

资源开发-环境灾害-地球化学

——以贵州阿哈湖铁、锰污染为例

万国江¹, 胡其乐², 曹 龙³, 陈敬安¹, 罗莎莎¹, 黄荣贵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, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵阳市
自来水公司, 贵州 贵阳 550001; 3. 贵阳市阿哈湖管理处, 贵州 贵阳 550002)

摘 要:资源利用与环境改变、资源再生与环境净化互为因果。因资源开发所触发的环境灾害已成为环境地质学与地球化学的研究热点。贵州阿哈湖汇水区煤炭资源的不合理开采导致铁、锰在沉积物中蓄积并产生湖水季节性二次污染。文中以此为例, 并依据地球化学过程是认识污染机理的关键、地球化学原理是污染控制技术的科学基础, 讨论环境物质释放、运移、转化和界面作用与环境质量变异的关系。

关键词:资源开发; 环境质量; 地球化学

中图分类号:P641.3; P694 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-2321(2001)02-0353-06

资源开发利用是社会经济发展的物质基础。社会发展的历史进程中, 人类不断地认识自然、利用资源, 从而促进经济社会的发展。作为影响人类生存与发展的两大要素, 资源与环境之间存在着相互制约的关系。当资源获得充分、有效、合理的利用时, 地球环境所遭受的破坏就小; 当资源获得再生时, 必将促进环境的净化和生态的协调^[1,2]。

工业革命以来的 200 a 间, 特别是近几十年来, 科学技术的飞速发展在给人类创造大量物质财富的同时, 对地球环境也产生了前所未有的影响。人类对矿产资源的开发强度随着科学技术的发展、人口的剧增而迅速增大。矿产资源枯竭、生物多样性丧失、地区性环境污染和全球性污染物扩散等给人类生存的地球环境蒙上了层层阴影^[3]。资源开发导致的环境灾害已成为环境地质学与地球化学研究的热点。近几十年来, 地球化学不仅在矿产资源勘查、开发与利用方面发挥了重大作用, 而且为认识现代环境问题、改善环境质量提供了坚实的理论基础。地球化学的基本原理和方法已被广泛应用于资源与环

境研究。

煤是当前人类广泛使用的主要矿物燃料之一。煤炭开发、加工和使用的诸多环节都可能对环境产生不同程度的不良影响^[2]。贵州阿哈湖汇水区煤炭资源的不合理开采导致了铁、锰在沉积物中蓄积和季节性水质恶化。本文以此为例, 讨论地球化学在认识资源开发与环境灾害关系中的重要意义。

1 不合理的资源开发造成环境有害物质的积累

1.1 阿哈湖沉积物中铁、锰的蓄积

阿哈湖位于贵州省贵阳市西南郊 8 km, 是一底层滞水带季节性缺氧的中型人工湖, 兼具蓄水、防洪和城市供水等多种功能。该湖于 1958 年建坝, 1960 年竣工蓄水, 1982 年开发为城市饮用水源并于 1998 年扩大库容。汇水面积 190 km², 正常水位 1 110 m, 湖面面积 4.5 km², 平均水深 19 m, 最大水深 26 m, 湖水容量约 8.66 × 10⁷ m³, 水输送通量 1.04 × 10⁸ m³ · a⁻¹, 水寄宿时间 0.83 a。

阿哈湖汇水区域主要分布有二叠系灰岩及煤系地层, 发育硅铝质和硅铁质黄壤; 部分地区有三叠系碳酸盐岩及泥质页岩出露, 并发育有黑色或黄褐色石灰土。湖周为疏林植被, 灌丛、灌草丛较多。流域

收稿日期: 2000-08-03; 修订日期: 2000-12-25

基金项目: 中国科学院知识创新工程资助项目

作者简介: 万国江(1940—), 男, 研究员, 博士生导师, 地球化学专业。

年均降水量 1 109 mm, 年均气温 15.3 ℃。

阿哈湖汇水区域分布有中小型煤窑 200 余个。

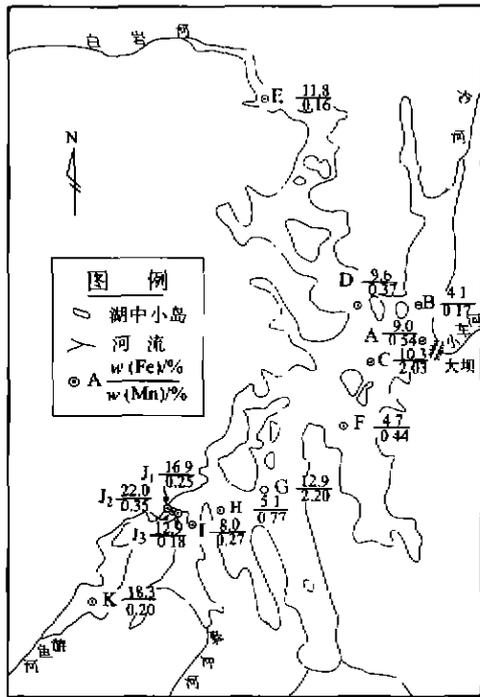


图 1 阿哈湖沉积物铁、锰含量分布图
Fig. 1 The concentration distribution of Fe and Mn in sediments of Lake Aha

煤矿开采产生的铁、锰酸性矿坑废水和煤矸石堆淋溶液汇入湖泊水体, 造成湖底沉积物中铁、锰的持续性蓄积。2000 年 3 月我们对湖区 13 个代表性点位表层 10 cm 沉积物的采样分析表明, 其 Fe 含量 ($w(\text{Fe})\%$) 变化于 $4.1 \times 10^{-6} \sim 22.0 \times 10^{-6}$ (即 $4.1 \sim 22.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 之间, 平均达 11.2×10^{-6} ($11.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); Mn 含量 ($w(\text{Mn})\%$) 变化于 $0.16 \times 10^{-6} \sim 2.20 \times 10^{-6}$ ($0.16 \sim 2.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 之间, 平均达 0.61×10^{-6} ($0.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (图 1)。

1.2 阿哈湖季节性水质恶化

由于铁、锰在湖底沉积物中的积累, 自 20 世纪 80 年代后期以来, 阿哈湖每年有两个月左右的时间出现水体铁、锰浓度增加、pH 值降低的水质恶化现象(图 2)。深水湖区水体 Mn 的质量浓度在大部分时间内处于较低水平 ($\rho(\text{Mn}) < 0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); 7—9 月在下层水体呈增高趋势。水体 Fe 浓度与 Mn 的变化趋势相似, 但增高的起始时间晚于 Mn, 回落时间早于 Mn; 增高的幅度低于 Mn。此现象反映出 Mn 在沉积物-水界面的地球化学循环较铁剧烈。

2 地球化学与环境质量变异

近代地球化学研究的发展已经注意到环境界面作用, 并在地球科学前沿产生了新的重要分支学科——环境界面地球化学^[5]。环境界面地球化学研究对认识环境质量变异、预测及防治环境灾害事件的发生具有重要意义。

资源开发过程产生的环境影响受区域环境质量变异发生学原理的制约。图 3 给出了环境物质运移转化和界面作用过程的关系。环境场作为环境的基本属性, 是区域环境长期演化的结果。在各种能量梯度的影响下, 环境界面作用的产物在环境宿体间转移、输送, 形成环境物质流。环境场既影响界面作用的进行, 又制约环境物质输送。环境物质流以环境宿体作为新的归宿, 反馈于环境场, 改变环境场的结构和性质, 进而形成环境异常区, 并产生相应的人体健康或其他生物生态环境效应^[1]。

湖泊及其汇水区作为一个兼受岩石、土壤、大气、水和生物相互作用的复杂系统, 存在着水-气、水-生物、水-土、水-沉积物、水-岩等多种界面。地球化学原理和方法是认识界面作用机理、物质交换过

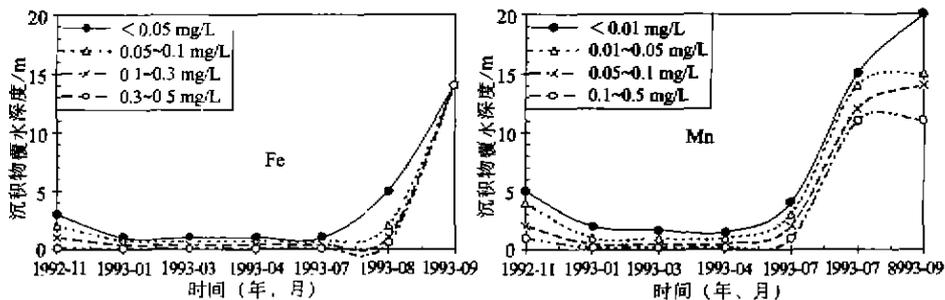


图 2 阿哈湖坝前水体铁、锰浓度季节变化^[4]
Fig. 2 Seasonal variation of Fe-Mn in the waters of Lake Aha

程和速率的重要基础。例如,水-沉积物界面作用对

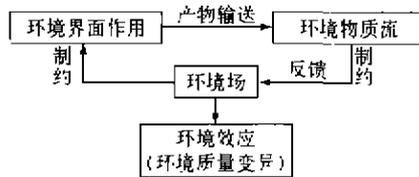


图3 地球化学环境场、界面及物质流关系示意图
Fig.3 Geochemical environmental field, interface and substance flow

湖水的碱度、微量重金属含量等存在着重要影响。湖泊沉积物-水界面地球化学研究对认识上述环境质量问题的关键性的作用^[4~13]。

3 地球化学过程研究是认识污染机理的关键

水体铁、锰浓度的季节性变化与水环境场物理化学背景条件的变化有关。非缺氧季节阿哈湖深水区沉积物顶部 2 cm 扩散边界层的微粒为黄褐色,铁、锰处于高价状态,其质量分数分别为 12% 及 2%,固-液分配系数(K_d)远较上覆水体低。7—9 月湖体水温升高,上、下层水温之差近 10 °C,并形成明显的温跃现象。同时,中下层水体出现碱度降低的趋势,特别是 8、9 月,中层水体 pH < 7。与水温 and 酸碱度变化相似,7—9 月中下层水体溶解氧(DO)饱和百分比降至 20% 的水平,7、8 月份上层水体 SO_4^{2-} 浓度降低更明显。在上述条件下,沉积物中的铁、锰转化为溶解态并通过孔隙水向上覆水体释放,产生季节性二次污染。沉积物中铁、锰的质量分数分别降为 5% 及 0.2%,固-液分配系数(K_d)较上覆水体高(Mn)或相当(Fe)(图 4)。

在湖泊沉积物-水界面循环过程中, $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$ 及 $SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$ 等 3 个还原作用都产生在特定的氧化还原条件下。氧化还原平衡模式表明,水溶液中 Fe^{2+} , Mn^{2+} 浓度随电子活度 $\rho(\epsilon)$ 的降低而升高^[14]。而 $CaSO_4$ 饱和溶液中,当 pH < 7 时, SO_4^{2-} 被还原为 S^{2-} ; 当 pH = 7 时,需要 $\rho(\epsilon) < -3$ 时, SO_4^{2-} 才明显地还原为 S^{2-} ^[15]。

SO_4^{2-} 是阿哈湖水中的主要阴离子,冬春季节其量浓度 $c(SO_4^{2-})$ 为 2.5~3 mmol · L⁻¹,约为湖水饱和溶解氧的量浓度的 10 倍。 SO_4^{2-} 在沉积物中的渗透深度为溶解氧的 10 多倍,约 6 cm。因硫酸盐还原菌的活动,沉积物孔隙水中 SO_4^{2-} 的量浓度 ($c(SO_4^{2-})$) 自顶部的 1.6 mmol · L⁻¹,降至 6 cm 深度的 0.1 mmol · L⁻¹,并急速耗尽^[4,16]。缺氧季节还原态 Fe-Mn 向上覆水体扩散时,硫酸盐还原作用上移至沉积物顶部。 Fe^{2+} 与伴随硫酸盐还原生成的 H_2S 反应后,形成 FeS 或 FeS_2 沉淀(图 6),从而抑制 Fe^{2+} 向上覆水体释放,扩散边界层中沉积物微粒变黑。这正好解释了阿哈湖水发生季节性污染时铁较锰滞后出现、超前结束的现象^[4,16~20]。

在湖泊水-沉积物系统中存在沉积物-水界面和氧化-还原界面(图 5)。前者是一个以物相为基础的相对固定的地质界面。其界面过程是物理、化学、生物作用的综合反应。氧化-还原界面是湖泊水-沉积物系统中空间位置不稳定的、以氧化-还原指标作判据的化学界面。早年,一些学者根据湖泊水体的温度分层及其相应的缺氧状况,建立了氧化还原边界层的概念模型^[16]。这种概念模式对于理解铁、锰在湖水中的地球化学行为具有指示意义。但是,氧化还原边界层作为化学界面,其存在状况随水体性质和水化学特征而改变。概念模型反映不出沉积物-水这

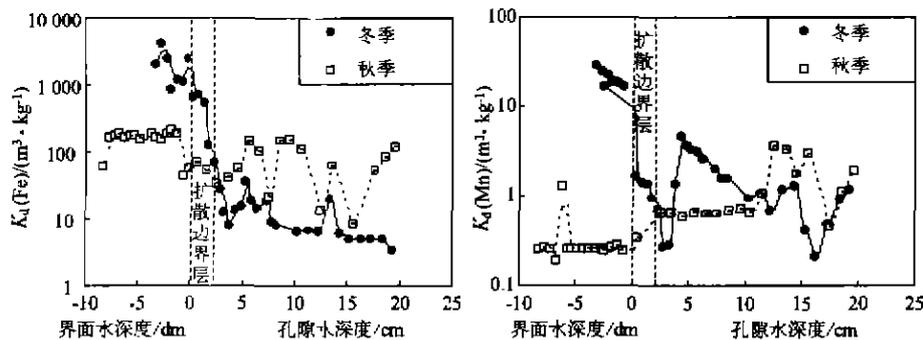


图4 阿哈湖沉积物-水界面附近铁、锰的固-液分配系数(K_d)垂直变化
Fig.4 Vertical variation of K_d of Fe and Mn in the sediment-water interface of Lake Aha

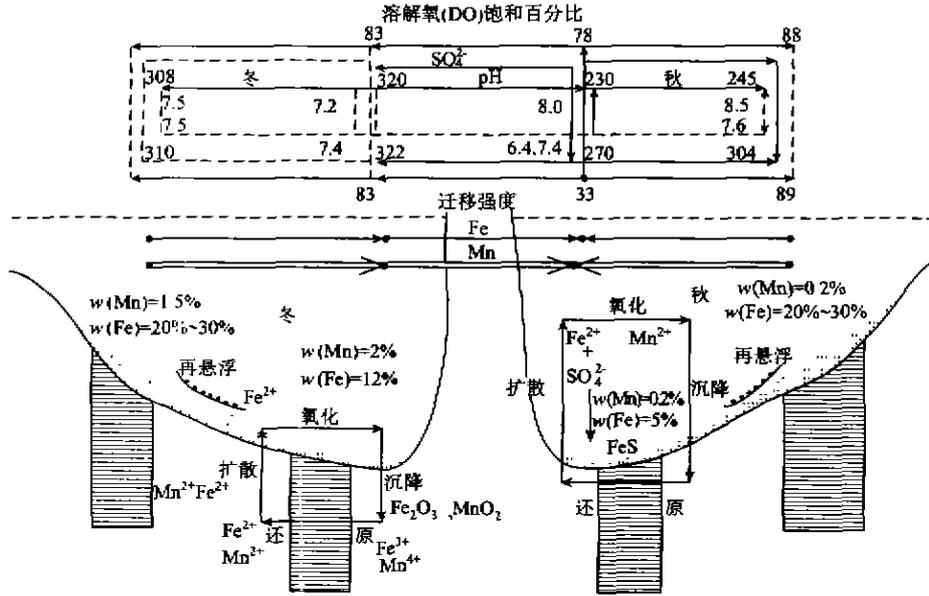


图6 湖泊水-沉积物系统界面示意图

Fig. 6 Diagram of interfaces in the system of sediment and water

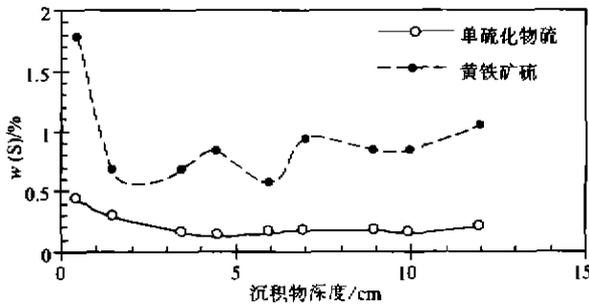


图5 阿哈湖沉积物 FeS 态 S 和 FeS₂ 态 S 含量的剖面分布
Fig. 5 The vertical variation of FeS-S and FeS₂-S in sediments of Lake Aha

样一个地质界面的时空变化关系;更反映不出沉积物早期成岩化学过程中有机质耗氧分解而导致氧化还原边界层转移的因果关系。上述可见,湖泊铁、锰循环不仅受季节性缺氧的影响,而且受沉积物-水界面的制约。

4 地球化学原理为污染控制提供技术途径

为控制阿哈湖水体发生的铁锰季节性二次污染,湖泊管理部门已采取了若干水质保护和污染控制措施,并取得了预期的效果^{①,②}。

(1) 综合利用资源,控制环境有害物的释放。阿哈湖汇水区煤矿综合利用水平的提高、矿坑

废水的处理、煤矸石堆的复垦,以及其它生态恢复措施都有效地控制了铁、锰的释放。

(2) 营造地球化学垒,降低污染物输送。在阿哈湖水质控制的前期工作中,曾经在上游投放石灰,使进入水体的铁、锰沉淀,在上游地带形成一道地球化学屏障,从而减少铁、锰的入湖通量。

(3) 认识污染机理,选取水环境优质区。为获取优质水,阿哈湖曾实行按季节分层取水的措施。研究铁、锰在湖泊水-沉积物系统中的地球化学行为是认识水体中铁、锰浓度时空变化规律和季节性二次污染过程的基础。

(4) 净化环境场,清除潜在污染威胁。阿哈湖沉积物的铁、锰蓄积已经对上覆水体构成潜在威胁。通过清淤处理,净化湖底环境场是根治二次污染的关键。

从上述技术途径可见,地球化学环境物质释放、运移、转化的基本原理是资源开发过程中控制污染、减轻环境灾害的重要科学基础。

① 刘光建. 阿哈水库锰、铁等变价元素的水环境地球化学屏障研究[A]. 贵州省科学技术委员会和贵州省环境科学学会编. 贵州省水资源保护论文集[C]. 1993. 127-131.

② 徐毓荣, 周青, 苏安娜, 等. 饮用水源锰污染控制及优化分层取水研究[A]. 贵州省科学技术委员会和贵州省环境科学学会编. 贵州省水资源保护论文集[C]. 1993. 132-136.

参考文献:

- [1] 万国江. 论资源环境战略研究[J]. 环境科学丛刊, 1988, 9(3): 1-7.
- [2] 万国江. 论贵州资源环境[J]. 贵州环保科技, 1996, 2(1): 1-6.
- [3] 刘东生, 万国江, 洪业汤. 21世纪的地球——地球科学的21世纪[A]. 环境地球化学国家重点实验室编. 环境地球化学国家重点实验室特辑(1988—1994)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995. 1-5.
- [4] 万曦, 万国江, 黄荣贵, 等. 阿哈湖铁、锰沉积后再迁移的生物地球化学机理[J]. 湖泊科学, 1997, 9(2): 129-134.
- [5] 万国江. 地球化学环境界面研究[J]. 地球科学信息, 1987(3): 11-14.
- [6] 万国江. 环境质量变异的地球化学分析[J]. 环境科学, 1979(2): 33-37.
- [7] 万国江. 环境质量的地球化学原理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988. 87-103.
- [8] DAVISON W. Conceptual models for transport at redox boundary[A]. STUMM W. *Chemical Processes in Lakes* [M]. New York: John Wiley, 1985. 31-53.
- [9] DAVISON W. Iron and manganese in lakes[J]. *Earth Science Reviews*, 1993, 34: 119-163.
- [10] SANTSCHI P H, HOEHENER P, BENOIT G, et al. Chemical processes at the sediment-water interface[J]. *Mar Chem*, 1990, 30: 269-315.
- [11] JOHNSON C A, ULRICH M, SIGG L, et al. A mathematical model of the manganese cycle in a seasonally anoxic lakes [J]. *Limnol Oceanogr*, 1991, 36(7): 1415-1426.
- [12] WEHRLI B, FRIEDL G, MANCEAU A. Reaction rates and products of manganese oxidation at the sediment-water interface[A]. HUANG C P, et al, ed. *Aquatic Chemistry Amer Chem Soc Ser 244, Washington D C* [C]. 1995. 111-134.
- [13] WU F C, QING H R, WANG J. Geochemistry of HCO_3^- at the sediment-water interface of lakes from the Southwestern Chinese Plateau[J]. *Water Air and Pollution*, 1997, 99: 381-390.
- [14] STUMM W, SULZBERGER B. The cycling of iron in natural environments; consideration based on laboratory studies of heterogeneous redox processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 3233-3257.
- [15] STUMM W, MORGAN J. *Aquatic Chemistry* [M]. 2nd ed. New York: John Wiley, 1981. 418-495.
- [16] WAN Xi, WAN Guojiang, HUANG Ronggui, et al. Biogeochemical mechanism of postdepositional remobilization of Fe & Mn in Lake Aha, China[J]. *Chinese Geographical Science*, 1997, 7(4): 368-374.
- [17] 陈振楼, 黄荣贵, 万国江. 红枫湖沉积物-水界面 Fe、Mn 的分布和迁移特征[J]. 科学通报, 1992, 37(21): 1974-1977.
- [18] 陈振楼, 普勇, 黄荣贵, 等. 阿哈湖沉积物-水界面铁-锰的季节性释放特征[J]. 科学通报, 1996, 41(7): 629-632.
- [19] 吴丰昌, 万国江. 湖泊沉积物顶部铁、硫化合物间的相互作用[J]. 物理化学力学进展, 1997, 4: 79-86.
- [20] WAN Guojiang, HUANG Ronggui, PU Yong, et al. Screening effect of the diffusive boundary layer in sediments of Lake Aha in the suburbs of Guiyang City, Guizhou Province[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1997, 16(4): 347-352.

RESOURCE EXPLOITATION-ENVIRONMENTAL DISASTER-GEOCHEMISTRY: AN EXAMPLE FROM Fe AND Mn POLLUTION IN LAKE AHA, GUIZHOU PROVINCE

WAN Guo-jiang¹, HU Qi-le², CAO Long³, CHEN Jing-an¹,
LUO Sha-sha¹, HUANG Rong-gui¹

(1. State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Waterworks Company of Guiyang City, Guiyang 550001, China; 3. Management Office of Lake Aha, Guiyang 550002, China)

Abstract: Utilizing resources and changing environment, as well as resource regeneration and environment purification, are mutually causalities. Environmental disaster resulted from resource exploitation is a research focus of environmental geology and geochemistry. Coal exploitation leads to the Fe-Mn accumulation in the sediments and seasonal secondary pollution in the waters in Lake Aha. Based on the example, the relations among substance releasing-transportation-transformation, interface interaction and

environmental quality variation are discussed. Geochemical processes are the key to understanding the pollution mechanism, and geochemical principles are the scientific foundation for decreasing the environmental hazard.

Key words: resource exploitation; environmental quality; geochemistry

地下管线泄漏的综合调查方法

刘贯群

(青岛海洋大学 地球科学学院, 山东 青岛 266003)

人们在生产和生活过程中,经常利用地下管线输送原料和含有有害组分的废水,这些管线尤其是排污管线为保护环境作出了贡献。但是,由于维修与施工质量问题的发生,经常会发生泄漏,因其埋藏于地下有时难以发现,常会给沿线的土壤和地下水环境带来污染,因此对地下管线泄漏的调查已是环境保护部门的当务之急。

地下管道泄漏情况的调查是一大难题,目前世界上还没有十分成熟的探测方法。以前主要采用现场实地开挖和化探进行调查,但对于分布较长的地下管线,需要布置大量的工作,耗费巨额资金,而且工作周期长。

青岛海洋大学在“齐鲁石化公司排海管线(广饶段)泄漏调查评价”课题中利用高精度的探地雷达、电法和化探的综合探测方法,解决了无压地下管道泄漏的探测问题,该联合调查方法在地下管线泄漏调查上是一个创新。

由于管线泄漏,势必会造成泄漏影响区内的介质(包括土体和水体)和成分发生变化,这就与非泄漏影响区形成差异;由于泄漏污水向外流动,水流拖着溶液中的正离子沿水流方向移动,而岩石及土壤颗粒表面具有吸附负离子的作用,因此随水流动的正离子相应地增多,结果形成水流方向有较多的正离子堆积,而在反方向则有相应多的负离子堆积,形成过滤电场;由于泄漏水和地下水溶液浓度不同,因此由于浓差造成扩散,正、负离子扩散速度不同,从而形成扩散电场。上述原因使影响区的电磁性质、电场及物理化学特征将有明显改变。

探地雷达是近几年发展起来的先进探测手段,它是利用介质的电磁差异来确定异常体的,因此利用探地雷达就会将由于泄漏造成的介质的电磁性质差异地段探明。过滤电场和浓差扩散形成扩散电场,可以利用测量其自然电位的方法

确定。

自然电位法和探地雷达均能探测由于管线泄漏而造成的异常,但是各有其优缺点。自然电位法常受农田灌溉的影响,易于和灌溉下渗水的流动形成的电位曲线混淆,探地雷达主要反映的是介质的电磁性质,由于某段地层的差异或由于其它原因造成的差异(如由于开挖后回填造成介质的差异)与管线泄漏形成的异常,在探地雷达图像上难以区分。因此两种探测方法互相补充,增加了探测的确定性。

先利用探地雷达、电法进行探测,圈划出异常地段,再配以化探,从化学成分上加以确定,这样既加快调查速度,又节约资金,提高了结果可信度。

运用探地雷达、电法和化探相结合的方法,在齐鲁石化公司排海管线广饶县61个探测段中确定出了8个泄漏可疑段,其中一级可疑段为2个,二级可疑段为2个,三级可疑段为4个。对以上8个可疑段进行了开挖验证,开挖结果证明该探测技术方法先进,结果可靠,为地下无压水泥管道泄漏情况的调查提供了一个可靠的调查方法。

若采用全线开挖的查漏方式,仅广饶段30 km的开挖费用预计耗资数千万元,由于探测成果的可靠性和准确性,大大节约了资金,提高了查漏速度,为企业节约了大量的人力、物力和财力,具有巨大的经济效益,同时也为地下水环境保护和当地人民的健康作出了贡献,具有良好的环境效益和社会效益。

地下管线的泄漏,无论是无压的供水管线和地下输油等液体管线的泄漏,还是无压的地下水管线的泄漏,均可以利用该方法进行泄漏调查,因此该探测方法具有广阔的应用前景。