

红枫湖沉积物中汞的环境地球化学循环

何天容^{1,2}, 冯新斌^{1*}, 郭艳娜¹, 孟博¹, 李仲根¹, 仇广乐¹, LIANG Lian³

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点研究实验室, 贵阳 550002; 2. 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治重点实验室, 贵阳 550003; 3. Cebam Analytical, Inc. 3927 Aurora Ave. N Seattle, WA 98103, USA)

摘要: 基于冷原子荧光测定方法对红枫湖沉积物及孔隙水中总汞、甲基汞浓度的时空分布特征及控制因素进行了分析. 红枫湖沉积物总汞含量为 $(0.392 \pm 0.070) \mu\text{g/g}$, 高于世界其它背景区汞浓度, 也高于处于同一流域的乌江渡水库和东风水库, 表明红枫湖受到了一定程度的汞污染. 2 个采样点总汞无明显的季节变化, 但其剖面分布都有在上层富集的趋势. 沉积物甲基汞浓度在春季最高, 其余季节则没有明显差异, 甲基汞峰值出现在表层 0~8 cm 以内, 与红枫湖沉积物中硫酸盐还原菌活动区域一致. 沉积物甲基汞浓度的季节变化和剖面最大峰值分布, 主要受氧化还原带的季节性迁移所控制. 红枫湖孔隙水中总汞的浓度及在固/液之间的分配系数主要和随季节变化的温度或氧化还原条件有关, 与沉积物固相中总汞浓度和分布相关性不大, 而孔隙水中甲基汞浓度则和沉积物甲基汞浓度存在着极显著的相关性 ($r = 0.70$, $p < 0.001$). 沉积物和孔隙水甲基汞浓度除受到固/液分配系数影响外, 还受到甲基汞产生过程控制.

关键词: 总汞; 甲基汞; 沉积物; 孔隙水; 红枫湖

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1768-07

Geochemical Cycling of Mercury in the Sediment of Hongfeng Reservoir

HE Tian-rong^{1,2}, FENG Xin-bin¹, GUO Yan-na¹, MENG Bo¹, LI Zhong-gen¹, QIU Guang-le¹, LIANG Lian³

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550003, China; 3. Cebam Analytical, Inc. 3927 Aurora Ave. N Seattle, WA 98103, USA)

Abstract: Spatial and temporal distributions of total and methyl mercury and controlling factors were investigated based on cold vapor atomic fluorescence detection. Total mercury levels in the whole sediments are $(0.392 \pm 0.070) \mu\text{g/g}$, without significant variations between different seasons, but generally increase toward the sediment-water interface. Total mercury levels are higher compared to data reported in other uncontaminated reservoirs and Wujiangdu Reservoir. This indicates there are mercury contaminations in Hongfeng Reservoir. Methyl mercury concentrations are highest in spring, without significant variations in other seasons. The peak values of methyl mercury typically appear in the upper 8 cm of the sediment profiles which are also the zones of sulfate-reducing bacteria activities. The seasonal variation and maximum peak value distributions of methyl mercury in sediment are mainly controlled by seasonally migration of oxic/anoxic boundary layer. Total mercury concentrations in the pore water and partition coefficients for THg in solid phase and water phase are mainly controlled by temperature or redox potential. Total mercury concentrations in the pore water have no relationship with total mercury concentrations in solid phase. However, the methyl mercury concentrations in the pore water have a strong relationship with those in solid phase ($r = 0.70$, $p < 0.001$). The methyl mercury concentrations in solid phase and pore water are controlled by solid/water partition coefficient, as well as methyl mercury production.

Key words: total mercury; methyl mercury; sediment; pore water; Hongfeng Reservoir

汞是最受全球关注的环境污染物之一. 在 20 世纪 50~70 年代, 一系列如水俣病等严重的汞污染事件相继发生, 引起了全世界对环境汞污染的关注. 此后 20 世纪 80 年代, 科学家们发现在北美和北欧一些新建的水库里以及一些远离汞污染源的湖泊中, 某些鱼汞含量也远远超过了世界卫生组织建议的食用水产品汞含量标准^[1,2], 这一现象引起了人们对水环境系统中汞的生物地球化学循环的极大关注, 特别是汞的甲基化途径和机制问题. 而湖泊沉积物作为流域中各种环境物质迁移的重要宿体, 其汞的地球化学行为对上覆水体有着很大的影响.

本研究不但按季节收集了沉积物剖面, 还按季

节采集了孔隙水及界面水, 并测定了其中总汞和甲基汞浓度, 探讨了红枫湖汞及甲基汞在沉积物固相和液相中的迁移转化规律以及可能对上覆水体产生的影响. 由于汞的甲基化和去甲基化过程总是发生, 因此单纯的沉积物固相甲基汞浓度和分布不能完全地反应沉积物的甲基化过程, 而孔隙水中汞浓度和分布是沉积物汞迁移转化更为敏感的指示器, 也是研究沉积物汞释放以及对上覆水体及生态系统影响

收稿日期: 2007-07-15; 修订日期: 2007-10-24

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40532014); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3SW-443)

作者简介: 何天容(1979~), 女, 博士, 主要研究方向为汞的环境地球化学, E-mail: tianronghe@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

的重要手段之一。

1 材料与方法

1.1 采样点的选择及样品的采集

本研究在红枫湖选择了大坝和后五 2 个采样点(图 1),并按季节采集了沉积物柱和孔隙水样品。在这 2 个采样点,湖底相对平坦,水流缓慢,沉积物组成均匀,能较好地反映沉积物中微量元素在沉积时间上的变化。本研究采用 SWB-1 型便携式不扰动湖泊沉积物采样器采集沉积物柱^[3],此采样器采集的沉积物柱子能确保界面水清澈,沉积物未被扰动,沉积物韵律规则,表层沉积物保存完好。沉积物柱子被采上来后,首先记录沉积物柱的表观现状,如层理特征、颜色变化及柱长等。然后用虹吸管抽取界面水,测量 pH、溶解氧等水质参数。为确保柱子保持在缺

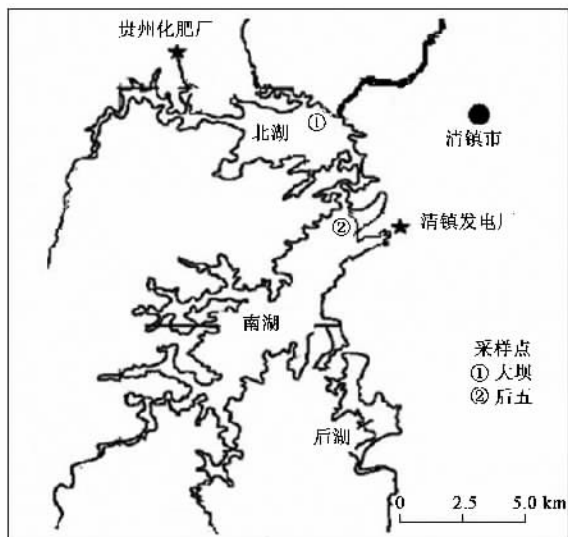


图 1 红枫湖地图及采样点分布

Fig. 1 Map of Hongfeng Reservoir and sampling sites

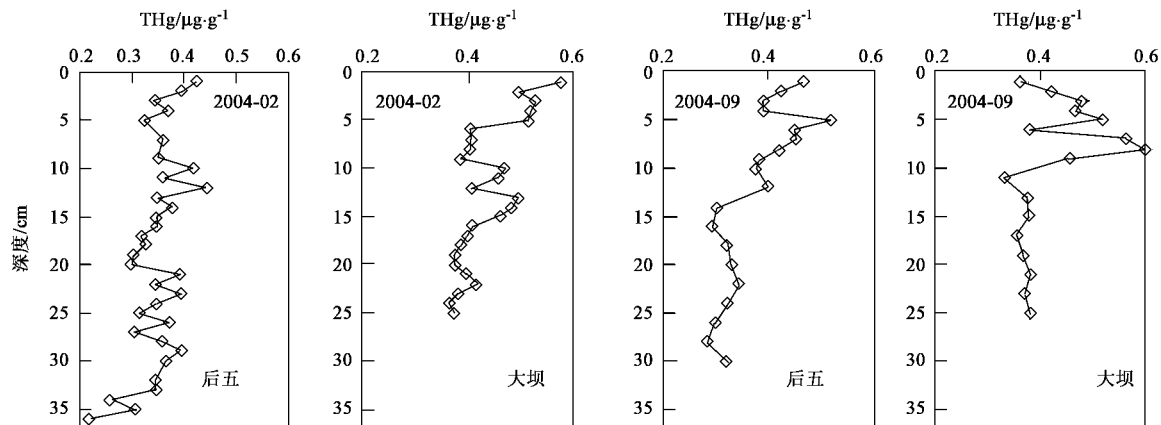


图 2 后五、大坝沉积物总汞浓度分布及季节变化

Fig. 2 Distributions of total mercury concentrations in the sediments in Daba and Houwu

氧状态,抽取界面水时不应完全抽尽。界面水抽取后,尽快将沉积物样品在充氮气保证厌氧的条件下按 1 cm 或 2 cm 的间距分割,将样品装入经过酸预处理的 50 mL 聚乙烯离心管中,盖紧并用 parafilm[®] 密封,放置在冷却箱中低温保存,并当天带回实验室 4℃ 冷藏。带回实验室的沉积物样品,必须在 48 h 内按以下方法提取沉积物孔隙水:首先在 4℃ 恒温、转速 3 000 r/min 的条件下离心 30 min,然后用经过酸预处理的注射式过滤器以及 0.45 μm 滤膜(Millipore)过滤提取孔隙水。提取孔隙水后的沉积物样品用真空冷冻干燥仪(FD-3-85D-MP 型冷冻干燥仪, -80℃)干燥,并研磨至 150 目以供分析。

1.2 样品中汞形态测定

(1)沉积物总汞 采用王水水浴消解,2 次金汞齐富集结合冷原子荧光测定^[4]。

(2)沉积物甲基汞 采用硝酸和硫酸铜溶液浸提,CH₂Cl₂ 萃取并结合水相乙基化、恒温气相色谱、冷原子荧光(GC-CVAFS)的方法测定沉积物中的微量甲基汞^[5]。

(3)孔隙水总汞 2 次金汞齐富集结合冷原子荧光法测定^[6]。

(4)孔隙水甲基汞 采用蒸馏乙基化结合 GC-CVAFS 法测定^[7]。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中总汞的浓度分布及季节变化

图 2 显示了红枫湖 2 个采样点沉积物总汞的浓度分布及季节变化。红枫湖沉积物总汞含量为 $(0.392 \pm 0.070) \mu\text{g/g}$,明显地高于其它没有污染的水体沉积物,如 French 等^[8]报道的加拿大纽芬兰地区 34 个水库的沉积物总汞平均含量为 $0.039 \mu\text{g/g}$,与

红枫湖处于同一流域背景区的乌江渡水库和东风水库总汞平均浓度分别为 $0.254 \mu\text{g/g}$ 和 $0.172 \mu\text{g/g}$ ^[9]. 这表明红枫湖由于纳入各种污水, 已经受到一定的汞污染.

从图2可看出, 除了夏季大坝剖面中总汞浓度峰值位于8 cm处外, 其他沉积物总汞剖面都具有在表层富集的趋势. Young等^[10]认为表层沉积物中汞的富集归因于近代或现代汞污染的加重, 他认为由于颗粒物对汞有很强的吸附性, 故一旦沉降, 在成岩过程中汞就不会再发生迁移和重新分布. 后来的一些研究也表明, 沉积物柱确实真实的反应了汞的沉降历史^[11, 12]; 但也有研究认为这种富集趋势是由于汞的重新分布所导致, 而且这种汞的重新分布过程和有机质的降解过程密切相关^[13, 14]. 红枫湖沉积物总汞浓度和有机质含量也具有一定的相关性($r =$

$0.59, p < 0.001$), 这表明红枫湖沉积物总汞的分布趋势除了和近年汞污染加重有关, 也可能是由于沉积物汞的重新分布所致.

2.2 沉积物中甲基汞的浓度分布及季节变化

从图3和图4可看出沉积物甲基汞浓度存在明显的季节变化, 春季甲基汞含量最高, 其浓度为 $(3.4 \pm 2.5) \text{ ng/g}$, 极大值为 8.4 ng/g , 夏季和秋冬季节持平, 其浓度为 $(2.4 \pm 1.5) \text{ ng/g}$, 极大值为 6.2 ng/g . 与此相反, 很多研究表明夏季更有利于汞的甲基化^[15, 16], 蒋红梅^[9]也报道在乌江水库和东风水库最大甲基汞值都出现在夏季.

从沉积物甲基汞浓度剖面分布可看出(图3和图4), 较高的甲基汞浓度集中在沉积物表层8 cm, 但每个剖面中出现的峰值浓度和深度却不相同. 秋冬季节2个采样点甲基汞浓度最大值($5.3 \sim 6.2$)

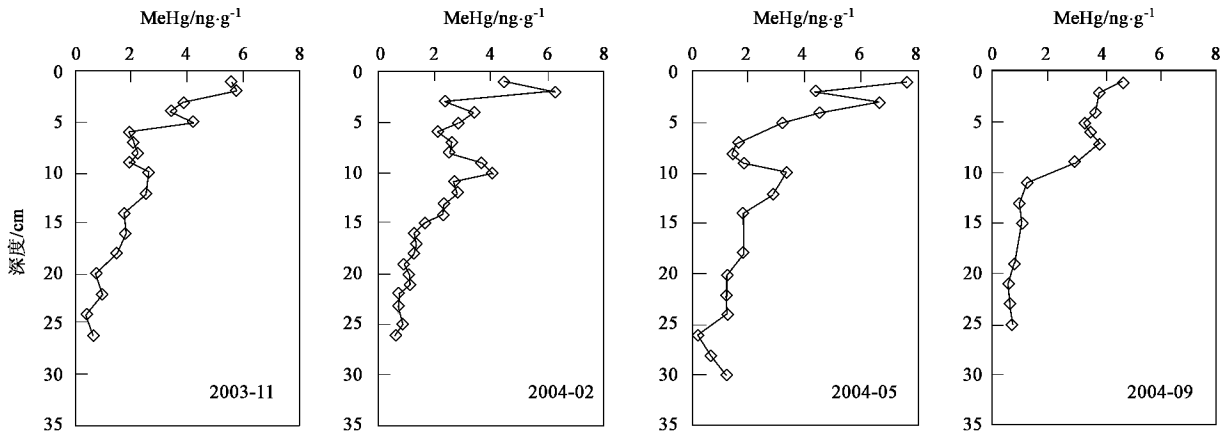


图3 后五沉积物中甲基汞浓度分布及季节变化

Fig.3 Seasonal distribution of methyl mercury in the sediments in Houwu

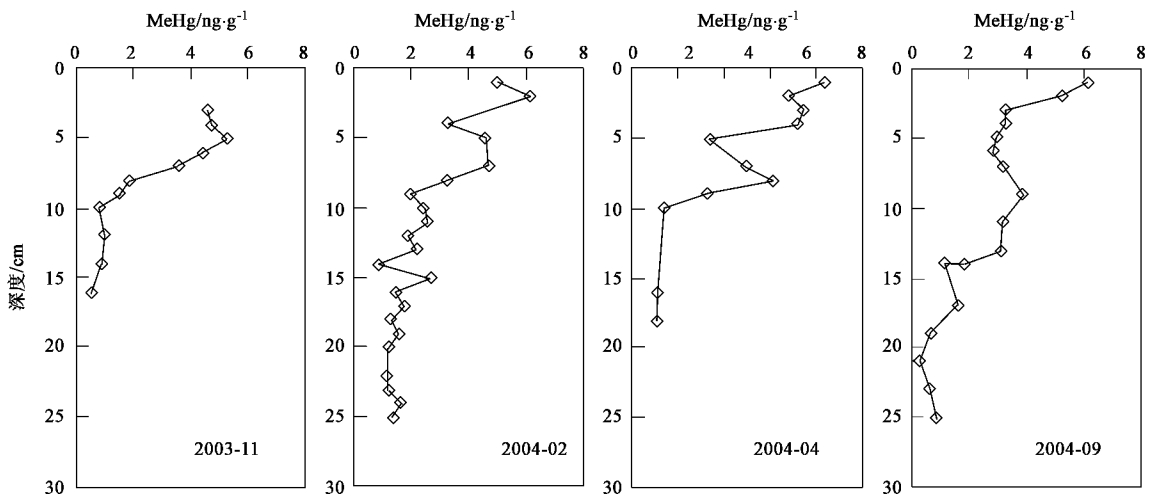


图4 大坝沉积物甲基汞浓度分布及季节变化

Fig.4 Seasonal distribution of methyl mercury in the sediments in Daba

ng/g都没有位于最表层,而是在次表层 2 cm 处观察到.而在春季,2 个采样点甲基汞浓度最大值(7.6~8.4) ng/g都位于表层沉积物中,且浓度较秋冬季节明显提高.在夏季的 2 个采样点,虽然也在表层观察到最大值(4.6~6.1) ng/g,但浓度却低于春季最大值,与秋冬季节持平.红枫湖沉积物甲基汞的这种特殊的季节变化可能和红枫湖氧化还原边界层的季节性迁移有关.

汞的甲基化主要是一个微生物活动的过程,在这个过程中甲基钴胺素是主要的环境甲基供给者.此外,环境中甲基化速率除了受到细菌(如硫酸盐还原细菌)活性的影响外,还与很多物理、化学和生物因素有关,如总汞浓度、活性汞浓度、氧化还原条件、pH、温度、有机物含量、硫化物含量、铁锰循环等^[17].甲基化主要是在厌氧条件下进行,相反地,在好氧环境中更有利于去甲基化的进行.大量的研究表明硫酸盐还原细菌是主要的汞甲基化细菌^[18].

Korthals 等^[19]观察到在沉积物中最大的甲基化率位于氧化还原边界层下面,在这里,是硫酸盐还原的主要区域.在季节性分层的湖泊中,氧化还原界面是随着季节变化而迁移的.马英军等^[20]在对泸沽湖的氧化还原边界层迁移的研究中发现,冬季泸沽湖氧化还原边界层与沉积物-水界面重合,不存在 Mn、Fe 及其它重金属的明显扩散释放;而到了夏季,氧化还原边界层往上迁移进入到湖水中.

在红枫湖秋冬季节,由于整个上覆水体都处于良好的充氧状态,在界面水中溶解氧也达 5 mg/L.沉积物表层有黄色氧化物膜,界面水清澈,表明表层沉积物处于好氧状态,此时,氧化还原边界层应该处于表层沉积物下.这正好和沉积物中甲基汞的浓度分布一致,最高的甲基汞浓度并没有位于沉积物表层,而是位于次表层沉积物中,即正好和氧化还原边界层吻合(如图 3 和 4).而在春季,由于湖水开始分层,界面水溶解氧也降到 3 mg/L,沉积物表层黄色膜消失,界面水已显混浊,此时表层沉积物开始处于缺氧状态,即氧化还原边界层与表层沉积物重合,表层沉积物甲基化率达到最大,故在春季的沉积物剖面分布中,甲基汞最大浓度位于表层,而且明显的高于其它季节沉积物甲基汞浓度,特别是在大坝,表层最大值达 8.4 ng/g(如图 3 和 4).汪福顺^[21]的研究也表明,冬季硫酸根在沉积物表层以下才有明显还原,晚春硫酸根的还原已经在上覆界面水 10 cm 中进行.而在夏季随着湖水分层的进一步发展,湖水底层已处于严重的缺氧状态,尤其在后五,氧化还原边界

层迁移到湖水底层,最大的甲基化率也出现在底层湖水中,红枫湖水体中甲基汞浓度和分布已表明夏季后五湖水底层出现明显的甲基化过程^[22].在沉积物中,夏季甲基汞浓度最大值虽然位于表层,但浓度却明显低于春季,特别是在后五,夏季沉积物中甲基汞最大值仅为 4.6 ng/g,表明夏季最大的甲基化层面并不位于沉积物中,而随着氧化还原边界层迁移至上覆水体中.

从红枫湖沉积物甲基汞的峰值分布可看出,甲基化产生的区域在 0~8 cm 左右.梁小兵等^[23]用 PCR 方法分析了红枫湖沉积物中硫酸盐还原菌六大种属的分布情况,结果表明硫酸盐还原菌主要分布在表层 7cm 的沉积物中,这表明红枫湖沉积物汞的甲基化主要发生在有硫酸盐还原的区域.最新的研究表明,除了硫酸盐还原细菌,铁还原细菌也可进行汞的甲基化^[24].Fleming 等^[24]观察到用钼酸盐全部抑制沉积物中的硫酸盐还原细菌后,甲基化仍以可观的速率进行着.汪福顺^[21]的研究表明,红枫湖沉积物中的铁还原菌在 10 cm 以下活性达到最大,峰值出现在 15~20 cm 处,表明红枫湖铁还原细菌对沉积物汞的甲基化贡献并不大.此外,红枫湖沉积物中有机物质和甲基汞分布也存在显著的正相关关系($r = 0.70$, $p < 0.001$),表明高含量有机质有利于甲基化率的提高.

从以上沉积物甲基汞的剖面分布特征及季节变化分析可知,红枫湖由于是一个季节性缺氧湖泊,沉积物甲基汞分布主要受氧化还原带的季节迁移所控制,有机质在某种程度上也影响着甲基汞的浓度和分布.其他因素如温度等对红枫湖甲基汞的浓度和分布影响较小.

2.3 沉积物孔隙水中总汞含量分布及季节变化

红枫湖后五和大坝各季节孔隙水总汞浓度及剖面分布特征见图 5 和图 6.从中可看出,孔隙水中的总汞在垂直剖面上波动范围较大,并且没有明显的分布规律,这可能是由于汞在固/液相之间的吸附和解吸附平衡受很多因素控制所致.孔隙水中汞的峰值多出现在表层 10 cm 内,有时在底层也可出现不明显的峰值,这可能和沉积物中 S^{2-} 浓度有关.在沉积物表层,虽然有少量 S^{2-} 出现,加速了汞的沉淀,但表层出现的还原条件使得铁锰氧化物等开始溶解,致使和这些氧化物结合的汞被释放出来,使得表层孔隙水汞浓度增加.随着深度的增加,还原条件进一步发展,大量的 S^{2-} 也随之出现,这时更多的汞形成 HgS 沉淀而进入到固相中.而到底部,大量累积

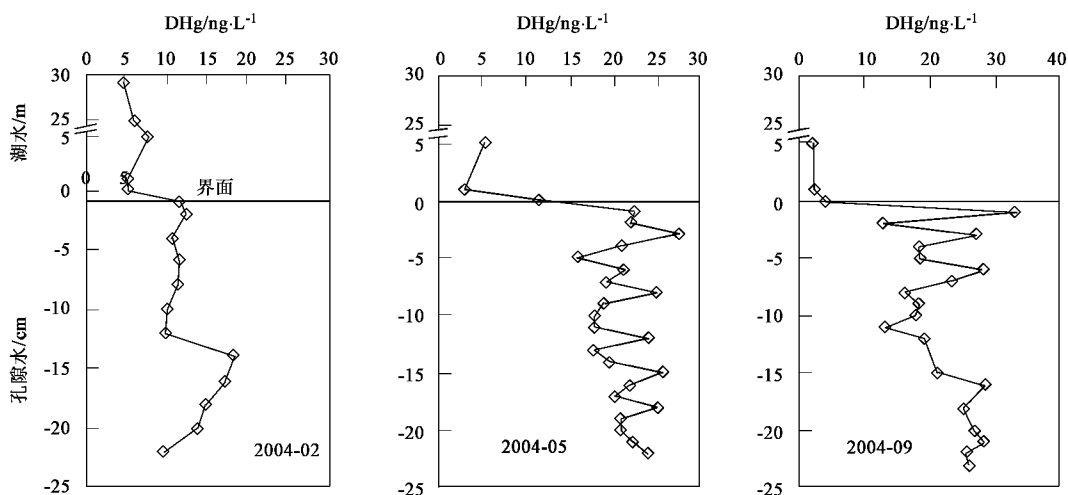


图5 后五孔隙水中总汞浓度分布及季节变化

Fig.5 Seasonal distribution of mercury in pore water in Houwu

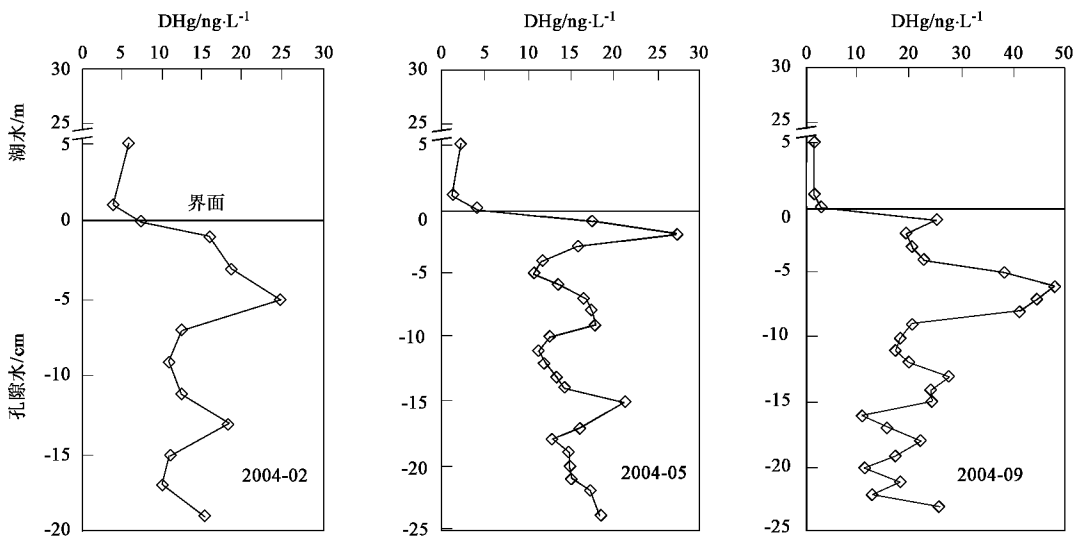


图6 大坝孔隙水总汞的浓度分布及季节变化

Fig.6 Seasonal distribution of mercury in pore water in Daba

的 S^{2-} 使得 HgS 沉淀可能生成可溶的 HgS_2^{2-} 又进入到液相中。

夏季孔隙水总汞浓度明显高于秋冬季节, 这表明, 由季节变化引起的温度、氧化还原条件等变化也是孔隙水中总汞浓度和分布的重要控制因素。沉积物固相总汞浓度和孔隙水的总汞浓度显示出很微弱的相关性 ($r = 0.29, p = 0.035$), 这表明固相的总汞浓度对孔隙水中总汞浓度影响不大。

2 个采样点大坝和后五冬季总汞固/液相之间的平均分配系数分别为 3.2×10^4 L/kg 和 3.0×10^4 L/kg, 而夏季固/液相之间的平均分配系数分别降到 1.7×10^4 L/kg 和 1.8×10^4 L/kg。这进一步表明由季节变化引起的温度、氧化还原条件等变化在汞的吸附和解吸附平衡间扮有很重要的角色, 在夏季更有利

于汞从固相进入到液相中。红枫湖的分配系数明显的高于蒋红梅^[9]报道的乌江渡和东风水库的分配系数 ($1.0 \times 10^4 \sim 1.7 \times 10^4$ L/kg), 这可能与红枫湖有较丰富的有机质含量有关。

2.4 沉积物孔隙水中甲基汞浓度分布及季节变化

红枫湖后五和大坝各季节孔隙水甲基汞浓度及剖面分布特征见图 7 和图 8。和沉积物固相中甲基汞分布一样, 溶解态甲基汞的最大值和最大平均值都出现在春季, 剖面分布趋势也和固相甲基汞大致相同。和沉积物总汞分布特征不同, 沉积物甲基汞和孔隙水甲基汞之间存在着极显著的相关关系 ($r = 0.70, p < 0.001$)。这表明, 固相甲基汞浓度分布和孔隙水中甲基汞浓度分布密切相关, 可能受到同样的机制控制, 如甲基汞的产生过程。但孔隙水中甲基

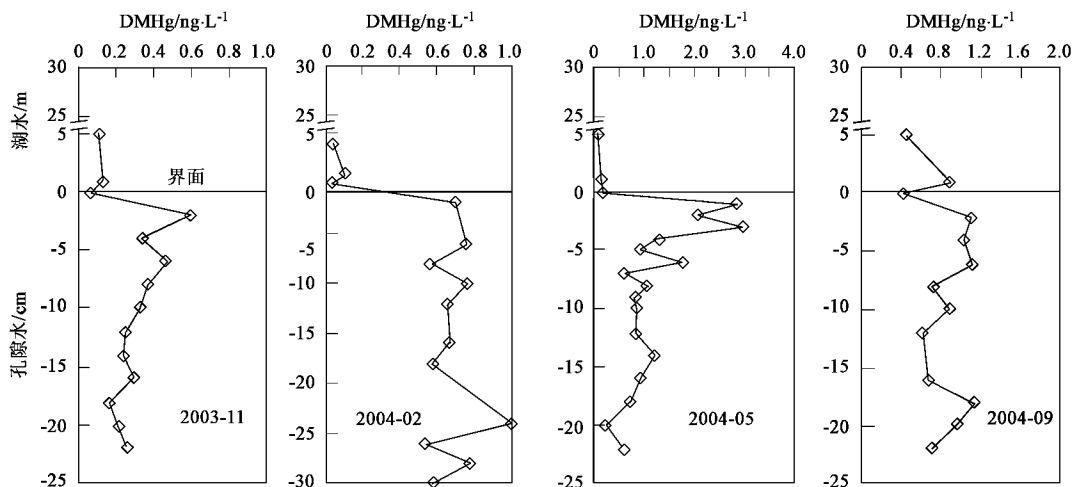


图7 后五孔隙水中甲基汞的浓度分布及季节变化

Fig.7 Seasonal distribution of methyl mercury in pore water in Houwu

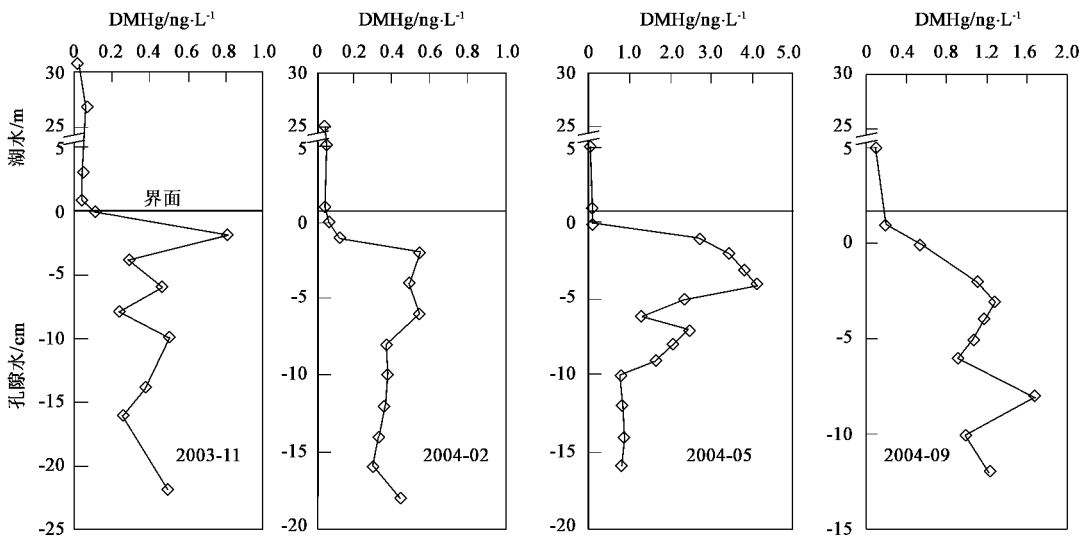


图8 大坝孔隙水中甲基汞的浓度分布及季节变化

Fig.8 Seasonal distribution of methyl mercury in pore water in Daba

汞分布也表现出自己的特征,夏季孔隙水甲基汞虽然也很低,但略高于秋季和冬季.大坝和后五夏季甲基汞在固/液相之间的平均分配系数(1.7×10^4 L/kg 和 1.8×10^4 L/kg)也明显的低于冬季(3.2×10^4 L/kg 和 3.0×10^4 L/kg),这表明温度在甲基汞的吸附和解吸附平衡间扮有很重要的角色.和固相甲基汞的剖面分布一样,孔隙水甲基汞较大值也多分布在表层 8 cm 内,但峰值和固相甲基汞峰值出现的地方却不尽相同,有时在底层也可观察到不明显的峰值.这表明孔隙水的浓度不但受到固/液分配机制的诸多因素影响,还可能与甲基化过程有关.尤其在夏季,孔隙水甲基汞峰值出现在较深的 8 cm 和 16 cm 处,这些峰值可能代表着底层甲基汞的产生.虽然沉积物甲基汞的分布表明在沉积物底部不存在强烈的甲基

化,但可利用的活性 Hg^{2+} 都存在于液相中,故在液相中汞的甲基化和去甲基化过程比固相应表现得更为敏感.王雨春^[25]指出孔隙水化学是沉积物早期成岩过程敏感的指示器.故很多在沉积物中难以察觉的变化,却可导致孔隙水中物质化学行为的显著变化.在红枫湖,由于沉积物中溶解态甲基汞比例很小,去甲基化过程也强烈,故能在孔隙水中反应出的甲基化产生,在固相中却不一定能得到及时反应.

以上分析表明,孔隙水中甲基汞的浓度和固相中甲基汞浓度密切相关,两者除了受到固/液分配系数影响外,还受到甲基汞产生过程所控制.

3 结论

(1)红枫湖沉积物总汞浓度为(0.392 ± 0.070)

$\mu\text{g/g}$, 高于世界其他背景区汞浓度, 也高于处于同一流域地区的乌江渡水库和东风水库, 表明红枫湖受到了一定程度的汞污染. 2 个采样点总汞无明显的季节差异和空间差异, 其剖面分布都有在上层富集的趋势.

(2) 红枫湖沉积物甲基汞浓度季节变化及剖面最大峰值分布, 主要受氧化还原带的季节性迁移所控制. 沉积物甲基汞浓度存在明显的季节变化, 春季甲基汞含量最高, 其浓度为 $(3.4 \pm 2.5)\text{ng/g}$, 极大值为 8.4ng/g ; 夏季和秋冬季节持平, 其浓度为 $(2.4 \pm 1.5)\text{ng/g}$, 极大值为 6.2ng/g , 沉积物甲基汞剖面分布总体上随着深度增加而降低. 秋冬季节沉积物甲基汞极大值位于次表层, 春夏季节极大值位于表层. 沉积物甲基汞浓度峰值主要出现在硫酸盐还原细菌活动的区域, 有机质含量在某种程度上也影响着沉积物甲基汞的浓度和分布, 但温度变化对其影响较小.

(3) 总汞在孔隙水中的浓度及在固/液之间的分配系数主要和温度有关, 夏季孔隙水总汞含量最高, 其值为 $(23.2 \pm 8.4)\text{ng/L}$; 秋冬季节孔隙水总汞浓度最低, 其值为 $(13.6 \pm 3.9)\text{ng/L}$. 孔隙水总汞含量在剖面分布上差异较大, 没有明显变化趋势, 峰值多出现在表层 10cm 内, 有时在底层也可出现不明显的峰值, 这可能和沉积物中 S^{2-} 浓度有关.

(4) 孔隙水最高甲基汞浓度出现在春季, 平均为 $(1.6 \pm 1.1)\text{ng/L}$, 其于季节甲基汞浓度平均为 $(0.76 \pm 0.44)\text{ng/L}$. 孔隙水甲基汞浓度和沉积物甲基汞浓度在季节变化和剖面分布上存在着极显著的相关性 ($r = 0.70$, $p < 0.001$), 二者甲基汞浓度除受到固/液分配系数影响外, 主要还受到甲基汞产生过程控制.

参考文献:

- [1] Porvari U P. Development of fish mercury concentrations in Finnish reservoirs from 1979 to 1994 [J]. *Sci Total Environ*, 1998, **213**: 279-290.
- [2] Driscoll C T, Yan C, Schofield C L, *et al.* The mercury cycle and fish in the Adirondack Lakes [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28** (3): 136-143.
- [3] 王雨春, 黄荣贵, 万国江. SWB-1 型便携式沉积物-界面水取样器的研制[J]. *地质地球化学*, 1998, **1**: 94-96.
- [4] 李仲根, 冯新斌, 何天容, 等. 王水水浴消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, **24**(2): 140-143.
- [5] 何天容, 冯新斌, 戴前进, 等. 萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物及土壤中的甲基汞[J]. *地球与环境*, 2004, **32** (2): 83-86.
- [6] 阎海鱼, 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, **22**(5): 10-13.
- [7] 蒋红梅, 冯新斌, 梁琰, 等. 蒸馏-乙基化 GC-CVAFS 法测定天然水体中的甲基汞[J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(5): 568-571.
- [8] French K J, Scruton D A, Anderson M R. Influence of physical and chemical characteristics on mercury in aquatic sediments [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1999, **110**: 347-362.
- [9] 蒋红梅. 水库对乌江河流汞生物地球化学循环的影响[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005.
- [10] Young D R, Johnson J N, Soutar A, *et al.* Mercury concentrations in dated varved marine sediments collected off southern California [J]. *Nature*, 1973, **244**: 273-274.
- [11] Lockhart W L, Wilkinson P, Billeck B N, *et al.* Fluxes of mercury to lake sediments in central and northern Canada inferred from dated sediment cores [J]. *Biogeochem*, 1998, **40**: 163-173.
- [12] Engstrom D, Swain E. Recent declines in atmospheric mercury deposition in the upper Midwest [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 960-966.
- [13] Bilal L E, Rasmussen P E, Hall G E M, *et al.* Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments [J]. *Appl geochem*, 2002, **17**: 1171-1181.
- [14] Rasmussen P E, Villard D J, Gardner H D, *et al.* Mercury in lake sediments of the Precambrian Shield near Huntsville, Ontario, Canada [J]. *Environ Geol*, 1998, **33**(2/3): 170-182.
- [15] Kotnik J, Horvat M, Jereb V. Modelling of mercury geochemical cycle in Lake Velenje, Slovenia [J]. *Environmental Modelling & Software*, 2000, **17**: 593-611.
- [16] Kotnik J, Horvat M, Fajon V, *et al.* Mercury in small freshwater lakes: a case study: Lake Velenje, Slovenia [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2002, **134**: 319-339.
- [17] Ullrich S M, Tanton T W, Abdrashitova S A. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation [J]. *Critical Reviews in Environ Sci Technol*, 2001, **31**(3): 241-293.
- [18] Gilmour C C, Henry E A. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition [J]. *Environ Pollut*, 1991, **71**: 131-169.
- [19] Korthals E T, Winfrey M R. Seasonal and Spatial Variation in Mercury Methylation and Demethylation in an Oligotrophic Lake [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1987, **53**: 2397-2404.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 何天容, 冯新斌, 李中根, 等. 季节性缺氧水库甲基汞的产生及其对下游水体的影响[J]. *湖泊科学*, 2006, **18**(6): 565-571.
- [23] 梁小兵, 朱建明, 刘丛强, 等. 贵州红枫湖沉积物有机质的酶及微生物降解[J]. *第四纪研究*, 2003, **23**: 565-572.
- [24] Fleming E J, Mack E E, Green P G, *et al.* Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2006, **72**(1): 457-464.
- [25] 王雨春. 贵州红枫湖、百花湖沉积物-水界面营养元素(磷、氮、碳)的生物地球化学作用[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2001.