

阿哈水库沉积物-水界面重金属扩散通量

肖雄^{1,2} 龙健^{1*} 张润宇^{2*} 陈敬安² 邹银洪² 吴求生¹ 吴劲楠¹

(¹贵州师范大学,贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室,贵阳 550001; 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,贵阳 550081)

摘要 为了解阿哈水库水体中重金属的污染现状,选取了4个典型点位进行夏、冬两季采样分析,研究了上覆水体及沉积物孔隙水中Co、Ni、Cu、Zn、As、Cr及Pb 7种重金属的时空分布规律及其界面扩散通量。结果表明:阿哈水库上覆水体中溶解性重金属的均值含量符合我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) I类标准与《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),未受到重金属污染。夏季分层期,底层水缺氧导致水体As、Co、Cr含量增高,而冬季混合期重金属的垂向变化较小。沉积物孔隙水中重金属浓度均值高于上覆水,且Co与Ni、As呈显著正相关,其在水库中的迁移转化过程受铁锰循环的共同影响;Cu、Zn与Pb存在正相关关系,具有相似的污染来源。分析沉积物-水界面重金属扩散通量显示,Zn保持负扩散,表明沉积物对Zn具有很好的净化吸附效果;而Co、Ni、As、Pb保持正扩散,特别是夏季As的扩散通量达 $2.07 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,对上覆水体可能产生较大的释放风险。研究证实,近十年来阿哈水库水体重金属的污染控制取得了显著的效果。

关键词 重金属; 污染; 时空分布; 界面扩散通量; 阿哈水库

Diffusion fluxes of heavy metals at the sediment-water interface during summer and winter from Aha Reservoir, Guiyang. XIAO Xiong^{1,2}, LONG Jian^{1*}, ZHANG Run-yu^{2*}, CHEN Jing-an², ZOU Yin-hong², WU Qiu-sheng¹, WU Jin-nan¹ (¹ Key Laboratory for Information System of Mountainous Areas and Ecological Environmental Protection of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; ² State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China).

Abstract: Distribution characteristics and interfacial diffusion fluxes of seven heavy metals (Co, Ni, Cu, Zn, As, Cr, and Pb) were examined in the overlying water and sediment porewater from four sampling sites from Aha Reservoir in summer and winter, to understand the pollution status of dissolved heavy metals in the water body. Results showed that the average concentrations of dissolved heavy metals in the overlying water from Aha reservoir were lower than the standard of Grade I of Environmental Quality Standard for Surface Water (GB 3838-2002) and the Sanitary Standard for Drinking Water (GB 5749-2006) in China. Concentrations of As, Co and Cr in the bottom water increased during the anoxic period in summer, and the vertical changes of all heavy metals during the mixed season in winter were not significant. The mean concentrations of heavy metals in pore water were significantly higher than that in overlying water. There were significant positive correlations among Co, Ni and As, indicating their migration and transformation processes being affected by the iron-manganese cycle in Aha Reservoir. Concentrations of Cu, Zn and Pb had a positive correlation with the same pollution source. Results from the analysis of the diffusion fluxes of heavy metals at the sediment-water interface (SWI) showed that Zn remained negative diffusion, which indicated that sediment had a good adsorption effect on Zn. Co, Ni, As and Pb showed positive values at the SWI. The concentration of As reached $2.07 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

国家自然科学基金委员会-贵州喀斯特科学研究中心联合资助项目(U1612442)、国家自然科学基金项目(41573133)、贵州省喀斯特山区土壤质量调控与修复治理科技创新人才团队(黔科合平台人才[2018]5609)和贵州省喀斯特生态环境保护与治理人才基地建设项目资助。

收稿日期: 2018-10-29 接受日期: 2019-01-29

* 通讯作者 E-mail: longjian22@163.com; zhangrunyu@vip.gyig.ac.cn

in summer, which may impose a greater release risk on the overlying water. Our results demonstrated that the pollution control of heavy metals had achieved remarkable results in the past decade in Aha Reservoir.

Key words: heavy metal; pollution; temporal-spatial distribution; interface diffusion flux; Aha Reservoir.

随着我国近年来社会经济的迅猛发展,工业化和城市化进程加快,污染物排放逐年递增,大量重金属进入湖泊、水库、河流等地表水体中,导致重金属环境污染问题日益突出(Li *et al.*, 2012; Tao *et al.*, 2012; 张大文等, 2015)。在自然环境中,重金属不易被微生物所降解,其污染具有持久累积性、较强生物毒性及食物链富集放大效应等显著特征,对生态安全和人体健康造成严重的环境风险(Stankovic *et al.*, 2014; Domingos *et al.*, 2015)。特别是对于湖泊、人工水库等相对封闭的水体,若重金属一旦进入后就很难被排出,绝大部分吸附于悬浮颗粒物表面或沉降于沉积物中,进而参与整个生态系统中污染物的迁移、转化过程及食物链循环(Li *et al.*, 2008; 田林锋等, 2011a, 2011b)。上覆水体是重金属在湖泊、水库中迁移转化的主要场所,相对于悬浮物和沉积物,溶解态重金属可被水生生物直接吸收,并产生一定的生物毒性效应(田林锋等, 2011a; Tao *et al.*, 2012)。因此,水体中溶解态重金属含量常作为环境监测与水质评价中的一项重要指标,能够较为直接、准确地辨析湖库的重金属污染来源。受物源输入和湖底地形等复杂因素的影响,同一湖泊的不同湖区重金属累积与污染程度等可能存在较大的空间异质性(Li *et al.*, 2012; 吴蕾等, 2018)。此外,沉积物孔隙水中的溶解态重金属,也会以浓度梯度或分子扩散形式向上迁移,对上覆水体造成一定的影响(李宝等, 2008; Lei *et al.*, 2016)。沉积物-水界面是水生态系统中重金属活化再生的重要关键带。研究表明,界面扩散通量对于季节性缺氧湖库水体中重金属含量的变化影响巨大,尤其对亚深水型、寄宿时间长、重金属含量低的水体(马英军等, 1999; Lopez *et al.*, 2010)。所以,估算沉积物-水界面重金属的扩散通量,有助于判断沉积物中污染物的源汇转化,对揭示重金属的生物地球化学循环与水生态环境效应具有重要意义。

阿哈水库(106°39'E, 26°33'N)位于贵阳市南明河支流小车河上,日均供水量达21万 m^3 ,是贵阳市“三大水缸”之一,兼有防洪、灌溉、旅游等多种功

能。水库始建于1958年,1960年开始蓄水,流域面积为190 km^2 ,湖水面积为4.5 km^2 ,总库容约0.54亿 m^3 ,平均水深13m,最大水深近30m,水体寄宿时间为0.44a。作为喀斯特地区典型的断裂沟谷-山间河道型水库,呈现底层滞水带季节性缺氧(万国江等, 2001)。水库集水区分布有中小煤矿200余个,在过去40年里,酸性矿山废水和煤矸石的淋溶液携带着大量溶解态金属离子流入水库,导致重金属在沉积物中蓄积严重(汪福顺等, 2009; 徐中义等, 2014)。加之库区周边城市不断扩张,城镇居民生活污水与工业废水的肆意排放,加剧了水体重金属污染进程(陈佑德, 2001; 康亭等, 2018)。近年来,众多研究者针对阿哈水库沉积物中重金属的污染机制和生态风险评价开展了研究(万国江等, 2001; 梁莉莉等, 2008; 白薇扬等, 2011; 徐中义等, 2014),而关于水体中溶解态重金属的时空变化研究相对欠缺(宋柳霆等, 2012),特别是对于水体-沉积物界面重金属的迁移转化过程了解不够(汪福顺等, 2009; 康亭等, 2018)。本研究通过对阿哈水库夏、冬两季主要湖区上覆水及沉积物孔隙水的系统采样分析,研究了水体重金属的时空分异特征,分析了不同重金属元素之间的相关性,并利用Fick第一定律估算了重金属在沉积物-水界面的扩散通量,旨在深入剖析阿哈水库重金属的污染现状及其迁移转化机制,为水库污染防治与科学管理提供参考依据。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究区概况

阿哈水库汇水区主要分布有二叠系灰岩及煤系地层,其上覆盖有硅铝质和硅铁质黄壤(徐毓荣等, 1999; 宋柳霆等, 2012),零星有三叠系碳酸盐岩及泥质岩出露,并发育石灰土。受岩性及土壤类型影响,区域土层薄,植被稀疏,灌木丛、灌草丛较多。区域属于亚热带湿润温和型气候,年均降水量为1200mm,年均气温为15.3 $^{\circ}C$ (万国江等, 2001)。阿哈水库主要入库河流有游鱼河、烂泥沟河、蔡冲河、白岩河和金钟河,出水河流为小车河,大坝取水口是唯一

的出水口(图1)。在支流不同污染物的影响下,游鱼河、白岩河和蔡冲河等3条支流,由于区域地层富含煤矿,受历史长期煤矿废水的排放,特别是游鱼河水污染程度极为严重;而金钟河和烂泥沟河主要受城市工业废水和生活污水的双重胁迫(陈佑德, 2001; 蒋因梅等, 2004)。

1.2 样品的采集与分析

本研究选取阿哈水库4个采样点(图1),分别为湖心(1#: 106°38'47.07"E, 26°32'02.85"N)、游鱼河中段(2#: 106°37'43.57"E, 26°31'08.71"N)、烂泥沟河中段(3#: 106°38'51.49"E, 26°30'53.52"N)、白岩河和金钟河汇水区(4#: 106°39'12.42"E, 26°32'48.39"N),分别于2017年8、12月利用Niskin采水器分层采集上覆水,采样间距设置为2~4m。根据不同点位的水深略有不同。现场利用便携式水质分析仪(YSI 6600)对水温(T)、pH值、溶解氧(DO)等易变参数进行原位测定。将分层水样现场过0.45 μm醋酸纤维滤膜后,转移到50 mL离心管中,并加入1~2滴优级纯浓HNO₃加以保存。同时,利用自制重力型沉积物采样器采集相应点位的柱芯,保持沉积物-界面水清澈、无扰动。抽去界面水后,现场将沉积物柱芯按2 cm间隔进行精细分样,连同孔隙水全部转移至100 mL离心管中。待采样完毕后,所有水样和沉积物样品均置于冷藏箱中,加冰袋尽快运回实验室。上述盛样用的所有器具均预先用10%的硝酸浸泡24 h,再用超纯水清洗后,低温烘干备用。

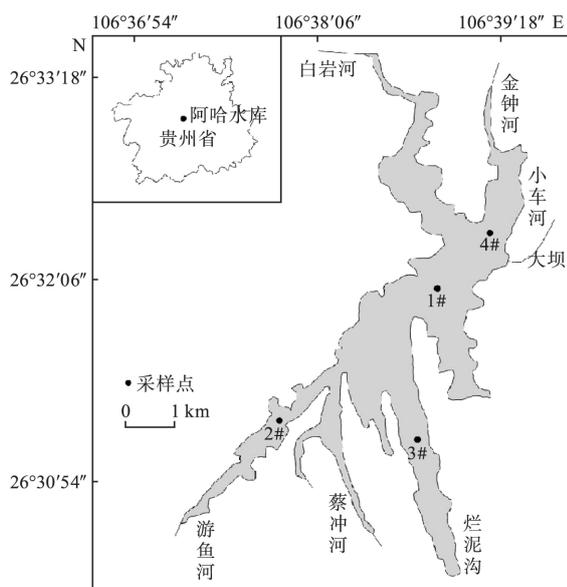


图1 阿哈水库采样点分布示意图

Fig.1 Location of sampling sites in Aha Reservoir

样品前处理及测试工作均在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完成。沉积物在低温离心机高速离心下获取孔隙水,同上覆水一样加入1~2滴浓HNO₃酸化保存,上机待测。水样和孔隙水中溶解态重金属(Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As和Pb)的离子含量分析采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent7700x, 美国)加以测定,仪器方法检测限为0.01 μg·L⁻¹。测试过程中每批样品均加入3组空白对照,以检验和消除样品处理与测试过程中的污染程度。同时加入国际标准物质(SLRS-5)和Rh内标监控数据质量,标准物质的回收率在95%~105%,平行样的标准误差小于10%,全流程空白样品中重金属元素的含量低于待测样品含量的2%,分析结果符合质控要求。

上述所有数据采用SPSS 20.0和Origin 2017软件进行分析处理,用Arcgis 9.3软件作图。

1.3 沉积物-水界面重金属的扩散通量估算

沉积物-水界面的重金属扩散通量(F , μg·cm⁻²·a⁻¹),采用Fick第一定律进行估算(Blasco *et al.*, 2000; 李宝等, 2008),公式为:

$$F = \varphi_0 D_s \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}$$

式中 φ_0 为表层沉积物的孔隙度, $\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}$ 为沉积物-上覆水界面的浓度梯度, D_s 为考虑了沉积物弯曲效应的实际分子扩散系数。由于在实际过程中直接测量沉积物弯曲度较为困难,真实扩散系数 D_s 可通过以下经验关系式获得(Ullman *et al.*, 1987)。

$$D_s = \varphi_0 D_0 (\varphi_0 < 0.7)$$

$$D_s = \varphi_0^2 D_0 (\varphi_0 > 0.7)$$

式中 D_0 为无限稀释溶液的理想扩散系数, φ_0 可由表层沉积物含水率进一步推算(Urban *et al.*, 1997)。

$$\Phi(\%) = \frac{[W_w - W_d] \times 100\%}{[W_w - W_d] \times W_d / \rho}$$

式中 W_w 为沉积物鲜重, W_d 为沉积物干重; ρ 为表层沉积物平均密度与水密度比值,一般取2.5。

2 结果与分析

2.1 阿哈水库水质理化性质的变化特征

由图2可见,阿哈水库夏季水温随深度呈线性降低,表层最高水温26.8℃,底层水温约为15.3℃,温差达11.5℃。冬季水温较为稳定,维持在11℃左右。夏季水体pH值变化范围为7.5~8.5,偏碱

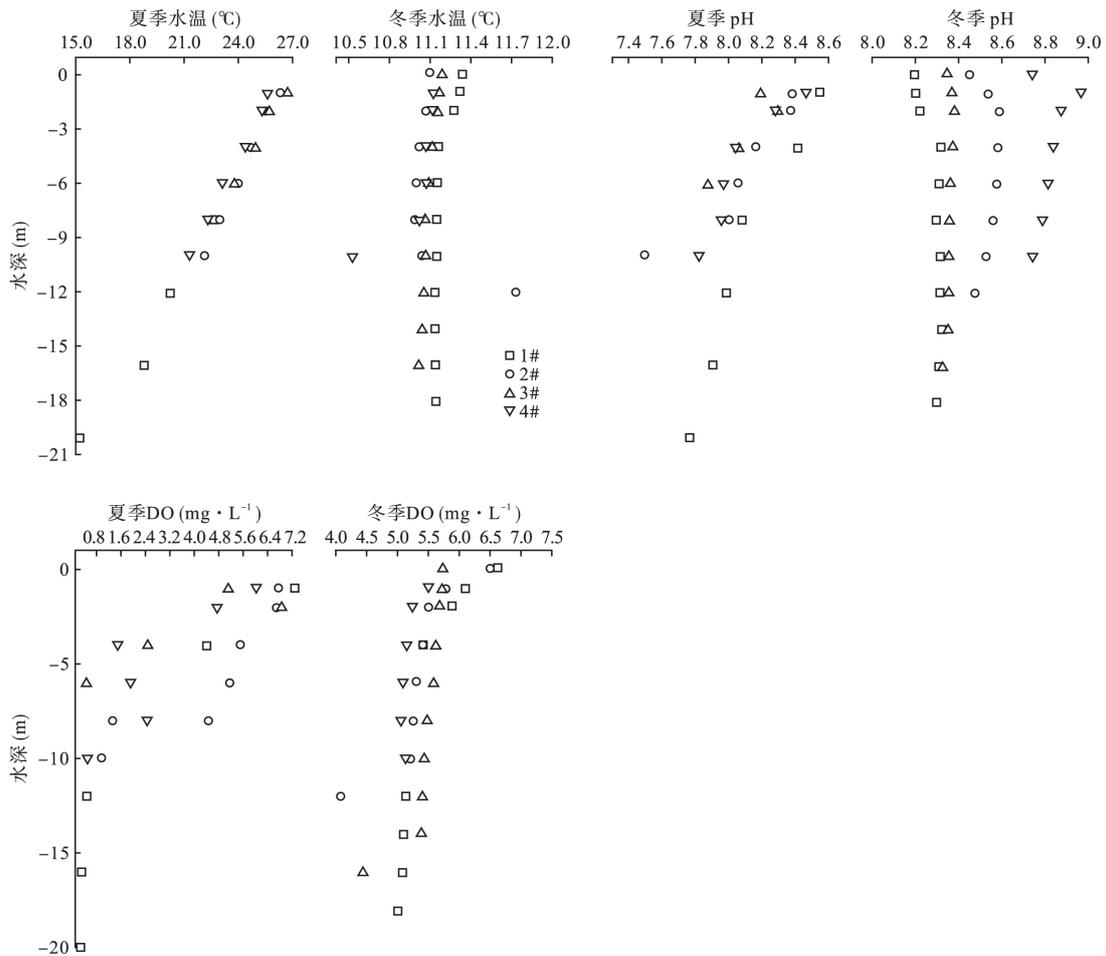


图2 2017年夏、冬两季水质理化参数的剖面变化

Fig.2 Profile changes of water physicochemical parameter in summer and winter of 2017

性,湖心最高,游鱼河中段较低,剖面变化规律与水温相似。冬季水体 pH 维持在 8~9,变幅不大。夏季水体溶解氧随水深的增加而急剧降低,在水深 8 m 以下 DO 均低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,处于缺氧环境,湖心底层溶解氧含量甚至低于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,达厌氧状态;冬季 DO 维持在 $5 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值高于夏季水平,整体处于好氧环境。

2.2 水库夏、冬两季上覆水体中重金属含量的分布变化

表 1 为阿哈水库上覆水体中 7 种重金属浓度的变化范围及其平均值,其含量低于我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) I 类标准与《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定的标准限值,表明阿哈水库所检测的几种重金属浓度均未超标,目前无这几种重金属污染。其中,Zn、Ni、As 3 种元素均值含量高于 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,Cu 和 Cr 次之,Co 与 Pb 最低,不足 $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。除 Ni、Zn、Pb 之外,其他

重金属浓度值夏季高于冬季。从空间上来看,2#样点上覆水体中 Co、Ni、Pb 等含量较高,而 4#样点 Zn、As 含量较高,3#样点 Cr 较高。夏季底层水体中 As、Co、Cr 高于表层水,其他金属以及在冬季垂向变化不大。

2.3 上覆水体重金属与水质理化参数的关系

进一步对阿哈水库夏、冬季水体重金属浓度与水质理化参数进行 Pearson 相关分析,如表 2 所示。夏季水体中,重金属 Ni 与 Co、As 和 Cr 两种重金属之间均呈现极显著相关性,Zn 与 As 呈显著正相关性;而冬季,Zn 与 Cu、Cr 以及 As 与 Co 均呈现极显著正相关,Cu 与 Ni、As 呈显著正相关。

2.4 阿哈水库沉积物孔隙水中重金属含量的剖面变化特征

由表 3 可见,阿哈水库夏、冬两季沉积物孔隙水中重金属含量差别不大,Ni、Cu、As 浓度夏季略高,其他重金属冬季相对较高。其中,Cu、Zn、As 的季节

表 1 阿哈水库夏、冬两季水体溶解态重金属的含量水平及与其他湖库对比($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)Table 1 Concentrations of dissolved heavy metals during summer and winter in Aha Reservoir and other lakes or reservoirs ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

湖库	季节	采样点位	元素	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cr	Pb	参考文献
阿哈水库	夏季	1#	总量	0.07~0.08	0.85~1.59	0.60~0.9	1.21~2.23	0.73~1.00	0.38~0.70	0.06~0.13	本研究
			均值	0.07±0.01	1.12±0.36	0.76±0.12	1.62±0.35	0.9±0.11	0.48±0.12	0.10±0.02	
		2#	总量	0.06~0.61	0.96~3.18	0.49~0.75	0.92~2.46	0.48~0.93	0.41~0.59	0.06~0.15	
			均值	0.16±0.22	1.41±0.88	0.57±0.1	1.53±0.57	0.80±0.16	0.48±0.06	0.10±0.03	
		3#	总量	0.07~0.08	0.85~1.00	0.45~0.60	1.22~2.62	0.99~1.10	0.35~0.65	0.08~0.10	
			均值	0.07±0.00	0.90±0.07	0.52±0.06	1.71±0.63	1.04±0.04	0.54±0.13	0.09±0.01	
		4#	总量	0.10~0.15	0.60~0.96	0.45~0.58	2.36~3.25	1.27~1.81	0.36~0.62	0.10~0.11	
			均值	0.12±0.02	0.72±0.12	0.51±0.05	2.72±0.3	1.48±0.21	0.42±0.10	0.10±0.01	
		全湖	总量	0.06~0.61	0.6~3.18	0.45~0.90	0.92~3.25	0.48~1.81	0.35~0.70	0.06~0.15	
			均值	0.11±0.11	1.05±0.54	0.60±0.14	1.91±0.67	1.06±0.31	0.48±0.10	0.10±0.02	
	1#	总量	0.04~0.05	1.15~1.29	0.29~0.39	2.43~3.48	0.77~0.93	0.13~0.20	0.05~0.14		
		均值	0.05±0.00	1.23±0.05	0.33±0.04	2.97±0.34	0.85±0.05	0.17±0.03	0.08±0.04		
	2#	总量	0.04~0.06	1.41~1.58	0.27~0.44	2.54~5.60	0.67~0.78	0.20~0.30	0.05~1.96		
		均值	0.05±0.01	1.50±0.06	0.35±0.07	3.63±1.20	0.73±0.04	0.24±0.05	0.50±0.83		
	冬季	3#	总量	0.04~0.06	1.20~1.54	0.25~0.61	2.48~6.75	0.80~1.05	0.16~0.52	0.06~0.47	
			均值	0.05±0.01	1.32±0.13	0.41±0.14	4.42±1.74	0.89±0.09	0.32±0.13	0.19±0.15	
		4#	总量	0.05~0.11	1.22~1.52	0.36~0.93	3.23~6.74	0.91~1.09	0.20~0.31	0.09~0.36	
			均值	0.07±0.02	1.37±0.11	0.63±0.21	4.67±1.35	0.98±0.07	0.23±0.05	0.16±0.10	
		全湖	总量	0.04~0.11	1.15~1.58	0.25~0.93	2.43~6.75	0.67~1.09	0.13~0.52	0.05~1.96	
			均值	0.05±0.02	1.35±0.13	0.43±0.17	3.94±1.37	0.87±0.11	0.24±0.09	0.22±0.40	
夏季		总量	1.03~3.98	2.30~8.98	-	0.33~1.97	-	0.12~0.23	-	宋柳霆等 2012	
冬季		总量	0.57~0.79	7.54~8.45	-	1.98~5.06	-	1.32~2.41	-		
鄱阳湖		全湖	范围	-	-	1.15~4.89	7.99~11.99	0.84~3.24	1.76~4.74	0.20~2.37	张大文等 2015
			均值	-	-	2.67	28.82	1.43	2.21	0.81	
太湖	全湖	均值	-	-	3.21	10.96	0.07	0.88	0.02	Tao <i>et al.</i> , 2012; 方斌斌等 2017	
巢湖	夏季	全湖	范围	0.10~0.40	1.00~8.70	6.30~22.70	4.40~984.50	-	0.10~7.80	0.70~6.70	Li <i>et al.</i> , 2012
			均值	0.15	2.93	12.21	66.44	-	0.95	1.83	
			范围	ND~0.51	0.81~2.38	1.28~2.49	0.10~4.16	-	0.59~3.26	0.69~3.35	
	冬季	全湖	均值	0.18	1.40	1.80	1.40	-	1.33	1.73	
洞庭湖	全湖	均值	-	-	4.56	12.07	4.50	1.73	0.95	申锐莉等 2007	
红枫湖	全湖	均值	-	-	1.24	33.10	-	-	4.63	田林锋等 2011a	
百花湖	全湖	范围	-	-	0.70~2.50	2.46~18.40	0.75~1.56	8.00~19.00	0.23~0.52	田林锋等 2011b	
		均值	-	-	1.50	11.70	1.12	13.00	0.36		
抚仙湖	全湖	均值	-	-	6.80	9.50	-	31.30	5.90	刘总堂等 2010	
丹江口水库	全湖	均值	-	-	13.32	2.02	-	6.29	10.59	Li <i>et al.</i> 2008	

“-”表示无该检测数据。

变化规律与上覆水体相似。除 Cu 和 Cr 外, 沉积物孔隙水中 Co、Ni、Zn、As、Pb 等重金属浓度均高于上覆水(表 1), 分别是上覆水均值含量的 34~99、3~7、2~3、9~10 和 1.5~2 倍。

夏季湖心沉积物孔隙水中 Co、Ni、As 的垂向变幅较大, 均表现出随沉积物深度增加呈现先升高后

降低、在底部略有增大的显著趋势, 但 As 在表层孔隙水达最大值为 $36.84 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 Ni 的峰值在 16 处。Cu、Zn、Cr 和 Pb 等重金属剖面变化不大, 且随深度增加浓度逐渐增大(图 3)。在冬季, 沉积物孔隙水中 As 和 Cr 剖面变化较大, 其他重金属变幅较小。As 在沉积物上层孔隙水中较为稳定, 在 20 cm

表 2 上覆水体中重金属与水质理化参数的相关矩阵

Table 2 Correlation analysis of heavy metals in overlying water with physical-chemical parameters

阶段	参数	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cr	Pb
夏季	Co							
	Ni	0.820**	1					
	Cu	-0.235	-0.084	1				
	Zn	0.341	-0.008	-0.364	1			
	As	-0.234	-0.673**	-0.315	0.559**	1		
	Cr	0.184	0.426*	-0.186	0.050	-0.368	1	
	Pb	0.171	0.017	0.305	0.279	0.089	-0.108	1
	pH	-0.586**	-0.584**	0.354	-0.317	0.102	-0.242	-0.044
	DO	-0.276	-0.277	0.162	-0.293	-0.091	-0.202	0.057
	T	-0.151	-0.386	0.009	-0.222	0.130	-0.327	0.012
冬季	Co	1						
	Ni	0.14	1					
	Cu	0.32	0.453*	1				
	Zn	0.238	0.396	0.528**	1			
	As	0.607**	-0.202	0.463*	0.32	1		
	Cr	0.015	0.200	0.178	0.577**	-0.004	1	
	Pb	-0.108	0.193	-0.007	-0.098	-0.071	0.009	1
	pH	0.466*	0.438*	0.612**	0.451*	0.345	0.044	0.148
	DO	-0.046	0.284	0.608**	-0.037	0.057	-0.100	-0.037
	T	0.005	-0.242	-0.619**	0.033	-0.143	0.071	-0.006

** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关。* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

表 3 阿哈水库夏、冬两季沉积物孔隙水中重金属浓度的含量变化和均值($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 3 Concentration range and mean value of heavy metals in sediment porewater during summer and winter from Aha Reservoir ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

季节	元素	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cr	Pb
夏季	范围	0.31~15.14	1.98~37.42	0.21~2.81	1.6~11.64	1.36~40.96	0.03~0.86	0.04~2.05
	均值	3.79±2.62	7.54±6.14	0.68±0.45	5.08±2.06	9.50±7.01	0.24±0.18	0.24±0.32
冬季	范围	0.1~14.5	1.06~19.72	0.12~1.04	3.12~26.81	0.33~55.83	0.09~0.84	0.06~1.55
	均值	4.98±3.53	3.96±3.98	0.33±0.18	7.31±3.62	8.63±10.20	0.33±0.18	0.33±0.30

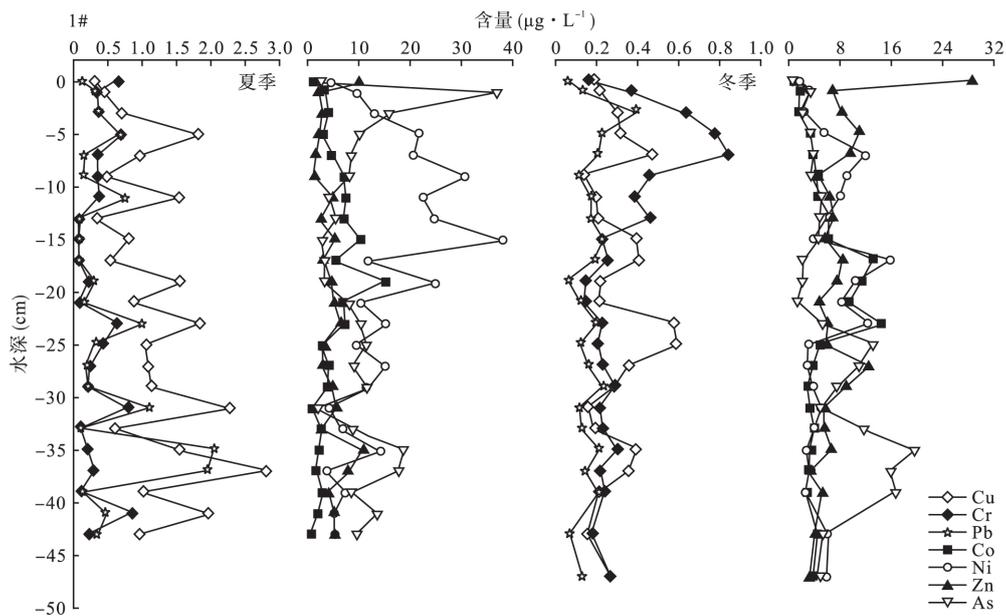


图 3 1#夏、冬两季沉积物孔隙水中重金属的剖面分布

Fig.3 Distribution profile of heavy metals in sediment porewater during summer and winter from the 1# sampling site

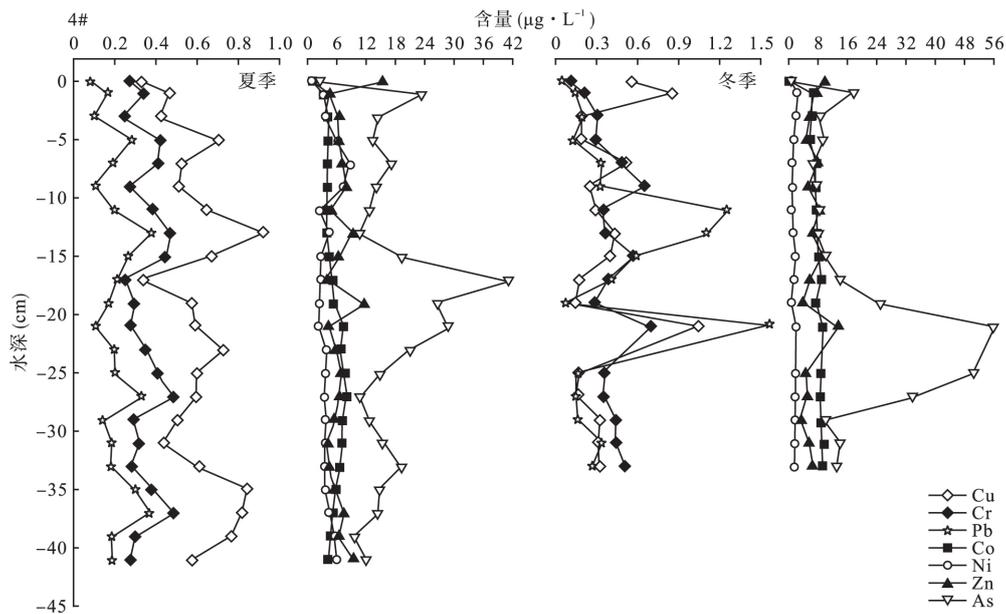


图 4 4#点夏、冬两季沉积物孔隙水中重金属的剖面分布

Fig.4 Distribution profile of heavy metals in sediment porewater during summer and winter from the 4# sampling site

深度处有所增大, 底层 36~40 cm 达到最大值 19.66 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Cr 在界面以下急剧升高, 至表层 9 cm 达到最高值, 然后逐渐降低并趋于稳定。相比湖心 4# 点表层沉积物孔隙水中 As 的浓度略低, 夏、冬两季分别在 16 和 20 cm 深度出现峰值, 而其他重金属的剖面变化很小(图 4), 这可能与该区域水深相对较浅、流速较快, 水体 DO 水平略高有关。本研究湖心采样点同步监测数据显示 Fe、Mn 元素含量在夏季

沉积物水-界面以下呈现不同的变化趋势, Fe 在沉积物 10 cm 以下随着深度增加而增加, Mn 则在表层 16 cm 内快速下降, 之后变幅不大(图 5)。

为进一步探讨孔隙水中不同种类重金属的来源与迁移转化过程, 我们采用了 Pearson 相关系数对冬、夏两个季节阿哈水库沉积物孔隙水中不同种类重金属进行了相关性分析(表 4)。从表 4 可见, 无论夏季和冬季, Co 与 Ni、As 都呈显著正相关, Cu、Zn

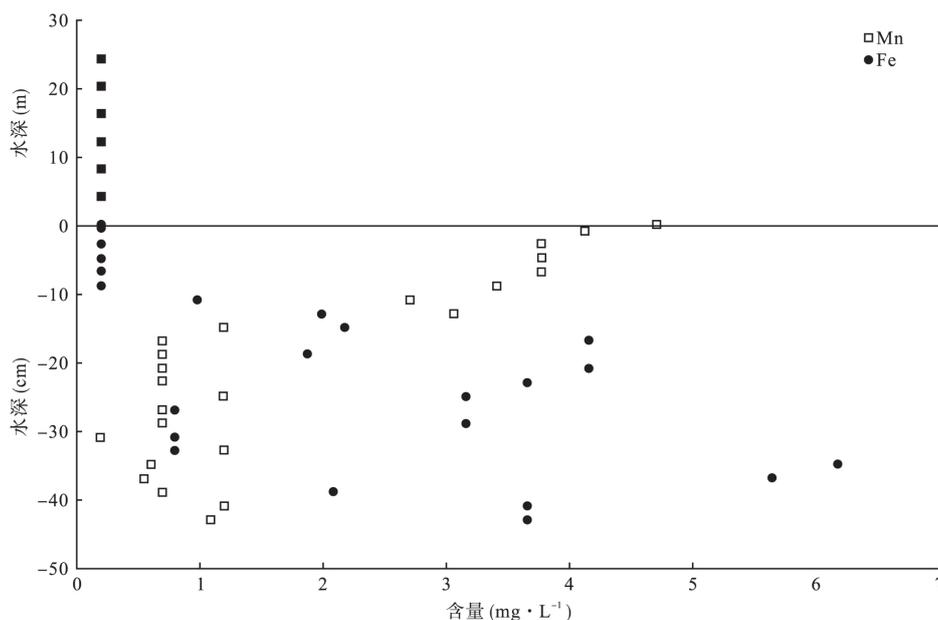


图 5 1#夏季沉积物孔隙水中 Fe、Mn 含量剖面分布

Fig.5 Distribution of Fe and Mn contents in porewater of sediments at 1# points in summer

表 4 阿哈水库沉积物孔隙水中不同重金属之间的相关性分析

Table 4 Correlation analysis of different heavy metals in sediment porewater of Aha Reservoir

季节	元素	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cr	Pb
夏季	Co	1						
	Ni	0.522**	1					
	Cu	0.083	0.232*	1				
	Zn	0.203*	-0.138	0.193	1			
	As	0.242*	-0.156	0.094	0.194	1		
	Cr	0.321**	0.085	0.533**	0.284**	0.361**	1	
	Pb	0.05	0.146	0.754**	0.383**	0.228*	0.466**	1
冬季	Co	1						
	Ni	0.336**	1					
	Cu	0.173	-0.072	1				
	Zn	0.108	-0.127	0.610**	1			
	As	0.319**	-0.137	0.203	-0.074	1		
	Cr	0.175	0.085	0.302*	0.334**	0.193	1	
	Pb	0.102	-0.188	0.563**	0.462**	0.214	0.303*	1

** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关。* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

表 5 阿哈水库沉积物-水界面重金属的扩散通量及与其他国内外典型湖库结果比较($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)Table 5 Interfacial diffusion fluxes of heavy metals from Aha reservoir and other typical lakes and reservoirs ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)

湖库	季节	Co	Ni	Zn	As	Cu	Cr	Pb	文献来源
阿哈水库	夏季	0.23	0.29	-1.35	2.07	-0.01	-0.01	0.01	本研究
	冬季	0.26	0.10	-1.18	0.93	0.01	0.01	0.02	
	冬季	2.5	6.1	无	无	-0.41		0.27	
红枫湖		0.17	0.13	无	无	-0.03	无	无	汪福顺等 2009
滇池		0.13	2.00	无	无	0.07	无	无	汪福顺等 2009
洱海	冬季	无	0.26	无	无	0.04	无	0.10	马英军等 1999
	夏季	无	0.71	无	无	0.73	无	0.49	
太湖		无	-0.06~1.05	-0.54~0.44	无	0.25~1.98	0.29~1.99	-0.09~0.70	Lei et al. 2016
沙河水库		无	-1.30	-0.76	3.96	-0.19	0.48	无	原盛广等 2014
巢湖		无	0.03	无	无	无	0.002	-0.009	Tang et al. 2015
Lake Hope (OH, USA)		-0.0007~0.005	-0.01~0.001	-0.0004~0.05	无	-0.004~0.02	-0.01~-0.001	0.001~0.01	Lopez et al. 2010

无: 表示没有检测数据; -: 上覆水体向沉积物扩散, 即表示沉积物吸附。

与 Pb 也存在着显著的正相关关系。

2.5 重金属在沉积物-水界面的扩散通量

应用 Fick 第一定律估算沉积物-水界面的重金属扩散通量时, 温度和离子形态通常对 D_0 都有影响。参考阿哈水库 8 月份上覆水平均水温为 23.5 °C, 故近似采用 25 °C 时的 D_0 值, Cr^{3+} 的 D_0 为 $5.94 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Cu^{2+} 的 D_0 为 $7.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Zn^{2+} 的 D_0 为 $7.03 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Ni^{2+} 的 D_0 为 $6.61 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Co^{2+} 的 D_0 为 $7.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Pb^{2+} 的 D_0 为 $9.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, H_2AsO_4^- 的 D_0 为 $9.05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。12 月份上覆水的平均温度为 11.0 °C, 近似采用 15 °C 时的 D_0 值, Cr^{3+} 的 D_0 为 $3.90 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Cu^{2+} 的 D_0 为 $5.88 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Zn^{2+} 的 D_0 为 $6.13 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Ni^{2+} 的 D_0 为 $5.81 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot$

s^{-1} , Cd^{2+} 的 D_0 为 $6.03 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Co^{2+} 的 D_0 为 $5.72 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Pb^{2+} 的 D_0 为 $7.95 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, H_2AsO_4^- 的 D_0 变化不大, 仍为 $9.05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。根据阿哈水库沉积物-水界面 $\pm 2 \text{ cm}$ 范围内沉积物孔隙水与上覆水中重金属的浓度梯度, 计算得到 $\partial C/\partial x$ 。再结合之前测定的表层沉积物平均含水率为 89.9%, 孔隙度平均值为 0.956, 最终计算出阿哈水库不同重金属的界面扩散通量, 并与国内外其他湖库的研究结果加以比较, 汇总见表 5。可见, 阿哈水库 7 种重金属元素的沉积物-水界面扩散通量均较低, 其中 As、Ni、Co、Pb 扩散通量为正值, 表现为沉积物孔隙水向上覆水体扩散, 且 As、Ni 夏季扩散通量明显高于冬季, 最大扩散通量出现在湖心 1# 样点。Zn 元素在夏冬两季均表现为负扩散, 即沉积物吸附上覆水体中溶解态 Zn^{2+} 。Cu 和 Cr 的扩散通量

极低,且夏冬两季表现出不同的扩散趋势。

3 讨论

3.1 阿哈水库水质理化性质的变化特征

本研究阿哈水库水体理化特征的时空变化规律与前人研究结果基本一致(万国江等,2001;罗宜富等,2017)。对于喀斯特高原深水型人工水库,水体通常在夏季和初秋出现明显的分层现象,其中以 T、DO 明显的垂向分异为典型特征(万国江等,2001;陈敬安等,2017)。水温的高低与水体吸收太阳辐射的强弱直接相关,是湖泊对外界自然气候的综合反映。在夏季,强烈的太阳辐射使湖泊水面持续加热,上层较为温暖的湖水产生足够的浮力,阻碍了湖水在垂直方向上的混合,在湖水表层增温和风的共同作用下,湖水垂直温度梯度和静力稳定度增加,形成温跃层。而在冬季,太阳辐射和气温都比较低,水体垂直对流频繁,难以形成稳定的分层结构。由于水库地处黔中喀斯特地区,以碳酸盐岩为主的地质背景,水体呈弱碱性。溶解氧受大气和光合作用引起的氧输入与化学、生物作用造成的氧消耗之间的平衡所调控,是湖泊中需氧水生生物新陈代谢的关键因素。研究表明,水体 DO 的垂直变化主要受水温引起的分层影响,夏季水体分层导致底层出现明显的厌氧环境;而分层结束后,冬季水体完全混合导致底层水中 DO 仍保持较高水平(罗宜富等,2017)。

3.2 水库夏、冬两季上覆水体中重金属含量的分布变化

由于阿哈水库地处亚热带湿润温和型气候,雨热同期,夏季丰沛的降雨导致库区周边煤矿废水及城镇生活污水随地表径流进入到湖库中,造成水体 Co、Cr、Cu、As 含量升高。特别是游鱼河和金钟河两大重污染程度入湖河流的输入,对阿哈水库的水质有巨大影响(陈佑德,2001;康亭等,2018)。同时,夏季水体处于季节性缺氧期,湖心底层甚至达到厌氧状态,沉积物中蓄积的大量氧化还原敏感性重金属元素如 As、Co、Cr,被还原溶解进而释放到水体中,威胁着水质安全(Boyle,2001;汪福顺等,2009)。相反,冬季水体处于混合期,强烈的水体对流使重金属的浓度垂向分布较为均匀,且水体更为碱性,有利于 Ni、Zn 等元素的沉淀和吸附。此前,宋柳霆等(2012)也发现在阿哈水库大坝和两江口等采样点上覆水体 Ni、Zn 浓度出现冬季高于夏季的现象。

此外,从表 1 可以得出,阿哈水库水体溶解态重

金属的浓度相比 10 年前的研究结果有了大幅的降低(宋柳霆等,2012),表明了水体污染防治起到了明显的作用。近年来,阿哈水库关停了流域汇水区内的所有煤矿(白玉华等,2010),并陆续采取了截污处理、人工湿地生态修复和环保疏浚等综合措施工程(夏品华等,2011;王敬富等,2018),有力地遏制了水质恶化的趋势。与国内外其他湖库对比,阿哈水库水体中 As 和 Pb 比太湖略高(Tao *et al.*, 2012;方斌斌等,2017),其他重金属含量均较低,水质整体较好。

3.3 上覆水体重金属与水质理化参数关系

阿哈水库冬夏两时期重金属相关性变化复杂,表明这些金属来源可能具有多样性,在空间分布上受控于不同的地球化学过程(Zhu *et al.*, 2016)。通常,水库流体力学、环境条件和生物作用共同调节着水体中重金属在溶解态与颗粒态之间的分配行为和含量分布(Eggleton *et al.*, 2004)。此外,夏季上覆水体重金属 Co、Ni 与水体 pH 之间存在极显著负相关,而冬季水体 Co、Ni 与 pH 之间存在显著正相关,Cu、Zn 与 pH、DO 之间均存在较好的相关性。酸性废水通常会引起重金属元素的活化迁移,导致水体重金属与 pH 之间具有一定的相关性。而本研究中阿哈水库水体偏碱性,这可能是 pH 与其他几种重金属相关性不显著的重要原因。

3.4 沉积物孔隙水中重金属含量的剖面变化

由于阿哈水库长期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(万国江等,2001;夏品华等,2011),造成沉积物与孔隙水中铁、锰、硫酸根及其他重金属元素含量都很高(梁莉莉等,2008;汪福顺等,2009)。同时,阿哈水库又是一个典型的季节性缺氧性水体,水库属性、季节及覆水深度共同制约着水库底层水的含氧状况,导致界面附近氧化还原边界层位置的不断迁移,影响着水体及沉积物孔隙水中重金属的分布特征和迁移活化。

在沉积物早期成岩过程中,Fe、Mn 充当有机质降解的氧化剂而被还原释放进入孔隙水中,进一步驱动 As、Cr、Cu、Ni 等向上覆水体和深层沉积物进行双向扩散(汪福顺等,2009)。罗光俊等(2014)研究发现,阿哈水库夏季 SRB 主要分布在表层沉积物,且其上层孔隙水中呈现较高的硫酸根。厌氧沉积物中硫酸盐还原作用主要由硫酸盐还原菌(SRB)引发,导致酸挥发性硫化物(AVS)的形成,活性硫化

物进而驱动重金属的结合和分配(Zhang *et al.*, 2014)。Co、Ni对铁/锰氧化物有很强的亲和性,在阿哈水库沉积物中活跃的硫酸盐还原作用下,进而向沉积物深层下移并形成硫化物沉淀。最新研究发现,阿哈水库沉积物中Co、Ni、Zn和As的迁移主要受Mn循环影响,而Cu的迁移主要受Fe循环所控制(康亭等,2018)。夏季,随着沉积物中Fe的还原溶解,孔隙水中Cu不断向上扩散,在沉积物上层与还原态S(II)结合,并形成铜硫化物沉淀,致使Cu²⁺的浓度并不太高,而冬季则不然。As在阿哈水库表现出较高的浓度,且受季节变化明显,特别是在沉积物-水界面浓度更高,这易于通过浓度梯度释放到上覆水体中,对水质带来严重的安全隐患,需引起高度重视。前人研究表明,贵州草海呈现界面水As浓度明显低于沉积物孔隙水,且随深度增加呈现出先升后降的变化趋势,反映了As的沉积后再活化迁移的现象(涂汉等,2016)。

宋柳霆等(2012)发现,阿哈水库夏季大坝采样点溶解态Co、Ni与Mn和Fe的相关系数分别为 $R^2=0.87、0.54$ 与 $0.90、0.70$,也呈现明显的正相关性,证明Co、Ni的迁移转化主要受Mn、Fe生物地球化学循环过程的控制。康亭等(2018)研究结果也表明,阿哈水库沉积物中Co、Ni、As与Fe、Mn相关性较高,进而证实了Co、Ni、As在阿哈水库中的迁移转化过程受铁锰共同循环的影响。相较而言,Cu、Zn、Pb等重金属化学性质相对稳定,在沉积物中只有一种氧化价态,受水体氧化还原条件的影响较小(Boyle,2001)。从地球化学的角度来看,这些重金属之间可能具有相同的来源。本研究结果进一步揭示了这几种重金属在喀斯特高原深水湖库中的不同循环机制。

3.5 重金属在沉积物-水界面的扩散通量

前文述及,阿哈水库底层水-沉积物界面氧化还原条件的变化对As、Ni、Co具有重要的影响,特别是夏季沉积物的“二次释放”提升了底层水体中As、Ni的浓度,表现出了明显的季节性差异。此外,阿哈水库底层水体中存在较强的硫酸盐还原作用以及大量的还原性二价硫,Zn极易形成ZnS沉淀或吸附在表层沉积物中的硫化亚铁颗粒上,造成界面以下Zn²⁺大幅下降(图3、图4),因此扩散通量表现为负值。这说明,尽管阿哈水库沉积物受到一定程度的重金属污染,但对Zn仍具有较好的吸附净化效果。虽然夏季Cu和Cr的平均扩散通量为负值,但不代表所

有点位的情况。事实上,本研究除2#游鱼河外,其他湖区Cu的界面扩散通量为 $0.01 \sim 0.06 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,3#和4#采样点Cr的界面扩散通量也都为正值。此外,Cu、Pb极低的界面扩散通量可能与其在沉积物中的赋存形态有关。我们进一步对沉积物中重金属的赋存形态加以研究,发现Cr、Cu和Pb均以残渣态为主,分别占总量的87.4%、70.5%和52.1%;同时Zn绝大部分也以残渣态(41.7%)存在,对水环境的影响相对较小(未发表)。这与前人的研究结果基本一致(徐中义等,2014)。

阿哈水库Ni、Co和Pb界面扩散通量比以前明显降低(汪福顺等,2009)。近十年来,贵阳市政府加大了对阿哈水库水污染的治理力度,不仅关停了流域内的所有煤矿,在金钟河上游实施了人工湿地与生态恢复工程,大幅削减了入湖污染;而且在游鱼河汇水区、金钟河上游分别实施了两期底泥环保疏浚示范工程,降低了内源污染对湖泊水质的影响。本研究采样过程中发现,蔡冲河和烂泥沟上游区域均水草丰富,覆盖度较高,透明度大于1.5 m,水草生长过程中吸收了大量的重金属污染物。最新研究表明,阿哈水库疏浚后实验区底泥主要污染物含量(TP、TN、TS、Fe和Mn)降低了60%,孔隙水中这些污染物浓度减少了70%以上,大大降低了底泥污染物“二次释放”的环境风险(王敬富等,2018)。

此外,与国内外其他湖库的相关研究结果相比(表5),阿哈水库Co的界面扩散通量略高于红枫湖与滇池,Ni的界面扩散通量与红枫湖相当,低于滇池、洱海,在太湖变化区间,高于巢湖。Zn的扩散通量与太湖、北京沙河水库相近。As的界面扩散通量明显低于沙河水库。Cu的扩散通量变化与红枫湖和同样受酸性煤矿废水排放所影响的美国俄亥俄州Lake Hope相近,低于洱海和太湖。Cr和Pb的扩散通量与Lake Hope相近,低于其他湖库。沙河水库主要受北运河上游城市的污染输入,加之沙河闸的拦截作用,导致水体沉积物存在严重的重金属污染。

需特别指出的是,由Fick定律计算的扩散通量主要考虑了重金属在沉积物-上覆水界面之间的浓度梯度以及孔隙度、颗粒阻碍因子对溶解态离子迁移扩散的影响,往往低于湖库的实际扩散通量(李宝等,2008;Zhu *et al.*,2016)。在实际环境中,水体风浪、生物扰动及底栖生物觅食等都会造成表层沉积物的再悬浮,以及金属离子的紊流扩散等其他因素均未囊括在这个模型中。近年来,原位高分辨率

环境被动采样技术的迅速发展,如渗析膜采样器(HR-Peeper)和薄膜梯度扩散技术(diffusive gradients in thin films, DGT)具有极高的时空分辨率,已被广泛应用于不同类型湖泊中重金属的分布变化与迁移转化过程的研究(范英宏等,2007;刘恩峰等,2010;Chen *et al.* 2017)。

4 结 论

阿哈水库上覆水体重金属均值含量符合我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) I类标准与《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),没有受到重金属污染,适宜作为饮用水源地。且夏、冬两季沉积物孔隙水中重金属含量差别不大,Ni、Cu、As浓度夏季略高,其他重金属冬季相对较高。孔隙水中Co与Ni、As呈显著正相关,Cu、Zn与Pb也存在着显著的正相关关系,表明Co、Ni、As在阿哈水库中的迁移转化过程共同受铁锰循环的影响,而Cu、Zn、Pb重金属具有相同的污染来源。沉积物-水界面重金属扩散通量结果表明,沉积物孔隙水中Co、Ni、As、Pb等4种重金属的扩散释放对上覆水体产生一定的影响,而沉积物对Zn具有很好的净化吸附效果。通过本研究与之前对阿哈水库上覆水体与孔隙水中重金属的季节性分布特征及扩散通量的比较,发现近十年来阿哈水库污染防控措施起到了积极的效果,水体重金属污染得到明显改善。

参考文献

白薇扬,冯新斌,何天容,等. 2011. 阿哈水库沉积物总汞及甲基汞分布特征. 生态学杂志, 30(5): 976-980.

白玉华,尤晓光,张岩. 2010. 废弃煤矿对贵阳水源地的污染及治理措施. 北京工业大学学报, 36(7): 977-980.

陈敬安,王敬富,于佳,等. 2017. 西南地区水库生态环境特征与研究展望. 地球与环境, 45(2): 115-125.

陈佑德. 2001. 贵阳阿哈水库及流域水污染现状原因和综合治理分析. 贵州师范大学学报: 自然科学版, 19(3): 11-14.

范英宏,林春野,何孟常,等. 2007. 利用DGT高分辨率研究沉积物孔隙水中重金属的浓度和释放通量. 环境科学, 28(12): 2750-2757.

方斌斌,于洋,姜伟立,等. 2017. 太湖流域水体和沉积物重金属时空分布特征及潜在生态风险评价. 生态与农村环境学报, 33(3): 215-224.

蒋因梅,詹苏,程宁生. 2004. 阿哈水库浮游植物与富营养化. 环保科技, 10(2): 41-45.

康亭,宋柳霆,郑晓笛,等. 2018. 阿哈湖和红枫湖沉积物铁锰循环及重金属垂向分布特征. 生态学杂志, 37(3):

751-762.

李宝,丁士明,范成新,等. 2008. 滇池福保湾沉积物-水界面微量重金属扩散通量估算. 环境化学, 27(6): 800-804.

梁莉莉,刘丛强,王中良,等. 2008. 喀斯特高原湖泊生物地球化学过程中的锌同位素特征. 岩石矿物学杂志, 27(4): 326-334.

刘恩峰,沈吉,王建军,等. 2010. 南四湖表层沉积物重金属的赋存形态及底部界面扩散通量的估算. 环境化学, 29(5): 870-874.

刘总堂,李春海,章钢娅. 2010. 运用主成分分析法研究云南湖库水体中重金属分布. 环境科学研究, 23(4): 459-466.

罗光俊,何天容,安艳玲. 2014. 贵阳市两湖一库不同季节硫酸盐还原菌分布变化. 湖泊科学, 26(1): 101-106.

罗宜富,李磊,李秋华,等. 2017. 阿哈水库叶绿素a时空分布特征及其与藻类、环境因子的关系. 环境科学, 38(10): 4151-4159.

马英军,万国江. 1999. 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. 环境科学, (2): 7-11.

申锐莉,鲍征宇,周更,等. 2007. 洞庭湖湿地水相中重金属的地球化学评价. 人民长江, 38(11): 121-123.

宋柳霆,王中良,滕彦国,等. 2012. 贵州阿哈湖物质循环过程的微量元素地球化学初步研究. 地球与环境, 40(1): 9-17.

田林锋,胡继伟,秦樊鑫,等. 2011a. 重金属元素在贵州红枫湖水体中的分布特征. 中国环境科学, 31(3): 481-489.

田林锋,胡继伟,秦樊鑫,等. 2011b. 基于统计的百花湖表层水中重金属分布特征. 环境科学研究, 24(3): 259-267.

涂汉,吴攀,韩志伟,等. 2016. 贵州草海上覆水与沉积物中砷的分布特征及扩散通量估算. 农业环境科学学报, 35(5): 963-968.

万国江,胡其乐,曹龙,等. 2001. 资源开发-环境灾害-地球化学——以贵州阿哈湖铁、锰污染为例. 地学前缘, 8(2): 353-358.

汪福顺,刘丛强,灌瑾,等. 2009. 贵州阿哈水库沉积物中重金属二次污染的趋势分析. 长江流域资源与环境, 18(4): 379.

王敬富,陈敬安,孙清清,等. 2018. 底泥疏浚对阿哈水库内源污染的影响. 环境工程, (3): 79-82.

吴蕾,刘桂建,周春财,等. 2018. 巢湖水体可溶态重金属时空分布及污染评价. 环境科学, 39(2): 738-747.

夏品华,李秋华,张明时. 2011. 贵州高原“两湖一库”富营养化防治途径探讨. 环境监测管理与技术, 23(6): 73-76.

徐毓荣,徐钟际. 1999. 水温分层型水库铁、锰垂直分布特征. 湖泊科学, 11(2): 117-122.

徐中义,陈敬安,张阳,等. 2014. 阿哈水库沉积物重金属形态分布及生态风险评价. 西南师范大学学报: 自然科学版, 39(3): 71-76.

原盛广,张文婧,郑蓓. 2014. 北京市沙河水库沉积物重金属分布特征及扩散通量估算. 安全与环境学报,

- 1(2): 244-249.
- 张大文, 张 莉, 何俊海, 等. 2015. 鄱阳湖溶解态重金属空间分布格局及风险评估. *生态学报*, **35**(24): 8028-8035.
- Blasco J, Saenz V, Gomez-Parra A. 2000. Heavy metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *Science of the Total Environment*, **247**: 189-199.
- Boyle J. 2001. Redox remobilization and the heavy metal record in lake sediments: A modelling approach. *Journal of Paleolimnology*, **26**: 423-431.
- Chen M, Ding S, Zhang L, et al. 2017. An investigation of the effects of elevated phosphorus in water on the release of heavy metals in sediments at a high resolution. *Science of the Total Environment*, **575**: 330-337.
- Domingos RF, Gélalbert A, Carreira S, et al. 2015. Metals in the aquatic environment-interactions and implications for the speciation and bioavailability: A critical overview. *Aquatic Geochemistry*, **21**: 231-257.
- Eggleton J, Thomas KV. 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, **30**: 973-980.
- Lei P, Zhang H, Shan B, et al. 2016. Distribution, diffusive fluxes, and toxicity of heavy metals and PAHs in pore water profiles from the northern bays of Taihu Lake. *Environmental Science & Pollution Research*, **23**: 1-12.
- Li G, Liu G, Zhou C, et al. 2012. Spatial distribution and multiple sources of heavy metals in the water of Chaohu Lake, Anhui, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, **184**: 2763-2773.
- Li SY, Xu ZF, Cheng XL, et al. 2008. Dissolved trace elements and heavy metals in the Danjiangkou Reservoir, China. *Environmental Geology*, **55**: 977-983.
- Lopez DL, Gierlowski-Kordesch E, Hollenkamp C. 2010. Geochemical mobility and bioavailability of heavy metals in a lake affected by acid mine drainage: Lake Hope, Vinton County, Ohio. *Water, Air and Soil Pollution*, **213**: 27-45.
- Stankovic S, Kalaba P, Stankovic AR. 2014. Biota as toxic metal indicators. *Environmental Chemistry Letters*, **12**: 63-84.
- Tang W, Zhang H, Zhang W, et al. 2015. Dynamics of heavy metals and phosphorus in the pore water of estuarine sediments following agricultural intensification in Chao Lake Valley. *Environmental Science & Pollution Research*, **22**: 7948-7953.
- Tao Y, Yuan Z, Wei M, et al. 2012. Characterization of heavy metals in water and sediments in Taihu Lake, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, **184**: 4367-4382.
- Ullman WJ, Sandstrom MW. 1987. Dissolved nutrient fluxes from the nearshore sediments of bowling green bay, central Great-Barrier-Reef Lagoon (Australia). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **24**: 289-303.
- Urban NR, Dinkel C, Wehrli B. 1997. Solute transfer across the sediment surface of a eutrophic lake: I. Porewater profiles from dialysis samplers. *Aquatic Sciences*, **59**: 1-25.
- Zhang C, Yu ZG, Zeng GM, et al. 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International*, **73**: 270-281.
- Zhu X, Shan B, Tang W, et al. 2016. Distributions, fluxes, and toxicities of heavy metals in sediment pore water from tributaries of the Ziya River system, northern China. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**: 5516-5526.

作者简介 肖 雄,女,1993年生,硕士研究生,主要研究方向为水环境化学。E-mail: xiaoxiong_m@163.com
责任编辑 魏中青
