006)

作者简介: 都达古拉(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境地球化学、污染生态学。

* 通信作者: 何江 E-mail: ndjhe@imu.edu.cn

水-沉积物交换反应过程中重金属活化迁出的难易程度及其二次污染的可能性。

沉积物是水体中重金属的重要源或汇。环境中特定元素的生物可给性或在生物体中的积累能力或对生物的毒性与该元素在环境中的存在形态密切相关,尽管形态分析与生物可给性研究的重点不同,但土壤和底泥中污染物的环境行为、迁移能力和生物可给性在很大程度上取决于元素的形态,因此生物可给性与形态分析有着非常密切的联系。在一定意义上,形态分析是生物可给性的基础,生物有效性是形态分析的具体延伸。

本文以呼伦湖水-沉积物系统为研究对象,以重金属的地球化学特性及其生物有效性为主线,以孔隙水、上覆水和上覆过滤水中溶解态重金属含量以及表层沉积物中颗粒态重金属形态分析为基础,探讨了呼伦湖水体沉积物中重金属的环境地球化学特征,以期为呼伦湖水体重金属的污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

呼伦湖是我国第四、内蒙古第一大淡水湖泊,为我国纬度最高的湖泊,与大兴安岭森林共同构筑了我国东北乃至华北的生态屏障。湖区位于呼伦贝尔草原西部新巴尔虎左旗、新巴尔虎右旗和满洲里市之间

(48.33°~49.20°N、116.58°~117.48°E)^[3]。呼伦湖水系由呼伦湖、哈拉哈河、贝尔湖、乌尔逊河、克鲁伦河及连通于呼伦湖与额尔古纳河的新开河(达兰鄂罗木河)等组成,主要补给水源为源于蒙古国东部的克鲁伦河、连接贝尔湖和呼伦湖的乌尔逊河以及海拉尔河,排泄河流为中俄界河-额尔古纳河,并经额尔古纳河外流入鄂霍茨克海^[4]。湖区东北部的新开河为吞吐性河流,高水位时,海拉尔河通过新开河补给呼伦湖。

呼伦湖历史最大蓄水量为 138.5 亿 m³,最大面积逾 2300 km²。近 40 多年以来,由于气候变化和人类活动的影响,水源补给河流水量减少,致使湖泊水位逐年下降、水面减小、湿地萎缩、大面积芦苇消失,湖水盐碱、氟、氨氮含量严重超标^[5]。自 2002 年以来水位下降了近 4 m,湖区面积缩减到不足 1800 km²,湖区最大水深也由原来的近 9 m 缩减到 4.8 m。该湖属于碳酸盐型半咸水湖泊,水质类型为碳酸盐类钠组 I 型水,湖水 pH 范围为 9.17~9.61,平均为 9.30,属偏碱性构造型湖泊。水体已严重富营养化,由于水质不断恶化,生物多样性已遭到严重破坏^[6-7]。

1.2 样品采集及处理

依据《湖泊生态系统观测方法》,针对湖泊现有水域面积及湖泊生态系统类型设置 32 个采样点(图 1),采样点用 GPS 定位,于 2011 年 8 月进行了系统

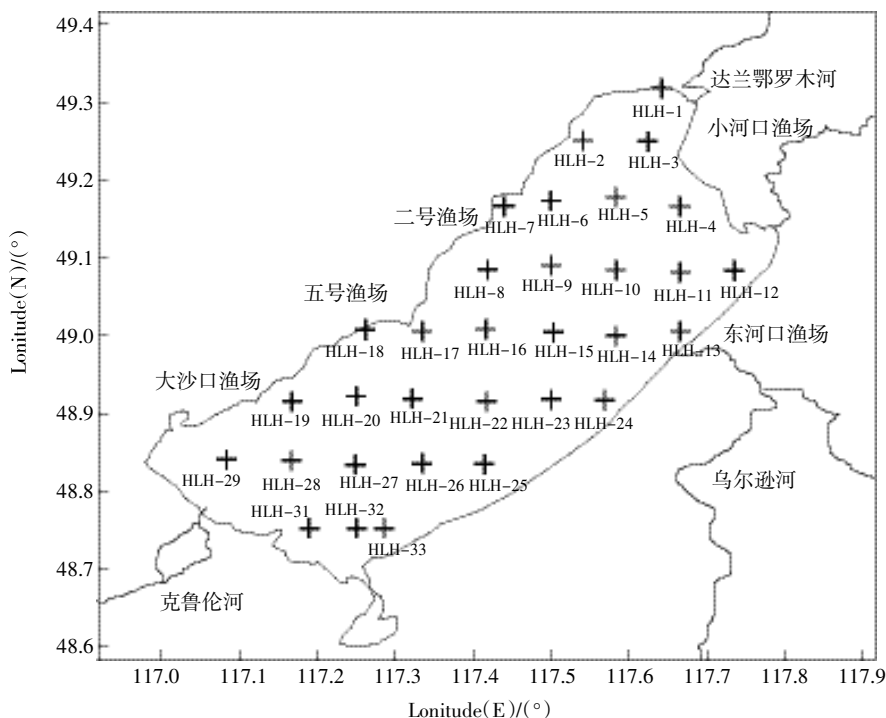


图 1 呼伦湖采样站位示意图

Figure 1 Sketch of sampling points in Hulun Lake

的现场监测和样品采集。表层沉积物(0~10 cm)用挪威 Swedaq 公司产 KC mod A och B 型无扰动采样器采集,离心获得孔隙水。同步采集两份上覆水样:一份用硝酸酸化至 pH<2 用于分析上覆水中重金属浓度;另一份现场过 0.45 μm 滤膜获得上覆过滤水,加硝酸酸化至 pH<2,用于测定上覆过滤水中重金属浓度。沉积物样装入聚乙烯塑料袋封口,带回实验室于-24 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。

形态分析采用 Tessier 连续提取法,水样的消解参照《水和废水监测分析方法》(第四版)的方法^[8]。上覆水、上覆过滤水和孔隙水中的 Cu、Pb、Zn、Cd 以及沉积物中的 Cd 采用美国 Perkin Elmer AA800 原子吸收石墨炉法测定;沉积物中 Cu、Pb、Zn 采用火焰法测定。测试过程中进行了重复样和中国国家标准样品(土壤形态成分标准物质 GBW07445,IGGE)分析,Cu、Pb、Zn、Cd 的回收率在 87.5%~100.9%之间,相对标准偏差<15%。所用分析试剂除各种酸为优级纯外,其余均为分析纯,水为二次去离子水。采样及分析过程中所用的聚乙烯和玻璃容器均在 14%的硝酸溶液中浸泡 24 h 以上,并用去离子水冲洗后低温烘干。

2 结果与讨论

2.1 孔隙水-上覆水-上覆过滤水中重金属的含量特征

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,孔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^[9]。在水-沉积物界面附近,由于水动力扰动作用,孔隙水与上覆水不断地进行交换,从而影响到上覆水中重金属含量。由表 1 可知,呼伦湖表层沉积物孔隙水中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的平均含量分别是上覆过滤水中的 4.79、1.02、2.18 倍和 2.08 倍,孔隙水中 Cu、Zn 和 Cd 的含量均高于上覆过滤水,揭示 Cu、Zn、Cd,特别是 Cu 有从孔隙水向上覆水扩散迁移的明显特性。由表 1 和图 2 可看出,每种重金属在上覆水中的含量均大于上覆过滤水,呼伦湖悬浮颗粒物中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的含量(上覆水与上覆过滤水的差值)分别占上覆水总含量的 56.8%、93.7%、50.5%和 36.8%,表明呼伦湖上覆水中的重金属均有结合在悬浮颗粒物上的趋向。因此,在浓度梯度机制的作用下,孔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部分被悬浮颗粒物包括浮游生物所吸附或吸收,

表 1 呼伦湖上覆水、上覆过滤水和表层沉积物孔隙水中重金属的含量($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Concentrations of heavy metals in overlying water and its filtrate and sediment pore water in Hulun Lake($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

项目	类型	最大值	最小值	平均值	标准偏差
Cu	孔隙水	23.59	5.24	13.36	5.16
	上覆水	9.75	3.75	6.46	2.01
	上覆过滤水	7.32	0.28	2.79	1.14
Pb	孔隙水	4.45	0.37	2.26	1.32
	上覆水	43.37	16.10	33.74	5.52
	上覆过滤水	3.37	0.04	2.11	0.71
Zn	孔隙水	83.79	12.05	31.57	17.32
	上覆水	87.00	5.00	29.33	22.87
	上覆过滤水	25.18	3.00	14.51	6.12
Cd	孔隙水	0.80	0.14	0.25	0.15
	上覆水	0.58	0.08	0.19	0.02
	上覆过滤水	0.15	0.08	0.12	0.02

致使上覆过滤水中溶解态重金属浓度较低,从而保证了孔隙水中重金属扩散趋势的长期存在,为重金属由沉积物向水相迁移提供了条件和途径,其中孔隙水的桥梁通道作用至关重要。此外,还揭示呼伦湖悬浮颗粒物对水环境中的 Cu、Zn 和 Cd 具有较强的自净能力,对 Pb 具有极强的自净能力。

2.2 表层沉积物中重金属的形态含量

如表 2 所示,表层沉积物中 Cu、Pb 和 Zn 的主导形态均为残渣态(F5),分别占总量的 69.44%、40.30%和 73.95%;Cd 的主导形态则为铁锰氧化物结合态(F3)、可交换态(F1)和碳酸盐结合态(F2),分别占总量的 36.29%、26.69%和 20.96%。

研究表明,呼伦湖表层沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的形态分布具有如下规律(表 2、图 3):

(1)Cu、Zn 与 Pb、Cd 相比较,后者较前者有在 F2 和 F1 等次生相中富集的明显倾向。Cu 各形态含量及其占总量的百分比依次为 F5>有机硫化物结合态(F4)>F3>F2>F1,Zn 各形态含量及其占总量的百分比依次为 F5>F3>F4>F2>F1,Pb 各形态含量及其占总量的百分比依次为 F5>F3>F2>F1>F4,Cd 各形态含量及其占总量的百分比依次为 F3>F1>F2>F5>F4。

(2)Cd 在次生相中分布的百分比明显比 Cu、Zn、Pb 偏高;相应地,Cu、Zn、Pb 等在原生相中分布的百分比比较 Cd 高。

由上述规律可知,Cd 在次生相中明显富集,并在 F3、F1 和 F2 等次生相中均占有相当比例。此外,尽

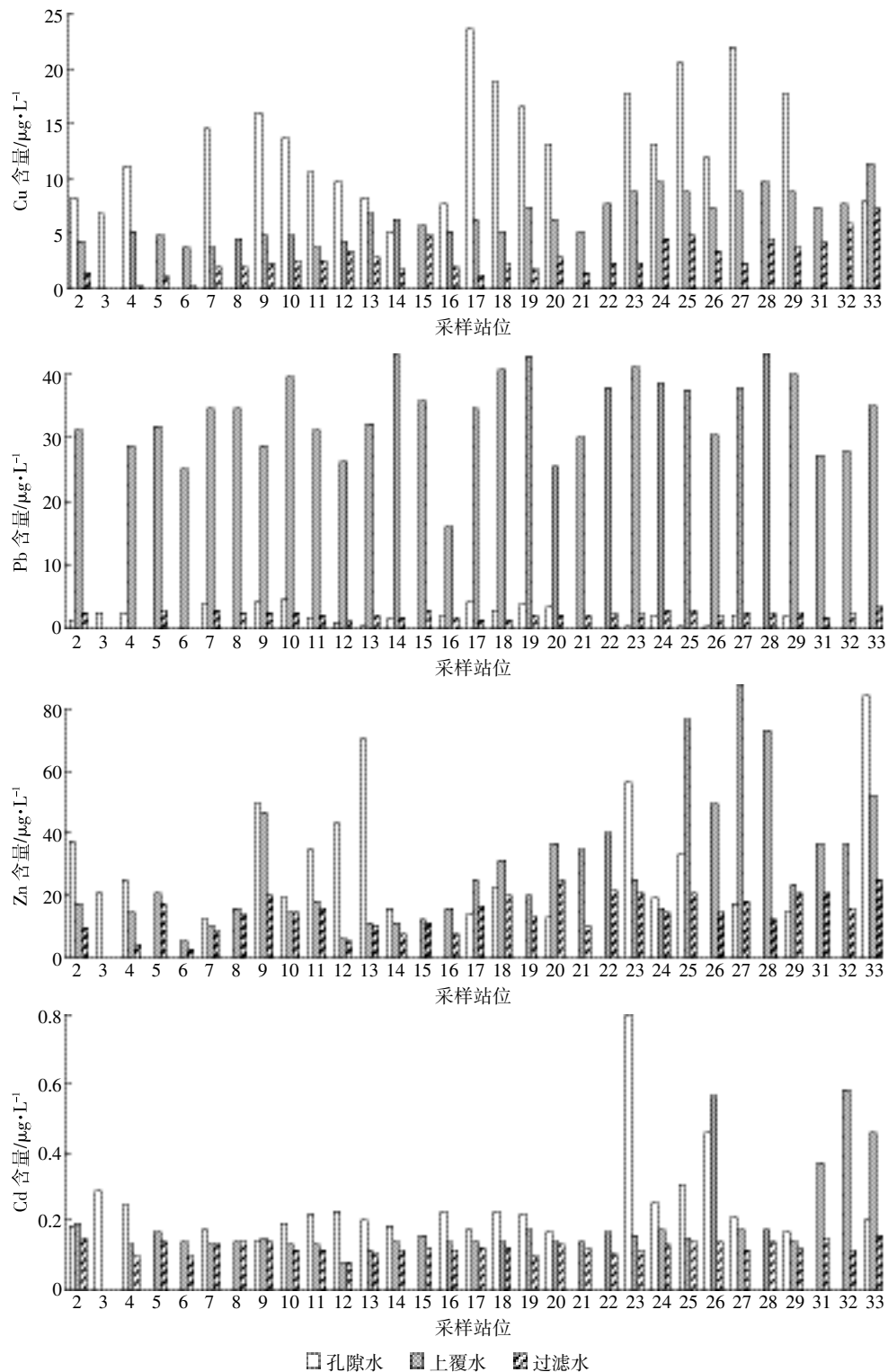


图2 呼伦湖上覆水、上覆过滤水和表层沉积物中孔隙水的 Cu、Pb、Zn 和 Cd 含量分布

Figure 2 Concentrations of Cu, Pb, Zn and Cd in overlying water and its filtrate and sediment pore water in Hulun Lake

管 Pb 在次生相中富集的倾向不及 Cd 明显,但也在 F3、F2 和 F1 等次生相中明显富集。因此,呼伦湖表层沉积物中, Cd、Pb 较 Cu、Zn 具有更大的潜在生态危害性。

由于地球化学性质的相似性,内生成矿作用中, Cd 常以类质同象方式存在于闪锌矿中^[10]。在硫化物矿床氧化带的酸性条件下, Cd 表现出较强的水溶性而在水溶液中富集,从而使陆源碎屑(原生矿物-原生

表2 表层沉积物中重金属各形态百分含量(%, n=30)

Table 2 Statistical summary of percentages of heavy metal forms in surface sediment(n=30)

重金属形态		F1	F2	F3	F4	F5
Cu	最小值	0.56	5.96	8.08	8.48	51.70
	最大值	2.70	6.70	12.31	14.00	72.51
	平均值	1.71	6.01	9.43	13.40	69.44
Pb	最小值	7.96	9.97	2.20	1.55	35.86
	最大值	11.87	23.45	33.53	13.11	43.87
	平均值	10.89	19.58	20.76	8.49	40.30
Zn	最小值	0.08	1.34	17.81	1.46	65.09
	最大值	1.18	2.33	27.49	3.80	78.52
	平均值	0.61	1.95	20.96	2.53	73.95
Cd	最小值	10.63	2.58	17.51	0.57	11.54
	最大值	62.03	23.80	43.93	2.22	24.40
	平均值	26.69	20.96	36.29	1.92	14.13

注: F1、F2、F3、F4 和 F5 分别为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机硫化物结合态和残渣态。

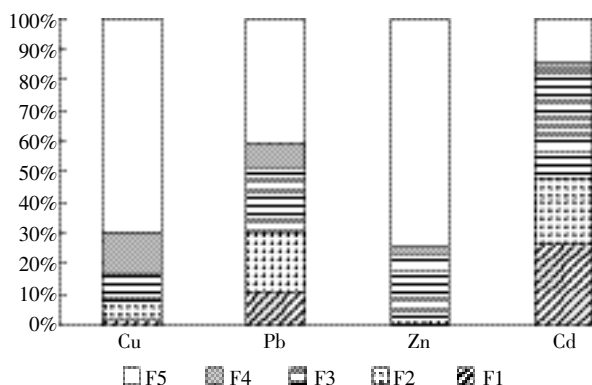


图3 呼伦湖表层沉积物中重金属各形态百分比

Figure 3 Percent distribution of heavy metal forms in surface sediment

相)中Cd的含量较低。尽管Cd表现亲疏性,但Cd的硫化物在表生环境下极易氧化,加之Cd的亲有机性较弱,故在有机硫化物结合态中的含量也较低。表生作用中,因Cd具有强的主极化能力,能被胶体溶液强烈吸附,所以Cd在粘土和碳酸盐中含量较高^[10]。表生条件下,Cd的沉淀主要通过碳酸盐形式、方解石沉淀及吸附方式^[10]。此外,本小组前期关于吸附对重金属形态转化的影响实验研究成果表明,吸附作用过程中,在高pH值(8.21)条件下,Cd主要向可交换态和碳酸盐结合态转化^[11]。

Fe、Mn氧化物和氢氧化物均有较大的比表面积,对金属有较大的离子交换和吸附容量^[10]。碱性环境中,因铁的氧化作用增强导致三价铁沉淀^[12],进

而与Cd、Zn、Pb水解生成的多核羟基配合物 CdOH^+ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})^{(n-2)}$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 相互胶结形成共沉淀而控制水中Cd、Zn、Pb离子的浓度。铁锰氧化物结合态重金属对pH较为敏感,酸性条件下易释放。随体系pH升高,粘土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加,对Cd、Zn、Pb离子的吸附能力增强,从而导致铁锰氧化物结合态Cd、Zn、Pb含量随pH升高而升高。呼伦湖水的平均pH为9.30,属偏碱性条件,不利于铁锰氧化物结合态中Cd、Zn、Pb的释放。本小组前期研究表明^[13],近20年来,呼伦湖水碳酸钙饱和系数在7.56~92.29之间,为自生碳酸盐的沉淀提供了必要条件。 PbCO_3 、 CdCO_3 、 CuCO_3 、 ZnCO_3 的 K_{sp} 依次为 7.4×10^{-14} 、 1.0×10^{-12} 、 1.4×10^{-10} 、 1.46×10^{-10} 。与Cu、Zn相比,Pb和Cd更易被碳酸盐吸附而沉淀或共沉淀。在酸性条件下,碳酸盐结合态的重金属离子容易释放。呼伦湖水属偏碱性环境,有利于碳酸盐沉淀的生成。可交换态的重金属对环境变化敏感,有效性最强,易于迁移转化,最易被生物吸收。这种形态的重金属在中性条件下可释放进入水体,最容易对环境造成影响,其对水体及生物具有直接危害。综上可知,保持呼伦湖水的偏碱性状态对湖泊的水体环境健康和生态安全至关重要。

3 结论

呼伦湖表层沉积物孔隙水中Cu、Pb、Zn和Cd的平均含量分别是上覆过滤水中的4.79、1.02、2.18倍和2.08倍,孔隙水中Cu、Zn和Cd的含量均高于上覆过滤水,揭示Cu、Zn、Cd,特别是Cu有从孔隙水向上覆水扩散迁移的明显特性。呼伦湖上覆水中的重金属均有结合在悬浮颗粒物上的趋势,揭示呼伦湖悬浮颗粒物对水环境中的Cu、Zn和Cd具有较强的自净能力,对Pb具有极强的自净能力。

Cu、Zn与Pb、Cd相比较,后者较前者有在碳酸盐结合态和可交换态等次生相中富集的明显倾向;Cd在次生相中分布的百分比明显比Cu、Zn、Pb偏高;当环境条件,特别是pH发生变化时,呼伦湖表层沉积物中,Cd、Pb具有较大的生态风险。为此,保持呼伦湖水的偏碱性状态对湖泊的水体环境健康和生态安全至关重要。

参考文献:

- [1] Forstner U. Metal pollution in the aquatic environment[M]. Berlin: Springer Verlag, 1978:110-192.

- [2] 何江,王新伟,李朝生,等.黄河包头段水-沉积物系统中重金属的污染特征[J].环境科学学报,2003,23(1):53-57.
HE Jiang, WANG Xin-wei, LI Chao-sheng, et al. Pollution character of heavy metals in the water-sediment system from Baotou section of the Yellow River[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 2003, 23(1):53-57.
- [3] 《呼伦湖志》编纂委员会.呼伦湖志[M].呼和浩特:内蒙古文化出版社,1998.
Hulun Lake Records. The compilation[M]. Hohhot:Inner Mongolia Culture Press, 1998.
- [4] 赵慧颖,乌力吉,郝文俊.气候变化对呼伦湖湿地及其周边地区生态环境演变的影响[J].生态学报,2008,28(3):1064-1071.
ZHAO Hui-ying, WU Li-Ji, HAO Wen-jun. Influences of climate change to ecological and environmental evolvement in the Hulun Lake wetland and its surrounding areas[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(3):1064-1071.
- [5] 孙标.基于空间信息技术的呼伦湖水量动态演化研究[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2010.
SUN Biao. The dynamic change of water based on spatial information technology for Hulun Lake in Inner Mongolia[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2010.
- [6] Chen X F, Chuai X M, Yang L Y, et al. Climatic warming and overgrazing induced the high concentration of organic matter in Lake Hulun, a large shallow eutrophic steppe lake in Northern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 431:332-338.
- [7] 韩向红,杨持.呼伦湖自净功能及其在区域环境保护中的作用分析[J].自然资源学报,2002,17(6):684-690.
HAN Xiang-hong, YANG Chi. An analysis of the self-purification function of Hulun Lake and its effect on regional environmental conservation[J]. *Journal of Natural Resources*, 2002, 17(6):684-690.
- [8] 魏复盛.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
WEI Fu-sheng. Monitoring analysis method of water and waste water [M]. Beijing:China Environmental Science Press, 2002.
- [9] 樊庆云,何江,薛红喜,等.南海湖沉积物重金属形态分布及其对水质影响的研究[J].沉积学报,2007,25(4):612-618.
FAN Qing-yun, HE Jiang, XUE Hong-xi, et al. The formation distribution of heavy metals in sediment and its effect on water quality of the Nanhai Lake[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 25(4):612-618.
- [10] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等.元素地球化学[M].北京:科学出版社,1984.
LIU Ying-jun, CAO Li-ming, LI Zhao-lin, et al. Element geochemistry [M]. Beijing:Science Press, 1984.
- [11] Fan Q Y, He J, Xue H X, et al. Competitive adsorption, release and speciation of heavy metals in the Yellow River sediments, China[J]. *Environmental Geology*, 2007, 53(3):239-251.
- [12] 丁疆华,温琰茂,舒强.土壤环境中镉、锌形态转化的探讨[J].城市环境与城市生态,2001,14(2):47-48.
DING Jiang-hua, WEN Yan-mao, SHU Qiang. Fraction transformation of cadmium and zinc in soils[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2001, 14(2):47-48.
- [13] 孙园园.达里诺尔湖沉积物中无机碳的形态分布及对比研究[D].呼和浩特:内蒙古大学,2012.
SUN Yuan-yuan. Forms distribution of inorganic carbon in sediments from Dalinuoer Lake and compared with the other three lakes of Inner Mongolia plateau[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2012.