

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2013.03.017

水库沉积物中铁、锰季节性释放的实验研究

张超莹¹, 郑西来^{1,2}, 陈 蕾¹, 陈 然¹, 魏 杨¹

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100;
2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要:分析青岛市王圈水库水质和沉积物长期监测资料,研究环境因子(DO、pH 值、温度等)对水库沉积物铁、锰释放的影响。结果表明:厌氧、中酸性条件有利于铁、锰的释放,而好氧($\rho(\text{DO}) > 6.5 \text{ mg/L}$)和碱性条件($\text{pH} = 9.2$)会抑制铁、锰的释放;温度对铁、锰的释放有很明显的影响,升高温度有利于铁、锰的释放。
关键词:水库沉积物;铁;锰;季节性释放;环境因子
中图分类号:X524 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2013)03-0079-04

Experimental study of seasonal release of manganese and iron from reservoir sediments

ZHANG Chaoying¹, ZHENG Xilai^{1,2}, CHEN Lei¹, CHEN Ran¹, WEI Yang¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;
2. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Based on long-term monitoring data of water quality and sediments in the Wangquan Reservoir in Qingdao City, the influence of environmental factors (such as dissolved oxygen, the pH value, and the water temperature) on the release of manganese and iron was investigated. The results show that anaerobic, neutral and acid conditions can promote the release of manganese and iron from sediments, while the release is inhibited under aerobic ($\rho(\text{DO}) > 6.5 \text{ mg/L}$) and alkaline ($\text{pH} = 9.2$) conditions. Moreover, the effect of water temperature on manganese and iron release is obvious, and higher temperature can promote the release of manganese and iron.
Key words: reservoir sediment; iron; manganese; seasonal release; environmental factor

金属铁、锰是人体正常代谢必需的微量元素,但过量的铁、锰会对人体产生不利的影响,其动物毒性试验表现为情绪不稳定、神经衰弱、功能性障碍,甚至出现呼吸困难和心跳停止,还有致癌性。GB3838—2002《地表水环境质量标准》中规定,集中式生活饮用水地表水水源地中铁质量浓度应小于 0.3 mg/L ,锰质量浓度应小于 0.1 mg/L 。过量的锰会降低产品的光泽和鲜艳性,影响食品的色、香、味,对纺织、造纸、印染和食品等工业带来极大危害。因

此,研究水库沉积物中铁、锰的释放规律,对于水库中铁、锰污染控制与治理具有重要的意义。
铁、锰是地表水环境中的氧化还原敏感性元素,水体沉积物中的铁、锰又以多种形态存在,主要包括可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机物及硫化物结合态、残渣态,前 4 种结合态统称为可提取态^[1]。在特定的环境条件下,沉积物中可提取态赋存的铁、锰元素可发生形态的转化,极易从沉积物中释放到上覆水体,从而影响上覆水体的化学

基金项目:国家自然科学基金(41172209);青岛市水利科技专项(2010)
作者简介:张超莹(1988—),女,硕士研究生,研究方向为地表水资源保护与水污染防治。Zcy-yy@163.com
通信作者:郑西来,教授。E-mail:zhxilai@ouc.edu.cn

组成,对地表水环境具有潜在危害。近年来,国内外越来越多的大中型湖泊水库出现铁、锰超标的现象。陈振楼等^[2-4]对阿哈水库铁、锰释放的现场监测发现,铁、锰分布随季节和水温分层而变化,且呈明显的垂直分布规律;Lee 发现美国的 Carvins 湾水库夏季底层水体可溶性锰浓度不断增加,而安装连续充氧系统能有效阻止锰释放到上覆水体中^[5-6]。马英军等^[7-9]通过对高原湖泊沉积物、孔隙水、界面水的研究,提出铁、锰的循环迁移受到氧化还原边界层和沉积物-水界面的双重控制,认为孔隙水中铁、锰通过表面扩散层向上覆水体扩散迁移,并非直接进入上覆水。最近几年,一些学者通过室内模拟研究沉积物中铁、锰的释放规律,并分析了 DO 浓度、pH 值等因素对铁、锰释放的影响^[10-13],但由于实验装置的限制,并不能很好地模拟沉积物-水界面处铁、锰的释放,取水和补水过程会形成浓度差,对实验结果也有一定的影响,且没有很好地控制单一反应条件。

自 2006 年开始,青岛市王圈水库水体锰含量在夏季明显超标,主要发生在 7—8 月份。笔者在现场调查、监测的基础上,分析水库沉积物的理化性质,利用批量试验系统研究不同因素影响下沉积物中铁、锰的释放规律,更加直接地模拟沉积物-水界面处的铁、锰交换行为,且反应容器相对较小,取样和测定与实际情况的误差较小,可为水库铁、锰污染控制和水质改善提供更可靠的科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土样

2012 年 3 月 8 日,利用自制挖式采样器采集青岛市王圈水库底泥表层沉积物。从沉积物中去除石块、树枝等杂物后,装入聚乙烯封口袋,并迅速运回实验室。在自然条件下将新鲜泥样风干、筛分,取一份进行理化性质测定,剩下的风干土装瓶备用。供试底泥的主要理化性质为:TP 质量比为 1 052.416 mg/kg,铁质量比为 23 958.861 mg/kg,锰质量比为 1 483.362 mg/kg,含水率、烧失量分别为 69.395%、6.927%。

1.2 实验方法

- a. 称取 20 g 混合均匀的风干底泥样品,置于 250 mL 锥形瓶中,缓慢加入 200 mL 蒸馏水,每组设 2 个平行样品。
- b. 用黑色塑料袋包裹锥形瓶,以消除日光影响,用橡胶塞封闭瓶口。
- c. DO 控制。好氧状态:将充气管置于上层水,开动充气泵充入空气,使上层水始终处于好氧状态($\rho(\text{DO}) > 6.5 \text{ mg/L}$);缺氧状态:不定期开动充气泵

向上层水充入空气,使上层水 $\rho(\text{DO})$ 控制在 $2 \sim 4 \text{ mg/L}$ 之间;厌氧状态:在相同装置中以高纯氮气作为充入气体,充气 30 min 后用橡胶塞密封,全过程控制 $\rho(\text{DO}) < 1 \text{ mg/L}$ 。

d. pH 调节。王圈水库的 pH 呈偏碱性,年均值为 8 左右。为模拟上层水体 pH 的极端影响,用 NaOH 和 HCl 全过程控制上覆水 pH 值分别为 $6.8 \pm 0.1, 8.0 \pm 0.1, 9.2 \pm 0.1$ 。

e. 温度调节。将模拟装置放入恒温水浴锅或冰箱内,控制实验样品的温度为 25°C 和 4°C 。

f. 培养实验共进行 8 d,按一定时间间隔取样分析。水样采集后,立即用 $0.45 \mu\text{m}$ 混合膜过滤置于聚乙烯塑料瓶中,加入浓硝酸酸化,待测。

g. 用哈希多参数水质分析仪测定初始和培养结束时上覆水的 DO 浓度、pH 值和氧化还原电位;分别采用邻菲罗啉分光光度法和高碘酸盐氧化光度法测定溶解性铁和溶解性锰,具体方法参照 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》。

2 实验结果与讨论

2.1 DO 浓度对底泥中铁、锰释放的影响

在水温为 25°C , pH 为 8.0 的条件下,进行好氧($\rho(\text{DO}) > 6.5 \text{ mg/L}$)、缺氧($\rho(\text{DO}) = 2 \sim 4 \text{ mg/L}$)、厌氧($\rho(\text{DO}) < 1 \text{ mg/L}$)条件实验,结果见图 1。

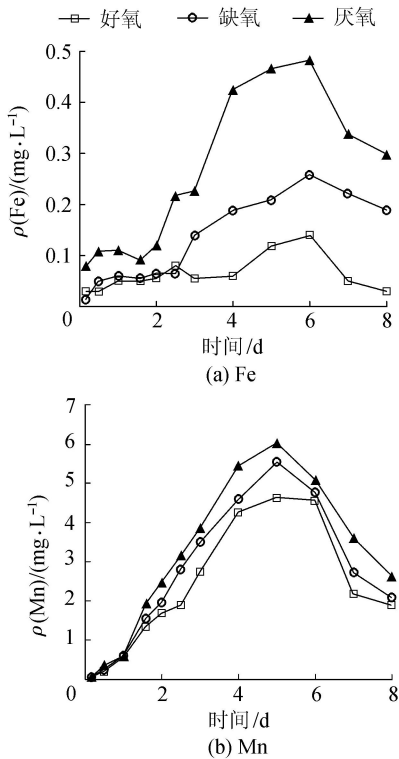


图 1 不同 DO 质量浓度下上覆水中铁、锰质量浓度随时间变化曲线

由图 1 可知,在释放前期,随着时间的增加,水

体中铁、锰的质量浓度逐渐升高,但铁与锰的质量浓度变化规律有所不同。锰的质量浓度在初期就迅速上升,第5天时到达最大值(6.01 mg/L,超标约60.0倍),而铁在释放初期质量浓度上升速率小于锰,第6天铁质量浓度达到最大值(0.48 mg/L,超标1.6倍)。由于沉积物中 DO 、 MnO_x 、 Fe_2O_3 等依次充当有机质降解过程中的氧化剂,锰的氧化电位比铁高,因而锰氧化物比铁氧化物优先充当有机质分解的氧化剂而还原进入水体,这是锰较早开始释放且浓度优先高于铁达到峰值的原因。另外,由于沉积物中锰的有效结合态含量较多,释放初期,水体中大量的可溶性锰是通过解吸作用而不是氧化还原作用进入上覆水的,使得其释放速率较快。

虽然底泥中的铁和锰向上覆水体的释放强度均为厌氧>缺氧>好氧,且每种状态的变化趋势大致相同,都是先上升后下降,但 DO 对铁释放的抑制作用要明显比对锰的影响大。当释放进行到一定程度时,由于释放于水相中的金属离子会与其他溶出物发生络合、吸附凝聚、共沉淀等变化,从而使水溶态金属离子浓度又开始降低。此外,氧气的存在会导致水体中 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 被氧化,但由于 Fe^{2+} 迅速被氧化形成难溶性的铁氧化物,而 Mn^{2+} 的氧化速率较为缓慢,因此缺氧和好氧状态下,铁的释放量明显比厌氧状态下少很多,而通过解吸进入上覆水的锰含量却减少得不多。另一方面,采样点底泥有机物含量较多,好氧情况下有机物的矿化作用也比较显著,因此底泥和上覆水仍为中度还原条件(好氧时,氧化还原电位在 100 ~ 150 mV 之间),这也是锰释放量较多的原因之一。

2.2 pH 值对底泥铁、锰释放的影响

在厌氧、25℃ 条件下,进行了 pH 值分别为 6.8、8.0、9.2 的对比释放实验,结果如图 2 所示。

由图 2 可见,3 种 pH 值条件下,沉积物中铁、锰的释放存在显著差异。在偏中性条件下 ($\text{pH} = 6.8$),水体中可溶性锰的质量浓度从 0.19 mg/L 增加到 7.22 mg/L,超标了 72.2 倍;而可溶性铁的质量浓度从 0.12 mg/L 增加到 2.20 mg/L,超标了 7.3 倍。上覆水中铁、锰的质量浓度均随 pH 的升高而降低,铁对 pH 的敏感性更高。在相同 pH 下,锰的释放能力大于铁的,是由于在沉积物中以金属可交换态、碳酸盐结合态等易释放形态存在的锰的量大于铁的量,而铁的有机物结合态和残渣态含量相对较多。另外,锰的氧化还原电位高于铁的,锰优先被还原释放。

锰在自然界主要以 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式存在,在还原条件下, MnO_2 能被还原成可溶性的 Mn^{2+} 而

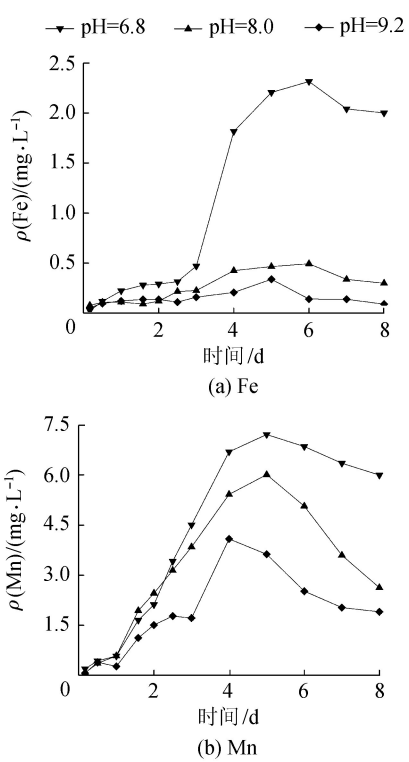


图 2 不同 pH 值下上覆水中铁、锰质量浓度随时间变化曲线

释放到水中,因此 pH 值为 8 的弱碱性条件下水体中锰浓度也会较高。pH 值为 9.2 时的厌氧状态锰释放量较少,锰浓度只增加了 9.4 倍,原因是水体中 OH^- 和 PO_4^{3-} 的浓度均较高,使得厌氧还原产生的 Mn^{2+} 转而生成为难溶于水的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$,因而上覆水中锰浓度较低。

铁的还原溶解在前 3 天缓慢进行,第 3 天后开始急剧增加,因为释放出的 Fe^{2+} 需要一段时间向水体迁移释放。pH=8 时 Fe^{2+} 浓度增加很缓慢,这是因为发生了 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀反应,迟滞了 Fe^{2+} 浓度的增加,同时也说明,该 pH 值具备了 Fe^{2+} 释放的条件。相比之下,在弱碱性条件下 ($\text{pH} = 9.2$) 铁的释放受到明显抑制,铁浓度仅增加了 4.6 倍,沉积物中释放出来的 Fe^{2+} 生成了难溶于水的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,难以向上覆水体扩散,因而上覆水中铁浓度较低。

2.3 温度对底泥铁、锰释放的影响

控制其他条件不变 ($\text{pH} = 8.0$ 、厌氧),将样品分别置于恒温水浴锅和冰箱中在 25℃ 和 4℃ 下培养 8 d,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,在 4℃ 条件下,铁的最大释放质量浓度为 0.13 mg/L,锰的最大释放质量浓度为 0.10 mg/L,均未超标。而在 25℃ 下,两者的最大释放质量浓度分别为 0.49 mg/L 和 6.01 mg/L,是 4℃ 下的 3.8 倍和 60.0 倍,说明温度对该水库沉积物中铁、锰的释放有显著的影响。

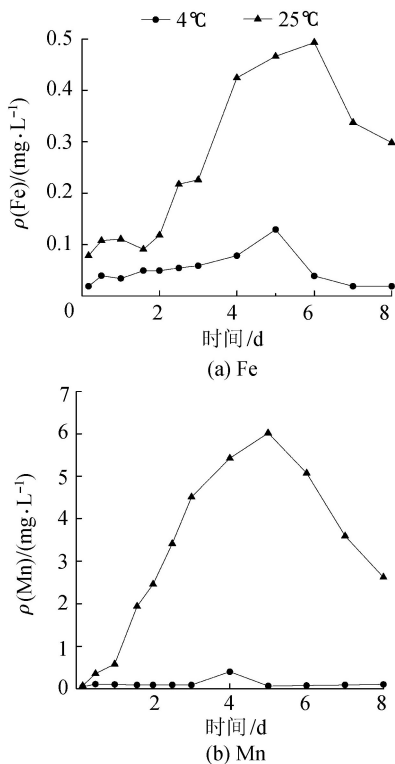


图3 不同温度下上覆水中铁、锰质量浓度随时间变化曲线

一方面,温度升高时,微生物的活性增强,造成底泥中有机质的分解和铁、锰氧化物的还原速率增大;另一方面,温度升高也能够加速化学反应的速率和可溶性铁、锰向水相迁移的速率,因而促进沉积物中的铁、锰向上覆水体释放,这也显示出在不同的季节,水库沉积物中的铁、锰释放强度可能会有所不同。

3 结 论

a. 在厌氧条件下铁、锰迅速释放,而好氧条件下铁的释放受到明显抑制。另外,由于铁比锰氧化还原电位低,铁开始释放和达到释放最大值的时间都比锰要晚。

b. 中酸性环境 ($\text{pH} = 6.8$) 能够促进水库底泥中铁、锰的释放,使上覆水中可溶性铁和锰最大质量浓度分别达到 2.20 mg/L 和 7.22 mg/L ,分别超过国家标准 7.3 倍和 72.2 倍;碱性环境 ($\text{pH} = 9.2$) 能够在一定程度上抑制铁、锰的释放,上覆水中可溶性铁和锰的质量浓度超标 4.6 倍和 9.4 倍。

c. 25°C 时上覆水中可溶性铁和锰的质量浓度分别是 4°C 时的 3.8 倍和 60.0 倍,铁、锰向上覆水体释放速度随着温度升高而增加,所以王圈水库夏季(7—8 月份)铁、锰超标非常严重。

d. 相比之下, pH 和温度对铁、锰向上覆水体释放的影响较大,而且高 DO 、 pH 对铁释放的影响程度比锰大,温度对锰释放的影响更为显著。

参考文献:

- [1] 刘恩峰,沈吉,杨丽原,等.南四湖及主要入湖河流表层沉积物重金属形态组成及污染研究[J].环境科学,2007,28(6):1377-1382. (LIU Enfeng, SHEN Ji, YANG Liyuan, et al. Chemical fractionation and pollution characteristics of heavy metals in the sediment of Nansihu lake and its main inflow rivers [J]. Environmental Science, 2007, 28(6): 1377-1382. (in Chinese))
- [2] 陈振楼,普勇,黄荣贵,等.阿哈湖沉积物-水界面 Fe、Mn 的季节性释放特征[J].科学通报,1996,41(7):629-632. (CHEN Zhenlou, PU Yong, HUANG Ronggui, et al. Seasonal release characteristics of Iron and Manganese at the sediment-water interface from Aha Lake sediments [J]. Chinese Science Bulletin, 1996, 41(7): 629-632. (in Chinese))
- [3] 徐毓荣,徐钟际,徐玮.阿哈水库沉积物中 Fe、Mn 的二次污染研究[J].贵州环保科技,1998,1(4):6-11. (XU Yurong, XU Zhongji, XU Wei. Study on secondary pollution of Fe and Mn in Aha Reservoir sediments [J]. Environmental Protection Science and Technology of Guizhou, 1998, 1(4): 6-11. (in Chinese))
- [4] 徐毓荣,徐钟际,向申,等.季节性缺氧水库铁、锰垂直分布规律及优化分层取水研究[J].环境科学学报,1999,19(2):147-152. (XU Yurong, XU Zhongji, XIANG Shen, et al. Vertical distribution of Fe and Mn and optimal pumping depth in a seasonal oxygen shortage reservoir [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1999, 19(2): 147-152. (in Chinese))
- [5] GANTZER P A, BRYANT L D, LITTLE J C. Controlling soluble iron and manganese in a water-supply reservoir using hypolimnetic oxygenation[J]. Water Res, 2009, 43: 1285-1294.
- [6] BRYANT L D, HSU-KIM H, GANTZER P A, et al. Solving the problem at the source: controlling Mn release at the sediment-water interface via hypolimnetic oxygenation[J]. Water Res, 2011, 45: 6381-6392.
- [7] 马英军,万国江,刘丛强,等.泸沽湖氧化还原边界层的季节性迁移及其对水质的影响[J].环境科学学报,2000,20(1):27-32. (MA Yingjun, WANG Guojiang, LIU Congqiang, et al. Seasonal migration of redox boundary and its effects on water quality in Lake Lugu, Yunnan Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, 20(1): 27-32. (in Chinese))
- [8] 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):7-11. (MA Yingjun, WANG Guojiang. Study on trace heavy metal diffusion at sediment-water interface and its effects on overlying lake water quality [J]. Environmental Science, 1999, 20(2): 7-11. (in Chinese))

(下转第 86 页)

- Recommendation of piloting ecological compensation mechanism in Lake diversion project [J]. Hangzhou Sci & Tech,2004(2):12-15. (in Chinese))
- [4] 刘玉龙,许凤冉,张春玲,等. 流域生态补偿标准计算模型研究[J]. 中国水利,2006(22):35-38. (LIU Yulong, XU fengran,ZHANG Chunling,et al. Model for river basin ecological compensation [J]. China Water Resources, 2006(22):35-38. (in Chinese))
- [5] 薄玉洁,葛颜祥,李彩红. 水源地生态保护中发展权损失补偿研究[J]. 水利经济,2011,29(3):38-52. (BAO Yujie,GE Yanxiang,LI Caihong. Ecological compensation of development right of water source areas [J]. Journal of Economics of Water Resources,2011,29(3):38-52. (in Chinese))
- [6] 郑海霞,张陆彪. 流域生态服务补偿定量标准研究[J]. 环境保护,2006(1):42-46. (ZHENG Haixia,ZHANG Lubiao. Research on the standardization of compensation for the service of eco system in river valley [J]. Environmental Protection,2006(1):42-46. (in Chinese))
- [7] 徐大伟,郑海霞,刘民权. 基于跨区域水质水量指标的流域生态补偿量测算方法研究[J]. 中国人口·资源与环境,2008,18(4):189-194. (XU Dawei,ZHENG Haixia,LIU Minquan. Measuring method of river basin ecological compensation based on river water quality and Its water quantity about across administration area [J]. China Population Resources and Environment,2008,18(4):189-194. (in Chinese))
- [8] 徐琳瑜,杨志峰,帅磊,等. 基于生态服务功能价值的水库工程生态补偿研究[J]. 中国人口·资源与环境,2006,16(4):125-128. (XU linyu,YANG Zhifeng,SHUAI Lei,et al. Eco-compensation of reservoir project based on ecosystem service function value [J]. China Population Resources and Environment,2006,16(4):125-128. (in Chinese))
- [9] 中国城镇供水排水协会. 中国城镇污水处理厂文件汇编[G]. 北京:中国城镇供水排水协会,2006.
- [10] 中国生态补偿机制与政策研究课题组. 中国生态补偿机制与政策研究[M]. 北京:科学出版社,2007.
- [11] 吴泽宁. 基于生态经济的区域水质水量统一优化配置研究[D]. 南京:河海大学,2004.
- (收稿日期:2012-11-06 编辑:高渭文)

(上接第 82 页)

- [9] 罗莎莎,万国江. 云贵高原湖泊沉积物-水界面铁、锰、硫体系的研究进展[J]. 地质地球化学,1999,27(3):47-52. (LUO Shasha,WANG Guojiang. New progress in the study of Fe,Mn and S systems at the sediment-water interface of lakes on Yunnan-Guizhou Plateau [J]. Geology-Geochemistry, 1999, 27 (3): 47-52. (in Chinese))
- [10] 丛海兵,黄廷林,李创宇,等. 于桥水库沉积物内源污染特性研究[J]. 水资源保护,2006,22(4):20-23,61. (CONG Haibing,HUANG Tinglin,LI Chuangyu,et al. Study on internal pollution of sediments in Yuqiao Reservoir[J]. Water Resources Protection,2006,22(4):20-23,61. (in Chinese))
- [11] BEUTEL M W,LEONARD T M ,DENT S R. Effects of aerobic and anaerobic conditions on P,N,Fe,Mn,and Hg accumulation in waters overlaying profundal sediments of an oligo-mesotrophic lake[J]. Water Res,2008,42:1953-1962.
- [12] 张晓晶. 乌梁素海沉积物污染特征及营养盐释放规律试验研究[D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学,2010.
- [13] 于海涛,潘伟斌,侯晓辉. 供水水库沉积物中铁锰的释放规律研究[J]. 工业安全与环保,2012,38(4):72-75. (YU Haitao,PAN Weibin,HOU Xiaohui. Study on release of Iron and Manganese from sediments in a water-supply reservoir [J]. Industrial Safety and Environmental Protection,2012,38(4):72-75. (in Chinese))
- (收稿日期:2012-12-04 编辑:徐 娟)
-

· 简讯 ·

天津市规划 3 年内消除黑臭 提升水环境

据悉,从 2013 年起 3 年内,天津市实施多项措施保护水环境,使全市集中式饮用水水源地水质达标,城市人口密集区水体基本消除黑臭现象,主要河流水质达到功能区标准。加快污水再生利用设施及配套管网建设,污水再生利用率不低于 30%。

从 2013 年起,天津市深化水污染物减排,保障饮用水安全。实施于桥水库周边及上游污染综合整治工程,启动蓟县南部新城建设,削减水库周边污染负荷。开展引滦水源保护跨省生态补偿,对引黄沿线的子牙河、南运河、马厂减河、洪泥河等实施截污、清淤等综合整治工程。加强地表水体综合治理,中心城区景观河道以沟通水系、水体流动为重点,河道联通循环。环外区域推动城市景观水体周边截污纳管设施建设,完善雨污分流系统。蓟运河沿线 4 个区县 16 个乡镇所在地完善污水处理厂及配套管网建设,实现全线点源零直排。对达不到排放标准的企业限期改造治理,确保全市排污单位稳定达标排放。完善城镇及工业园区污水处理基础设施建设,规划新扩建张贵庄等污水处理厂,2015 年城镇污水集中处理率达到 95%。中心城区消灭 16 片排水空白区,改造 5 片雨污水合流区。

(网址: http://www.hwcc.gov.cn/pub2011/hwcc/wwgj/lysl/tj/201305/t20130506_358710.htm)