

红枫湖生物地球化学过程中 Zn 的赋存形态 及季节性变化特征

梁莉莉^{1,2}, 刘丛强¹, 王中良¹, 宋柳霆^{1,2}

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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要:通过对贵阳市红枫湖中溶解态锌、颗粒态锌及颗粒态锌中不同结合形态的研究,探讨了红枫湖生物地球化学过程中锌的主要赋存形态与季节性变化规律。结果发现,红枫湖总锌的质量浓度为 $0.72 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \sim 13.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,污染较轻。红枫湖南湖总锌全年均高于北湖,主要是位于南部的羊昌河输入所致。红枫湖水体中锌的主要赋存形式是溶解态锌(占总锌的70%);颗粒态中AEC(吸附态-可交换态-碳酸盐结合态)结合态锌是最主要的赋存形式(占颗粒态锌的72%)。溶解态锌含量夏季低而冬季高,主要是因为夏季生物吸收与吸附、以及冬季沉积物孔隙水向上覆水体的释放。颗粒物中有机结合态锌的变化主要受湖泊藻类繁殖的影响。

关键词:溶解态锌;颗粒态锌;季节变化;红枫湖

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1672-2175 (2008) 04-1354-08

红枫湖是位于中国西南云贵高原上贵阳市近郊的一个人工水库,是国家4A级自然风景名胜区和贵阳市重要的饮用水源,属于长期纳入大量工业废水和城镇生活废水的污染型水体,这些废水中含有大量的氨氮、悬浮物、砷化物、硫和重金属等,从而导致湖泊水体严重污染,富营养化程度加剧,每年春夏季节蓝藻和绿藻大量爆发^[1,2]。而锌作为重金属污染物一旦排入湖泊,就会通过悬浮物的逐渐沉降而驻留在湖泊沉积物中,成为重要的重金属污染源元素之一。另外锌(如Cu、Co、Ni等)还是生物体生长代谢的必需微量营养元素,对藻类的生长繁殖起着重要作用^[3-5],在适当的质量浓度下可促进许多酶的活性^[6-8]。

前期对红枫湖重金属元素地球化学研究主要侧重于沉积物、孔隙水及氧化还原界面中重金属的研究^[9-11],而对水体溶解态和悬浮物中重金属的研究并不多见。悬浮物是一个由无机、有机和生物碎屑、浮游动植物、细菌和别的能够被 $0.22 \mu\text{m}$ 或 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜截留下来的颗粒物组成的混合物,它影响着物质在水体、沉积物和食物链之间的互相转化,是一个非常关键的化学组分^[12,13]。湖泊中重金属的迁移转化主要由水体的混合过程,水粒相互作用过程和沉积物的成岩作用所控制^[14-16]。因此本研究主要通过通过对不同季节湖泊及入湖河流中,溶解态锌,悬浮态锌及颗粒物中不同形态锌的研究,并结合锌的

季节性变化规律,探讨红枫湖生物地球化学过程中,水体混合过程、水粒相互作用过程和成岩过程对不同形态锌的季节性影响及控制作用。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

红枫湖主要输入水源是入湖河流。其主要输入河流有羊昌河(R₁)、麻线河(R₂)、后六河(R₃)、桃化源河(R₄)、贵州化肥厂河(R₅)和麦包河(R₇)。唯一输出河流为猫跳河(R₆)。属雨热同期型气候区,在冬春温度较低时,降雨量较小,河流流量较低;而在夏季温度较高时,雨水充沛,河流流量较大。沿水流方向,由南向北分别于南湖的后五(HFHW)和北湖的大坝(HFDB)各选取一个采样点(图1)。采样于2006年8月至2007年6月进行,每两个月在月初采样一次,各采样点用采水器分层采集,采样间距在不同季节稍有不同,一般为3 m~5 m。每条河流样品均在离生活区较远的地方选择一个采样点,分别采集2006年8月和2007年2月样品。

采样所用器皿和滤膜均用盐酸处理干净后待用。现场过滤溶解态锌和阴离子样品,并用超纯HNO₃将溶解态锌样品酸化至pH小于2。颗粒态总量和分相态的样品装入1.5 L的聚乙烯瓶中共三瓶,运回实验室后尽快过滤。沉积物样品采集后,用宏吸管吸去上覆水体,现场按1 cm间隔分割样品,并装入50 mL聚乙烯管中。当天运回实验室后在4 000

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2006CB403200); 中国科学院创新团队国际合作伙伴计划项目资助; 国家自然科学基金重点项目(90610037); “西部之光”联合资助项目

作者简介: 梁莉莉(1980-),女,博士研究生,研究方向为水环境地球化学及过渡金属同位素研究。E-mail: lianglili@vip.gyig.ac.cn 或 lianglili99@126.com

收稿日期: 2008-01-19

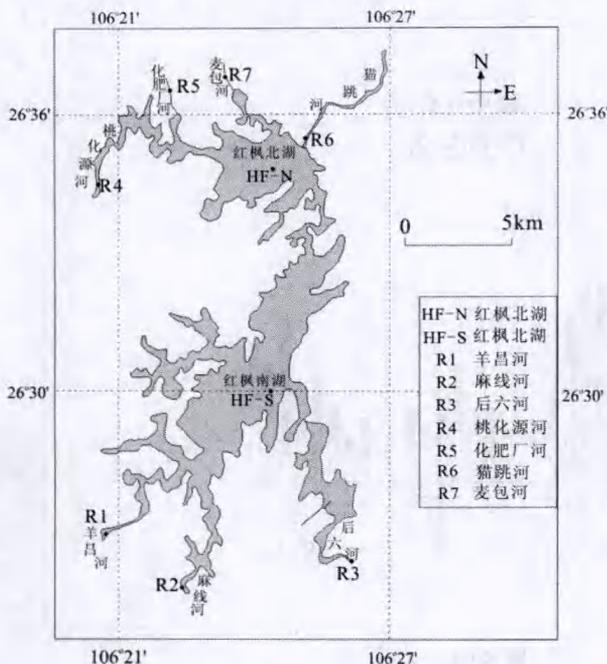


图1 红枫湖采样点示意

Fig. 1 Sampling locations in Hongfeng Lake

r/min的速度下离心30 min后, 倾倒入孔隙水并过滤, 并酸化至pH小于2。

1.2 样品的分析

样品用醋酸纤维滤膜过滤, 过滤前将滤膜处理干净后, 在超净烘箱内50 °C下烘干并称重。样品过滤时记录过滤体积, 过滤后的滤膜也在50 °C烘干并称重。颗粒态总量样品直接用王水和HF消解, 最后转化为2%的HNO₃介质。分相态的颗粒物样品, 主要参照 Tessier 等人^[17]与朱兆洲等人^[18]的重金属形态提取方法, 并结合本研究目的进行了适当改进。将颗粒物样品分为3种形态进行连续提取, 包括AEC态(吸附态-可交换态-碳酸盐结合态)、有机结合态和残渣态, 具体提取方法见表1。提取后的颗粒物形态经消解或蒸干处理后, 最后都转化为2%的HNO₃介质。锌含量在国家地质试验测试中心的ICP-MS上进行, 空白、标准与样品同时进行, 仪器分析结果与标准给定值的相对标准偏差小于10%。阴离子在阴离子色谱上进行。

2 结果与讨论

2.1 不同形态锌的季节性变化规律及污染评价

表1 悬浮物中Zn形态连续提取方法

Table 1 Sequential extraction method of Zn in SPM

形态	提取剂	提取条件
AEC态	超纯 HCl (pH = 2) 20 mL	常温振荡 12 h, 3500r/min 离心 30 min
	20 mL 超纯水	重复操作一次
有机结合态	30% H ₂ O ₂ (pH = 2) 20 mL	常温振荡 12 h, 3500r/min 离心 30 min
	20 mL 超纯水	重复操作一次
渣态	王水-HF 消解	在 150 °C 下持续 12 h

从图2可知, 红枫后五剖面全年的溶解态锌与悬浮态锌的质量浓度为1.30 μg·L⁻¹~7.08 μg·L⁻¹, 平均为3.32 μg·L⁻¹; 丰水期的含量明显高于枯水期。红枫大坝为0.72 μg·L⁻¹~1.47 μg·L⁻¹, 平均为3.32 μg·L⁻¹; 枯水期与丰水期相差不大。后五剖面的含量显然高于大坝剖面, 但二者均低于黄河水系和污染较轻的长春南湖湖水^[19,20]; 与未受污染的希腊 Kalloni海湾比较接近^[21]。

从图2中也可看出, 锌主要以溶解态形式存在于湖泊中, 占总锌的70%左右。后五和大坝剖面溶解态锌分别为0.75 μg·L⁻¹~12.04 μg·L⁻¹和0.25 μg·L⁻¹~3.94 μg·L⁻¹, 年平均值分别为2.49 μg·L⁻¹和1.62 μg·L⁻¹。两个剖面的溶解态锌均在春夏(2月和8月)质量浓度较低, 沿着深度剖面变化规律不明显; 但冬季(12月和2月份)的质量浓度均较高, 且表现出随着深度增加质量浓度升高的趋势。

悬浮态锌占总锌的30%左右, 也是湖泊中锌的一种主要赋存形式。悬浮态锌所占总锌的比例, 在后五剖面表现出丰水期大于枯水期, 大坝剖面也表

现出相同的趋势(图2)。从分形态的数据来看(图4), 悬浮态锌主要以AEC结合态形式存在, 这可能是因为红枫湖处于碳酸岩发育地区。AEC结合态锌约占总悬浮态锌的72%左右, 全年变化不大, 但后五和大坝剖面都表现出在冬季(2月份)比例升高; 有机结合态锌在冬季(12月和2月)明显低于其它季节, 其中4月份最高。残渣态锌则在夏季(6月和8月)较高。

红枫湖溶解态锌的质量浓度均低于生活饮用水水源水质标准^[22]中对锌的规定(一级: Zn≤1 mg·L⁻¹), 因此红枫湖溶解态锌没有达到污染程度。颗粒态锌用潜在生态危害指数(RI)评价方法: 潜在生态危害系数 $E_i = T_i \times C_i / C_0$ 进行评价^[23]。结果发现 $E_{Zn} = 3.17$, 属轻度生态危害($E_i < 40$ 时为轻度生态危害, C_0 为锌背景值据^[9])。

2.2 流域侵蚀的输入过程对湖泊溶解态和颗粒态锌的季节性影响

湖泊中水体混合过程是控制重金属迁移转化的主要因素。红枫湖主要的水体混合过程是河流携

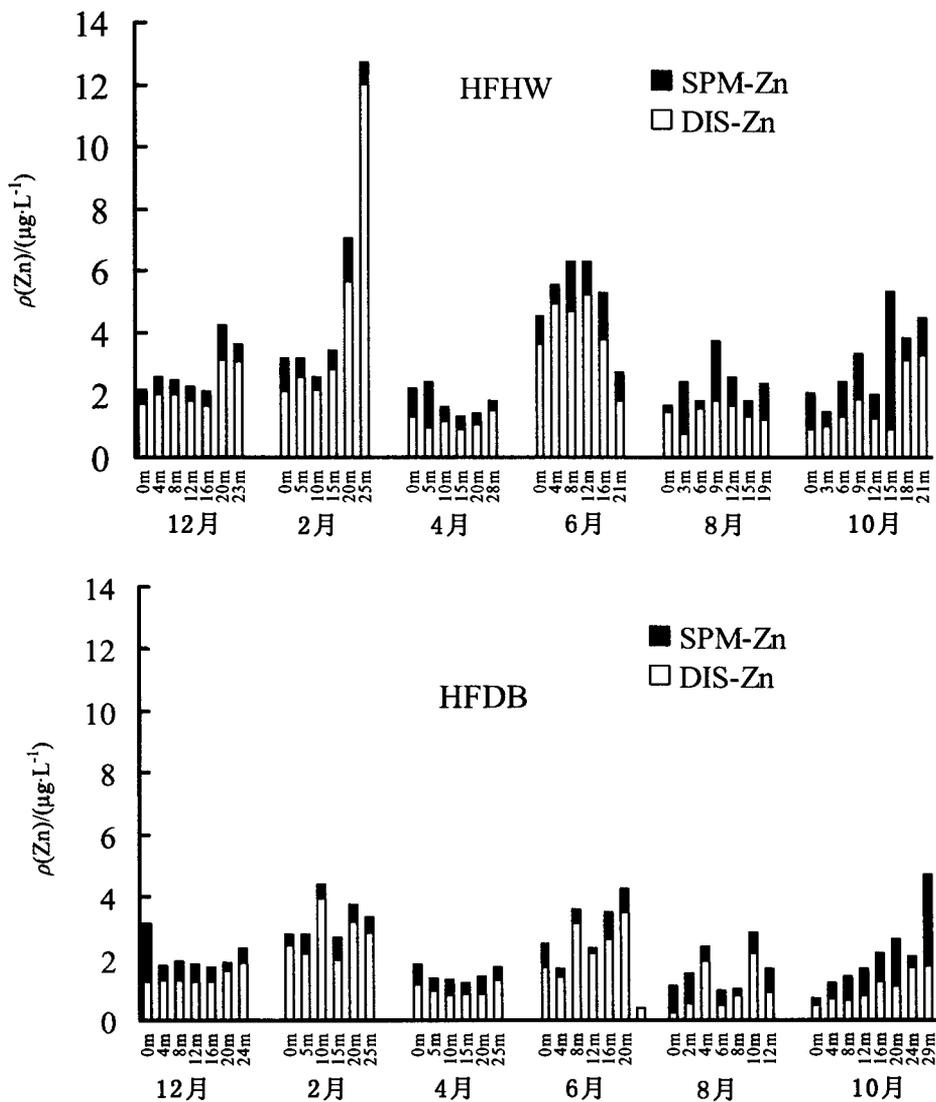


图2 红枫湖后五(HFHW)和大坝(HFDB)剖面Zn的质量浓度,包括溶解态锌(DIS, □)和颗粒态锌(SPM, ■)。每个月份中,不同数据柱,代表不同的深度

Fig. 2 The concentration of Zn in dissolved (□) and particulate phases (■) at HFDB and HFHW; As to each sampling month, the different data columns represent the different depth, respectively

带的大量对流域侵蚀的陆源物质与湖泊中物质的混合过程。在红枫后五剖面,枯水期SPM-Zn占总锌含量的24%,但丰水期则占34%,丰水期SPM-Zn大于枯水期;大坝剖面也呈现相同的趋势(图2)。这说明在丰水期,由于雨水对汇水区域的冲刷侵蚀作用,使得河流的悬浮物大量增加,而河流又携带了大量的悬浮物流入湖泊,从而使SPM-Zn在丰水期升高。后五剖面在丰水期和枯水期的总锌分别为 $3.53 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.33 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,均高于大坝剖面,这种沿着水流方向减小的趋势证明了影响红枫湖锌总量变化的主要因素是河流输入,而不是大气的干湿沉降。

红枫后五剖面位于南湖,其主要输入河流有羊

昌河、麻线河和后六河,其中羊昌河流量占所有入湖流量的50%左右(表2)。通过公式: $F_d = V \times C_d$ (F_d 为溶解态锌入湖通量, V 为河流流量, C_d 为溶解态锌质量浓度)对溶解态锌入湖通量的计算(表2),可以看出,在丰水期和枯水期羊昌河入湖通量分别占入湖总通量的43%和73%,都是影响后五剖面溶解态锌变化的最主要因素。而大坝剖面位于北湖,其入湖河流主要有桃化源河、化肥厂河和麦包河等。由表3也可以看出,丰水期大坝剖面溶解态锌主要受到桃化源河与化肥厂河的共同影响,而枯水期则主要受化肥厂河的影响。

通过公式: $F_s = V \times C_s$ (F_s 为颗粒态锌入湖通量, V 为河流流量, C_s 为颗粒态锌质量浓度)对颗粒态

表2 红枫湖溶解态锌(DIS-Zn)的入湖通量
Table 2 The fluxes of dissolved Zn in Hongfeng Lake

河流	多年平均流量/(m ³ ·s ⁻¹)	DIS-Zn/(μg·L ⁻¹)		DIS-Zn 入湖通量/(μg·s ⁻¹)		对总通量的贡献	
		8月	2月	8月	2月	8月	2月
桃化源河(R4)	4.14	8.00	5.31	33.12	21.98	38.28%	9.30%
羊昌河(R1)	12.67	2.59	12.42	32.77	157.36	43.48%	73.25%
麻线河(R2)	5.31	0.24	2.46	1.30	13.07	1.72%	6.08%
后六河(R3)	1.86	0.65	4.13	1.21	7.69	1.60%	3.58%
化肥厂河(R5)	0.50	35.00	70.16	17.50	35.08	23.21%	16.33%
麦包河(R7)	0.32	1.95	3.94	0.62	1.26	0.83%	0.59%

注：流量数据引[24]

表3 红枫湖颗粒态锌(SPM-Zn)的入湖通量
Table 3 The fluxes of particulate Zn in Hongfeng Lake

河流	多年平均流量/(m ³ ·s ⁻¹)	颗粒物质量浓度/(mg·L ⁻¹)	SPM-Zn/(μg·L ⁻¹)		SPM-Zn 入湖通量/(μg·s ⁻¹)		对总通量的贡献	
			8月	2月	8月	2月	8月	2月
桃化源河(R4)	4.14	239.22	27.28	9.01	112.95	37.28	76.41%	61.39%
羊昌河(R1)	12.67	3.74	2.09	1.48	26.43	18.72	17.88%	30.83%
麻线河(R2)	5.31	0.50	0.60	0.23	3.18	1.23	2.15%	2.03%
后六河(R3)	1.86	4.14	0.61	0.43	1.13	0.80	0.77%	1.32%
化肥厂河(R5)	0.50	40.01	6.81	4.82	3.40	2.41	2.30%	3.97%
麦包河(R7)	0.32	2.17	2.27	0.88	0.73	0.28	0.49%	0.46%

注：流量数据引[24]

锌入湖通量的计算(表3),可以看出无论在丰水期还是枯水期,桃化源河都颗粒态锌最主要的贡献者,其次为羊昌河。虽然桃化源河对整个湖泊的输入占70%左右,但是由于桃化源河的悬浮物质量浓度高达239 mg·L⁻¹,直径较大,且多为无机颗粒(AEC-Zn = 85%),河流流量又小,因此在入湖口不远处就沉淀下来[25],而对整个湖泊的影响较小。羊昌河虽然对整个湖泊的输入只占17%~30%,但其由于颗粒物质量浓度小,河流流量大,因此羊昌河水体可与红枫南湖水体最大限度的混合,对整个湖泊的影响将远大于桃化源河。因此,后五剖面总锌高于大坝剖面总锌的主要原因可能是由于羊昌河全年的流量最大,从而影响了整个南湖的总锌质量浓度高于北湖。

2.3 沉积物-水界面锌的季节性扩散作用对溶解态锌的季节性影响

从图2可以看出,红枫后五剖面溶解态锌在冬季(12月和次年2月),在底层都有明显的升高趋势;而在夏季(6月和8月)溶解态则在中部比较高,底层有轻微的降低趋势。从图2还可以看出,全年中后五剖面溶解态锌的最大值出现在2月。而大坝剖面这种趋势并不明显,这可能是冬季化肥厂河的输入对其影响,但其溶解态锌的最大值也出现在2月。

孔隙水中微量重金属有可能按照质量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。由质量浓度梯度所引起的分子扩散

作用是沉积物与上覆水体进行物质交换的主要形式,根据Fick第一定律,可以用如下公式估算溶质的扩散通量F_d;假设湖水充分混合,定义孔隙水溶质自沉积物向上的扩散迁移对上覆水质的影响程度a[26]。

$$F_d = -\sigma D_s dc / dz \quad a = F_d \cdot \tau_w / hc$$

F_d为溶质的扩散通量;σ为孔隙度一般取0.90;D_s为孔隙水中各元素的分子扩散系数,与理想溶液中分子扩散系数D₀[27]和温度有关;dc/dz为孔隙水中溶质的质量浓度梯度;a为对上覆水质的影响程度,τ_w为湖水寄宿时间,h为湖水深度,c为湖水中溶质的平均质量浓度。冬季温度7℃,夏季温度为18℃,根据D₀计算出冬季和夏季孔隙水中锌的扩散通量如表4所示。可以发现沉积物孔隙水中锌的扩散在冬季远高于夏季。这可能主要是因为夏季湖泊底层处于厌氧环境,硫酸盐厌氧菌能将部分SO₄²⁻还原为H₂S[28,29],而图3中夏季湖泊底层SO₄²⁻质量浓度的降低也证明了这点(图3)。此时溶解态锌易与H₂S结合生成ZnS沉淀,从而使得湖泊底层的溶解态锌降低。但在冬季整个湖泊处于好氧环境,抑制了硫酸盐还原菌将SO₄²⁻还原为H₂S,此时溶解态锌则可以从孔隙水中向上覆水体释放,导致溶解态锌的质量浓度在湖泊底层升高。这个结论与Öztürk[30]对氧化还原界面中锌的变化趋势一致。

从表4还可以看出,孔隙水中溶解态锌对上覆水体的影响程度a在冬季几乎是夏季的10到20倍,说明孔隙水对上覆水质的影响也是冬季大于夏季。

表4 不同季节孔隙水中Zn的扩散通量(F_d)及对上层水质的影响度(a)

Table 4 The Zn fluxes of diffusion by pore water and the effect on quality of overlying water

Zn 质量浓度梯度/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-4}$)		扩散系数/($10^{-6}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)		F_d /($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$)		a	
冬(8℃)	夏(18℃)	冬(8℃)	夏(18℃)	冬(8℃)	夏(18℃)	冬(8℃)	夏(18℃)
0.647	0.007	3.706	4.957	68.053	1.051	0.242	0.008
0.021	0.003	3.706	4.957	2.210	0.460	0.013	0.005

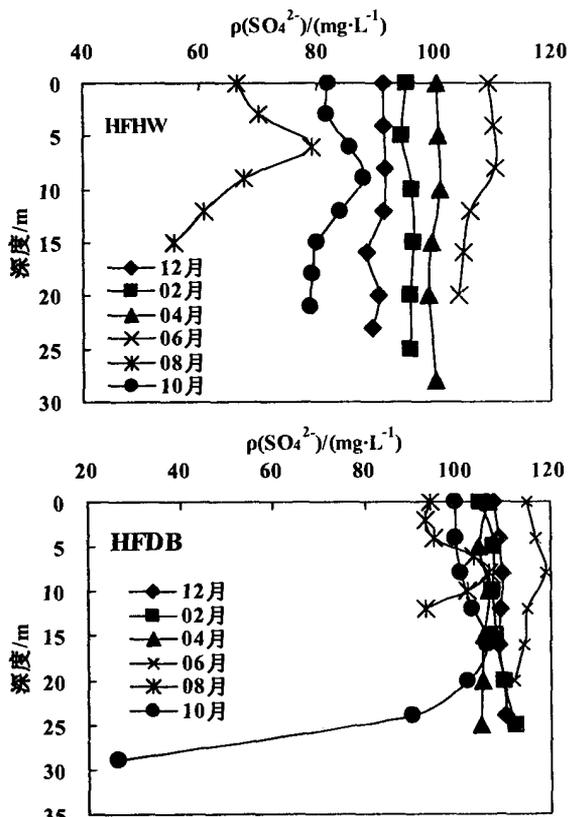


图3 红枫湖后五剖HFHW)和大坝(HFDB)剖面的 SO_4^{2-} 分布

Fig. 3 The profile variations of SO_4^{2-} at HFHW and HFDB in Hongfeng Lake

因此可以推断,在秋季湖水分层结束,颗粒物逐渐下沉储存于表层沉积物中;冬季由于硫酸盐厌氧菌的作用被抑制,表层沉积物再次分解释放出的溶解态锌得以从孔隙水向上覆水体释放,这个过程影响着湖泊中溶解态锌的季节变化,也是颗粒态锌向溶解态锌转化的主要方式。

2.4 水粒相互作用过程对锌的季节性影响

湖泊的水粒相互作用过程包括吸附-解析、沉淀-溶解、絮凝-反絮凝,微生物如藻类等对重金属的吸收与吸附等过程,是一个复杂的微观地球化学过程, pH、盐度、水合铁锰氧化物、TOC、浮游生物(藻类)、金属元素的吸附能力等诸多因素都可以影响湖泊的水粒相互作用过程^[31-33]。因此本研究试图从不同形态的提取来揭示水粒相互作用过程对锌的影响。

从图3可以看出,无论是后五还是大坝剖面, AEC结合态锌都是颗粒态锌的主要赋存形式,全年均在2月达到最高值,大坝剖面这种趋势更为明显。一般来讲,控制AEC结合态最主要的因素是pH,高的pH条件下更有利于AEC结合态的存在^[33]。虽然红枫湖夏季pH值(9.5~7.5)略高于冬季(pH为8.3~7.5),但由于其变化范围较小且都呈弱碱性,不足以引起AEC结合态锌非常明显的变化。而导致这种变化趋势的主要原因可能是由于冬季有机结合态和残渣态(流域输入的颗粒物减少)锌同时减少,而导致结合态锌相对增大。

在红枫湖这样一个富营养化较为严重的淡水湖泊中,浮游生物主要是藻类等有机质可能是影响不同形态锌变化的又一因素。从图中4中不难发现,后五和大坝剖面中,有机结合态锌在冬季(12月和2月)达到最低值,且从表层到底层变化不大;在春夏季节(4月和8月),有机结合态锌均较高,且呈现出上层较高下层较低的规律,而此时溶解态锌(表2和图2)也是全年的最低值;在秋季(10月),有机结合态锌虽然较高,但较高值出现在湖泊的中层。从图5可发现,红枫湖有机结合态锌与叶绿素全年变化趋势一致,都在冬季(12月和次年2月)出现最低值,而在春夏季(4月和8月)出现最大值,相关系数 $R=0.89$,呈显著正相关;而从图2可以看到,溶解态锌的最低值出现在春夏(4月和8月),而最大值出现在冬季(2月),与有机结合态锌的相关系数 $R=-0.72$,呈显著负相关。在春夏两季,由于藻类的大量爆发与繁殖,对溶解态锌的需求增多^[34,35],导致湖泊中溶解态锌含量降低,颗粒物中有机结合态锌升高;此时湖泊处于分层状态,藻类等浮游植物集中在湖泊的上层,因而出现了上层有机结合态锌略高于下层。秋季处于湖泊分层结束逐渐混匀的过程,春秋季繁殖的藻类从上层逐渐移动到中层,因此中层有机结合态锌较高;而冬季由于藻类含量极低,此时有机结合态锌也最低。这些现象说明红枫湖有机结合态锌的变化主要受到藻类的控制,在藻类爆发季节,溶解态锌通过生物吸收吸附的过程向颗粒态锌转化。同时也说明锌也对藻类的繁殖,湖泊的富营养化起着一定的促进作用。

3 结论

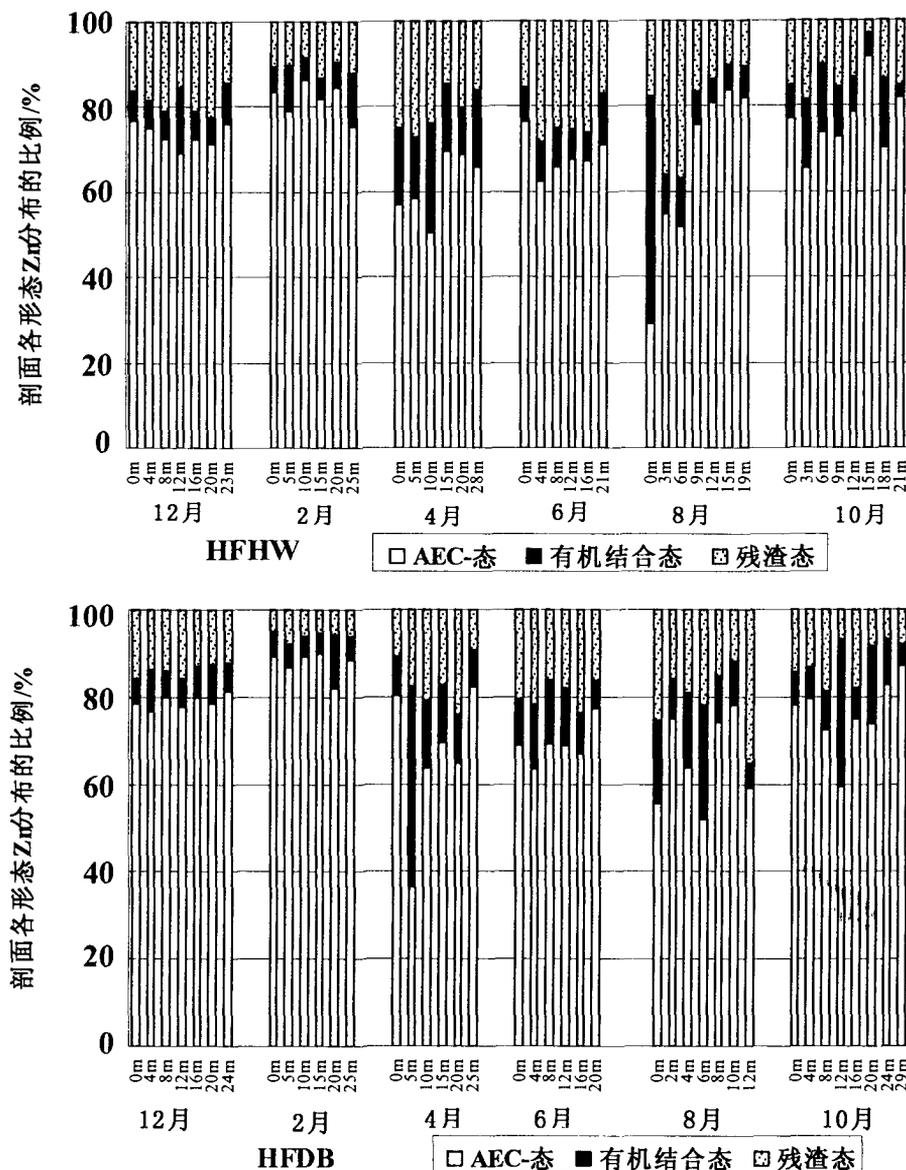


图4 红枫湖后五 (HFDB)和大堤 (HFHW)剖面各形态Zn分布比例图, 每个月份不同的数据点代表不同的深度

Fig. 4 Proportion of different speciation Zn in SPM at HFHW and HFDB in Hongfeng Lake; As to each sampling month, the different data columns represent the different depth, respectively

本文通过对溶解态锌、颗粒态锌和不同形态锌的研究,探讨了生物地球化学过程中锌的季节性变化规律,并探讨了其控制因素得出以下结论:

(1) 红枫湖水体中锌的主要存在形态是溶解

态,悬浮态锌的主要形态为AEC结合态,总的来说锌的污染较轻;

(2) 南湖总锌含量全年高于北湖,主要是羊昌

河全年较大的输入影响造成的;

(3) 溶解态锌含量冬季高于夏季,主要是因为夏季生物吸收与吸附、以及冬季沉积物孔隙水向上覆水体的释放;

(4) 有机结合态锌在冬季较低,而在生物爆发期较高,说明藻类的生长繁殖是影响有机结合态锌季节性变化的主要因素。

参考文献:

[1] 王宝利. 高原湖泊微藻和微量金属元素的相互作用过程及试验模拟研究[D]. 贵阳, 中国科学院地球化学研究所, 2005.
Wang Baoli. The Interaction between microalgae and trace metals in plateau Lakes and the simulating experiment[D]. Guiyang, Institute of Geochemistry, Chinese academy of Science, 2005.

[2] 吕迎春. 贵州省喀斯特地区水库中 CO₂、CH₄、N₂O 的产生与释放研究-以红枫湖、百花湖为例[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007.
Lu Yingchun. Production and release of CO₂, CH₄, N₂O from the two karstic reservoirs, Hongfeng and Baihua Lakes in Guizhou province, China[D]. Guiyang, Institute of Geochemistry, Chinese academy of Science, 2007.

[3] HUTCHINSON G E. A treatise on limnology[A]. In: Vol 2, Introduction to Lake biology and limnoplankton[C]. New York, John Wiley & Sons, 1967, 1115.

[4] MATTHYS W. Enzymes of heavy-metal-resistant and non-resistant populations of silene cucubalus and their interaction with some heavy metals in vitro and in vivo[J]. Physiologia Plantarum, 1975, 33(2): 161-165.

[5] 刘晓海, 段刚, 高云涛, 等. Zn²⁺对滇池藻类生长的影响[J]. 环境科学与技术, 2006, 29: 47-48.
Liu Xiaohai, Duan Gang, Gao Yuntao, et al., The effect of algae growth by Zn²⁺[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29: 47-48.

[6] FRAUSTO DA SLIVA J J R, WILLIAMS R J P. The Biological Chemistry of Elements, The Inorganic Chemistry of Life[M]. Clarendon Press, Oxford, 1991, 206.

[7] LIPPARD S J, BERG J M. Principles of Bioinorganic Chemistry[M]. University Science Books, Mill Valley, 1994, 411.

[8] NIMER N A, DONG L F, GUAN Q, et al. Calcification rate, dissolved inorganic carbon utilization and carbonic anhydrase activity in *Emiliania huxleyi*[J]. Bulletin de l'Institut océanographique Monaco, 1995, 14(2): 43-49.

[9] 袁惠民, 陈文生. 红枫湖沉积物中主要重金属潜在生态危害性评价[J]. 贵州环保科技, 1997, 3(3): 39-43.
Yuan Huimin, Chen Wensheng. The heavy metal and their potential ecological risk assessment in sediment of Hongfeng Lake[J]. Guizhou Environmental Protection Science and Technology, 1997, 3, 39-43.

[10] 汪福顺. 季节性缺氧湖泊微量金属元素的界面地球化学行为[D]. 贵阳, 中国科学院地球化学研究所, 2003.
Wang Fushun. The geochemistry behavior of trace metals near water-sediments interface in seasonally anoxic Lakes[D]. Guiyang, Institute of Geochemistry, Chinese academy of Science, 2003.

[11] 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 夏季红枫湖地区农田土壤-大气界面汞交换通量的初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23: 19-23.
Wang Shaofeng, Feng Xinbing, Qiu Guangle, et al., Study of mercury exchange rate between air and soil surface in summer season at the Hongfeng reservoir region, Guizhou, China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2004, 23: 19-23.

[12] ÖDMAN F, RUTH T, PONTER C. Validation of a field filtration technique for characterization of suspended particulate matter from freshwater. Part I. Major elements[J]. Applied Geochemistry, 1999, 14(3): 301-317.

[13] TURNER A, MILLWARD G E. Suspended particles: Their Role in Estuarine Biogeochemical Cycles[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2002, 55: 857-883.

[14] BRULANDB K W. Trace element in seawater. In Chemical Oceanography, vol. 8 (Riley J P, Chester R. eds) [M]. Academic Press, London, 1983, 157-220.

[15] CHESTER R. Trace elements in oceans. Marine Geochemistry[M]. Unwin Hyman, London, 1990, 346-421.

[16] NGUYEN H L, LEERMAKERS M, OSÁNO J, et al. Heavy metals in lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota[J]. Science of the Total Environment, 2005, 340: 213-230.

[17] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51: 844-851.

[18] 朱兆洲, 刘丛强, 王中良, 等. 巢湖悬浮物中稀土元素(REE)的物源精确示踪作用[J]. 湖泊科学, 2006, 18(3): 267-272.
Zhu Zhaozhou, Liu Congqiang, Wang Zhongliang, et al. Rare earth element for tracing the source of suspended particulate matter of Lake Chaohu[J]. Journal of Lake Sciences, 2006, 18: 267-272.

[19] 洪松, 陈静生, 程兵岐. 黄河水悬浮物和沉积物重金属质量基准研究[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(12): 61-65.
Hong Song, Chen Jingsheng, Cheng Bingqi. Research on Suspended Matter and Sediment Quality Criteria for Metals in Yellow River Using "Equilibrium Partitioning-biological Effect" Approach[J]. Journal of Wuhan university of technology, 2006, 28(12): 61-65.

[20] 吴雨华, 王晓丽, 董德明, 等. 南湖水体多相介质中重金属元素的分布特征[J]. 吉林大学学报: 理学版, 2006, 44(1): 130-136.
Wu Yuhua, Wang Xiaoli, Dong Deming, et al.. Distribution of Heavy Metals in Multi-phase Media in the Nanhu Lake[J]. Journal of Jilin university (Science edition). 2006, 44(1): 130-136.

[21] GAVRILL A M, ANGELIDIS M O. Metal and organic carbon distribution in water column of a shallow enclosed Bay at the Aegean Sea Archipelago: Kalloni Bay, island of Lesbos, Greece[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2005, 64: 200-210.

[22] GB CJ3020-93, 生活饮用水水源水质标准[S].
GB CJ3020-93, Water quality standard for drinking water sources[S].

[23] HAKANSON L. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control. A Sedimentological Approach[J]. Water Research, 1980, 14:

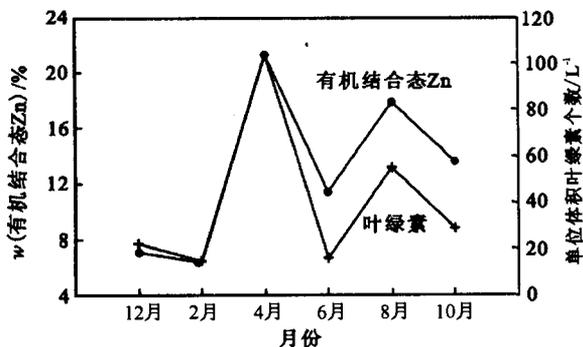


图 5 红枫湖上层有机结合态锌与生物量的变化 (叶绿素数据来自^[11])
Fig. 5 Seasonal variations in biomass and Zn bound to organic matter in the upper layer of Hongfeng Lake (The date of biomass cited from^[11])

- 975-1001.
- [24] 张维. 红枫湖、百花湖环境特征及富营养化[M]. 贵阳, 贵州科技出版社, 1999, 20-58.
Zhang Wei. The characteristics of environment and eutrophication in Hongfeng and Beihua lake[M]. Guiyang: Gui Zhou Science and Technology Press, 1999, 20-58.
- [25] GIBBS R J, TSHUDY D M, KONWAR L, et al. Coagulation and transport of sediments in the Gironde Estuary[J]. *Sedimentology*, 1989, 36: 987-999.
- [26] 马英军, 万国江. 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[J]. *环境科学*, 1999, 20(2): 8-11.
Ma Yingjun, Wan Guojiang. Study on trace metal diffusion at sediment-water interface and its effects on overlying Lake water quality[J]. *Environmental Science*, 1999, 20(2): 8-11.
- [27] LI Y H, GREGORY S. Diffusion of ions in a water and in deep sea sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38(5): 703-711.
- [28] 汪福顺, 刘丛强, 梁小兵, 等. 阿哈湖沉积物-水界面硫酸盐还原作用的微生物及其同位素研究[J]. *第四纪研究*, 2003, 23(5): 582.
Wang Fushun, Liu Congqiang, Liang Xiaobing, et al. The microbiological and isotopic characteristics of sulfate reduction near water-sediment interface, Aha Lake[J]. *Quaternary Sciences*, 2003, 23(5): 582.
- [29] 汪福顺, 刘丛强, 梁小兵. 湖泊沉积物-水界面铁的微生物地球化学循环及其与微量金属元素的关系[J]. *地质地球化学*, 2003, 31(3): 63-69.
Wang Fushun, Liu Congqiang, Liang Xiaobing. Biogeochemical cycling of iron at lake water-sediment interface and its influence on trace metals[J]. *Geology-Geochemistry*. 2003, 31(3): 63-69.
- [30] ÖZTÜRK M. Trends of trace metal (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) distributions at the oxic-anoxic interface and sulfidic water of the Drammensfjord[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 48: 329-342.
- [31] TANG D, WARMKEN K W, SANTSCI P H. Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 78: 29-45.
- [32] HÖLEMANN J A, SCHIRMACHER M, PRANGE A. Seasonal variability of trace metals in the Lena River and the southeastern Laptev Sea: Impact of the spring freshet[J]. *Global and Planetary Change*, 2005, 48: 112-125.
- [33] BIBBY R L, WEBSTER-BROWN J G. Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand)[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21: 1135-1151.
- [34] YU R Q, WANG W X. Biokinetics of cadmium, selenium, and zinc in freshwater alga *Scenedesmus obliquus* under different phosphorus and nitrogen conditions and metal transfer to *Daphnia magna*[J]. *Environment Pollution*, 2004, 129: 443-456.
- [35] AHLUWALIA S S, GOYAL D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98: 2243-2257.

Speciation and seasonal variations of zinc in biogeochemical processes in Hongfeng Lake

Liang Lili^{1,2}, Liu Congqiang¹, Wang Zhongliang¹, Song Liuting^{1,2}

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

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Main speciation of Zn and its seasonal variations during biogeochemical processes in Hongfeng Lake, located in Guiyang city, were studied, by determination of Zn concentrations in dissolved and particulate phases, and Zn speciation in suspended particulate matter (SPM) in different seasons. The results show that the concentration of total Zn ranged from 0.72 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to 13.04 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, suggested a slight pollution. In general, the south part of the Lake, influenced by discharge of Yangchang River, had higher dissolved and particulate Zn than the north one. By comparison, dissolved species was the major Zn carrier (70% on average of the total concentrations), and the adsorbed, exchangeable and carbonate-bound Zn was the major form in SPM (72% on average of the particulate concentrations) in all seasons. Dissolved Zn concentration in summer was lower than that in winter, which were ascribed to adsorption and absorption by algae in summer and diffusion from pore water in winter, respectively. Moreover, variations in speciation of Zn bound to organic matter in SPM was mainly affected by algae reproduction.

Key words: dissolved Zn; particulate Zn; seasonal variation; Hongfeng Lake