

贵州草海沉积物-水界面无机汞和甲基汞的扩散通量^①

钱晓莉^{1,2}, 冯新斌¹

1. 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;

2. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550003

摘要: 以贵州省草海湖泊沉积物孔隙水为研究对象, 实测其溶解态甲基汞和溶解态无机汞的质量浓度, 并根据质量浓度梯度和菲克第一定律, 初步估算了沉积物-水界面溶解态无机汞和甲基汞的扩散通量。结果表明: 不同季节沉积物孔隙水中无机汞、甲基汞与上覆水体中的无机汞、甲基汞之间均存在质量浓度梯度, 其溶解态无机汞的质量浓度梯度在枯水期和丰水期分别为 8.6 ng/L 和 25.1 ng/L; 溶解态甲基汞的质量浓度梯度分别为 0.46 ng/L 和 2.7 ng/L。在枯水期和丰水期沉积物孔隙水中无机汞的释放通量分别为 31.4 ng/(m²·d) 和 52.8 ng/(m²·d); 甲基汞的释放通量分别为 1.7 ng/(m²·d) 和 3.9 ng/(m²·d)。沉积物-水界面无机汞和甲基汞的扩散通量远低于同背景区的阿哈湖、红枫湖, 并存在明显的季节性变化, 其变化与孔隙水中汞的质量浓度的季节性变化一致, 均为在丰水期的扩散通量大于在枯水期。

关键词: 无机汞; 甲基汞; 孔隙水; 扩散通量; 贵州草海

中图分类号: X142

文献标志码: A

沉积物-水界面是湖泊系统中重要的物理化学分界面, 沉积物中汞在固相与水相间的反应机理十分复杂。对于一定深度的湖泊和水库而言, 孔隙水与上覆水体间汞交换通量取决于两者的质量浓度梯度, 当孔隙水中汞含量高于上覆水体时, 汞将会向上覆水体扩散。因此, 孔隙水中溶解态汞的扩散迁移是影响上覆水体汞含量的重要因素, 故沉积物-水界面的各种迁移转化行为备受关注。本文以贵州草海沉积物孔隙水为研究对象, 通过实测质量浓度梯度和菲克第一定律, 初步估算了沉积物-水界面溶解态无机汞和甲基汞的扩散通量, 为研究草海孔隙水对上覆水体中汞含量的贡献程度提供基础数据, 同时对深入了解草海湖泊中汞的生物地球化学行为具有重要的指导意义。

1 样品的采集与分析

1.1 沉积物孔隙水的采集

用 SWB-1 型便携式不扰动湖泊沉积物采样器, 分别于不同的水文季节(枯水期和丰水期), 在草海采集沉积物, 采样图见图 1。采样过程中要保证沉积物柱界面水清澈, 表层沉积物松散、均匀、完好^[1]。沉积物采集后抽取界面水, 现场用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 然后装入硼硅比色管内(装样前, 用少量样品洗涤比色管 3 次), 在 24 h 内按 0.5% (体积分数) 的比例加入亚沸蒸馏的 12 mol/L 的 HCl, 用双层塑料袋包装后放

① 收稿日期: 2010-05-25

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(40532014); 中国科学院知识创新工程重要方向资助项目(KZCX3-SW-443)。

作者简介: 钱晓莉(1978-), 女, 贵州遵义人, 副教授, 主要从事污染控制及评价研究。

通信作者: 冯新斌, 研究员, 博士生导师。

入木箱运回实验室, 并于+4 °C的温度下保存。

1.2 沉积物孔隙水的分析

溶解态无机汞的测定: 取过滤水样 20 mL, 经 500 μL 质量浓度为 9.0 mol/L 的氯化溴氧化后, 用 200 μL 质量浓度为 3.6 mol/L 的盐酸羟胺除去其中游离的卤素, 用 100 μL 质量浓度为 2.0 mol/L 的氯化亚锡将所有的二价汞还原为 Hg^0 , 再由氮气将 Hg^0 吹扫捕集于金管上, 用冷原子荧光光谱法 (Tekran2500 测汞仪) 进行测定^[2], 实验方法的最低检测限为 0.02 ng/L, 样品的平均加标回收率为 93.0%~110.1%。

溶解态甲基汞的测定: 取过滤水样 45 mL 至 60 mL 的 Teflon 蒸馏瓶中, 采用蒸馏-乙基化 GC-CVAFS 法测定^[3]。该方法的最低检测限为 0.009 ng/L, 平均加标回收率为 88.2%~108.4%。

1.3 沉积物孔隙水汞扩散通量的估算方法

在沉积物物质迁移扩散中, 在质量浓度差的驱动下, 会发生溶解组分由高质量浓度部分迁移到低质量浓度部分的“分子扩散”作用, 并且该扩散是孔隙水输送的最主要方式^[4]。一般可通过两种方法获得溶解组分的扩散通量, 一种是通过质量浓度梯度和扩散数学模型估算扩散静态的通量, 另一种则是通过通量箱法实测溶解物质的真实扩散通量。Gill^[5] 等研究发现, 由于沉积物-水界面附近的生物干扰等因素, 实测通量高于估算的通量。忽略物理水平流动、生物扰动等因素, 本研究通过实测质量浓度梯度和菲克第一定律, 初步估算沉积物-水界面溶解态无机汞和甲基汞的扩散通量, 从而估计沉积物中无机汞和甲基汞对上覆水体中汞含量的贡献程度。孔隙水溶解态物质的扩散通量为^[4,6]:

$$F = - \left(\frac{\varphi D_w}{\theta^2} \right) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

$$\theta^2 = 1 - \ln(\varphi^2) \quad (2)$$

式中: F 是质量浓度为 c 的溶解态物质在深度 x 的扩散通量; φ 是沉积物孔隙度, 根据万国江的研究^[7], 表层 0~4 cm 的沉积物孔隙度为 0.93; θ 是弯曲度, 它和孔隙度之间的关系可用 (2) 式描述; D_w 是理想溶液中溶质的分子扩散系数; 无机汞和甲基汞的扩散系数分别取为 $9.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $1.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[8]。质量浓度差用表层孔隙水汞的质量浓度和底层水汞的质量浓度计算。表层孔隙水汞的质量浓度取表层 1 cm 和 2 cm 的溶解态总汞和溶解态甲基汞的平均质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 草海沉积物孔隙水中溶解态无机汞的质量浓度

由图 2 可知, 枯水期草海沉积物孔隙水中溶解态无机汞的质量浓度的变化范围为 8.5~17.1 ng/L, 平均为 13.0 ng/L, 丰水期变化范围为 14.5~39.6 ng/L, 平均为 21.5 ng/L; 不同季节沉积物孔隙水中溶解态无机汞在垂直剖面上无明显分布规律, 孔隙水中溶解态无机汞的质量浓度在丰水期高于枯水期。原因可能是: 随着丰水期降雨量的增加, 湖泊扰动性增强, 外源有机质增加, 在有氧条件下沉积物有机质被微生物分解, 能完全矿化为有机分子, 导致沉积物的 pH 值、氧化还原等条件改变^[9], 吸附在沉积物固相上的汞被还原、溶解, 转化为溶解态汞进入沉积物液相中, 因此丰水期溶解态无机汞的质量浓度较高。

从剖面上看, 不同季节沉积物孔隙水中溶解态无机汞的质量浓度的最大值均在 10 cm 内, 但有时在底层出现次峰值, 其原因可能是: 在沉积物表层, 少量 S^{2-} 的存在加快汞的沉降, 沉积物深度的增加、还原条件的增强, 使得无机颗粒结合的汞被释放, 并与大量 S^{2-} 形成难溶的 HgS , 从而进入固相; 而到沉积物底部, 有机质和过量 S^{2-} 会增加 HgS 的溶解度, 使得汞化合物溶解进入液相中^[8-9], 从而出现次峰值。



图 1 草海采样点分布图

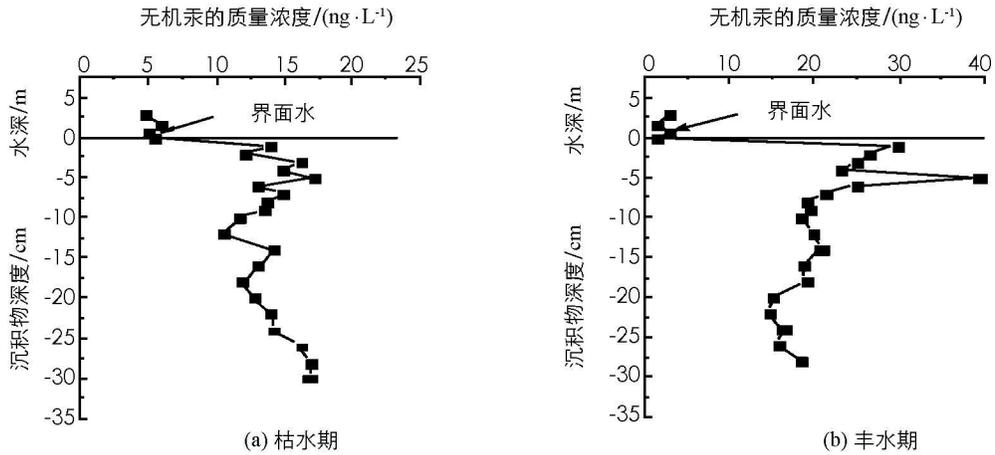


图 2 沉积物孔隙水中溶解态无机汞的质量浓度

2.2 草海沉积物孔隙水中溶解态甲基汞的质量浓度

由图 3 可知, 枯水期沉积物中溶解态甲基汞的质量浓度的变化范围为 0.19~0.65 ng/L, 平均为 0.34 ng/L, 丰水期沉积物中溶解态甲基汞的质量浓度的变化范围为 2.2~4.9 ng/L, 平均为 3.4 ng/L. 无论是丰水期还是枯水期, 沉积物孔隙水中甲基汞的质量浓度远高于上覆水体中溶解态甲基汞的质量浓度.

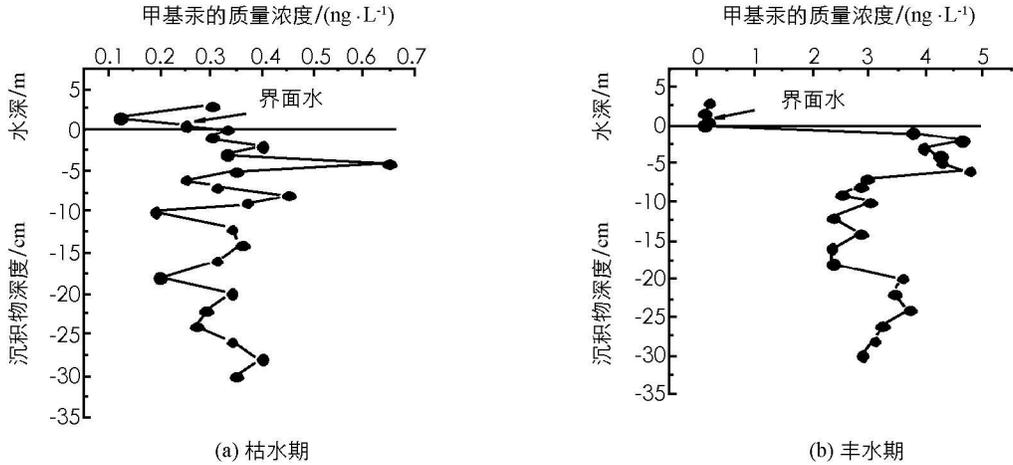


图 3 沉积物孔隙水中溶解态甲基汞的质量浓度

由图 2、3 可知, 上覆水体中溶解态无机汞和甲基汞平均质量浓度分别为 1.5、0.11 ng/L. 无论是沉积物孔隙水中溶解态无机汞还是溶解态甲基汞, 其质量浓度均高于上覆水体, 即孔隙水中的汞有向上覆水体扩散的趋势^[10].

2.3 草海沉积物孔隙水中汞的扩散通量及对上覆水体的贡献率

草海沉积物孔隙水中的无机汞、甲基汞与上覆水体中的无机汞、甲基汞存在明显的质量浓度梯度, 故孔隙水中的汞可以向湖泊水体扩散. 根据(2)式可计算出沉积物-水界面溶解态无机汞和溶解态甲基汞的扩散通量及贡献率(表 1).

表 1 草海不同季节沉积物孔隙水中的汞向上的扩散通量及贡献率

项 目	无机汞	甲基汞	项 目	无机汞	甲基汞
孔隙水中汞的质量浓度/(ng·L ⁻¹)	39.6	4.9	丰水期的贡献率/%	0.12	0.11
上覆水体中汞的质量浓度/(ng·L ⁻¹)	1.5	0.11	阿哈湖枯水期的扩散通量 ^[10] /(ng·m ⁻² ·d ⁻¹)	35.6	2.5
质量浓度梯度/(ng·L ⁻¹)	38.1	4.8	阿哈湖丰水期的扩散通量 ^[10] /(ng·m ⁻² ·d ⁻¹)	62.8	5.2
枯水期的扩散通量/(ng·m ⁻² ·d ⁻¹)	31.4	1.7	红枫湖枯水期的扩散通量 ^[8] /(ng·m ⁻² ·d ⁻¹)	65	2.5
枯水期的贡献率/%	0.02	0.02	红枫湖丰水期的扩散通量 ^[8] /(ng·m ⁻² ·d ⁻¹)	120	5.2
丰水期的扩散通量/(ng·m ⁻² ·d ⁻¹)	52.8	3.9			

由表1可以看出, 丰水期草海孔隙水中汞的扩散通量大于枯水期的扩散通量, 扩散通量的季节性差异与孔隙水中汞质量浓度的季节性变化一致. 枯水期、丰水期沉积物孔隙水向上覆水体释放无机汞的扩散通量分别为 $31.4, 52.8 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. 释放甲基汞的扩散通量分别为 $1.7, 3.9 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. 草海沉积物-水界面甲基汞的扩散通量远低于海湾甲基汞的扩散通量 $(0.2 \sim 1500 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d}))^{[9]}$, 也低于同背景区的阿哈湖、红枫湖^[9, 11]. 其原因是: 一方面可能跟有机质含量有关, 草海水生植物十分丰富, 较高的有机质增加了对沉积物固相的吸附, 降低汞向液相扩散速度; 另一方面, 草海湖泊较浅, 整个水体处于良好的氧化条件, 而研究显示, 表层沉积物的好氧层是沉积物固相向液相扩散的一道障碍^[12]. 因此, 相对于其他深水型湖泊水库而言, 草海沉积物固相汞向液相扩散的能力较弱.

2.4 草海沉积物孔隙水中汞对上覆水体的贡献率

在沉积物实际扩散通量中, 沉积物-水界面的环境参数, 如氧化还原条件、pH值、吸附作用、水力扰动等都会影响沉积物的扩散通量, 故以上讨论中利用菲克第一定律计算出的扩散通量只代表了无机汞和甲基汞从沉积物向上覆水体扩散的一种趋势.

若理想地认为分子扩散是沉积物汞向上迁移的唯一途径, 并假设湖泊水体充分混合, 可以估算出沉积物溶解态汞向上扩散迁移对上覆水体的影响程度^[9, 13]:

$$\alpha = F * T_w / h * C \quad (3)$$

式中: C 为上覆水体中溶质的平均质量浓度, F 为溶质自底部沉积物向上覆水体扩散的通量, h 为湖水深度, T_w 为湖泊水力停留时间.

可见, 孔隙水中不同形态的汞对水质的影响主要与该物质的扩散通量、湖泊水力停留时间、水体中相应物质的质量浓度及水体深度有关. 又因为草海的水力停留时间为 85.6 d , 平均水深为 $2 \text{ m}^{[13-14]}$; 因此, 可计算出不同季节孔隙水扩散迁移对上覆水体的贡献率(表1).

从表1计算结果可知, 丰水期沉积物溶解态无机汞与甲基汞向上扩散对上覆水体的影响程度大于枯水期的影响程度, 这与扩散通量的分布规律一致.

3 结 论

1) 在丰水期和枯水期, 草海沉积物孔隙水向上覆水体释放无机汞的扩散通量分别为 $31.4, 52.8 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; 释放甲基汞的扩散通量分别为 $1.7, 3.9 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; 甲基汞的扩散通量远低于同背景区的阿哈湖、红枫湖.

2) 草海沉积物孔隙水中汞的质量浓度的扩散通量存在明显的季节性变化, 均为在丰水期的扩散通量大于在枯水期的扩散通量, 扩散通量的季节性差异与孔隙水中汞的质量浓度的季节性变化趋于一致.

参考文献:

- [1] 王雨春, 黄荣贵. SWB-1型便携式沉积物-界面水取样器的研制[J]. 地球化学, 1998(1): 94-96.
- [2] 闫海鱼, 冯新斌, 商立海, 等. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究[J]. 分析测试学报, 2003(a), 22(5): 10-13.
- [3] 蒋红梅, 冯新斌, 梁 珺, 等. 蒸馏-乙基化 GC-CVA AFS 法测定天然水体中的甲基汞[J]. 中国环境科学, 2004, 24(5): 568-571.
- [4] BERNER R A. Early Diagenesis: A Theoretical Approach[M]. Princeton: Princeton Univ Press, 1980.
- [5] GILL G A, BLOOM N S, CAPPELLINO S, et al. Sediment-Water Fluxes of Mercury in Lavaca Bay, Texas[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 3303-3312.
- [6] KOTNIK J. Modeling of Mercury and Its Compounds in Lake Velenje. The Doctoral Thesis of Politechnic Nova Gorica School of Environmental Sciences, 2000. 97-119.
- [7] 万国江. 环境质量地球化学原理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.
- [8] FUJIKI M, TAJIMA S. The Pollution of Minamata Bay by Mercury Water Sci. Technol, 1992, 25: 133-140.
- [9] 何天容. 红枫湖汞的地球化学循环研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007.
- [10] 钱晓莉, 冯新斌, 闭向阳, 等. 贵州草海表层水体和沉积物间隙水中汞的含量和形态分布初步研究[J]. 湖泊科学, 2008, 20(5): 563-570.

- [11] 白薇扬. 阿哈水库中不同形态汞迁移转化研究 [D] . 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006.
- [12] GAGNON C, PELLETIER E, MUCCI A, et al. Diagenetic Behaviour of Methylmercury in Organic-Rich Coastal Sediments [J] . *Limnol Oceanogr*, 1996, 41(3): 420—434.
- [13] 钱晓莉, 冯新斌, 闭向阳. 水质参数对草海湖泊表层水体汞甲基化影响研究 [J] . *西南大学学报: 自然科学版*, 2009, 11(31): 67—71.
- [14] 钱晓莉. 贵州草海汞形态分布特征研究 [D] . 重庆: 西南大学, 2007.

A Preliminary Study of the Diffuse Flux of Inorganic Mercury and Methylmercury at the Sediment-Water Interface of Lake Caohai, Guizhou Province

QIAN Xiao-li^{1,2}, FENG Xin-bin¹

1. *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

2. *College of Resources and Environment, Guizhou University, Guiyang 550003, China*

Abstract: In this study, seasonal distribution of dissolved inorganic mercury and methylmercury concentrations of the pore water was studied in Lake Caohai, and the diffuse flux of inorganic mercury and methylmercury at the sediment-water interface was estimated by concentration gradient and Fick's first law. In the low flow period and the high flow period the concentration gradient of inorganic mercury was 8.6 ng/L and 25.1 ng/L and that of dissolved methylmercury was 0.46 ng/L and 2.7 ng/L, respectively; and the diffuse flux of inorganic mercury in the pore water was 31.4 ng/(m²·d) and 52.8 ng/(m²·d), and that of methylmercury was 1.7 ng/(m²·d) and 3.9 ng/(m²·d), respectively, being lower than in Lake Aha and Lake Hongfeng in the same background area. Obvious seasonal changes in the diffuse flux of the pore water were observed during the sampling periods, which was consistent with the variation in mercury concentration of the pore water.

Key words: inorganic mercury; methylmercury; pore water; diffuse flux; Guizhou Caohai

责任编辑 潘春燕