

# 碳酸盐岩矿区河流沉积物中重金属的形态特征及潜在生态风险

吴攀<sup>1,2</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 张国平<sup>1</sup>, 杨元根<sup>1</sup> (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. 贵州工业大学 资源与环境学院, 贵州 贵阳 550003)

**摘要:** 黔西北土法炼锌及铅锌选矿厂对河流造成严重的重金属污染。河流沉积物中重金属的化学形态研究表明, 同一采样点中不同重金属的形态分布和同一重金属在不同采样点中的形态分布均有较大差异。这可能与沉积物组分的不同亲和力, 不同河段沉积物中粘土矿物、有机质、Fe-Mn 氧化物含量的不同以及人为活动(生活污水、选矿剂、矿渣等)的加入等有关, 而碳酸盐岩地质背景的河床本身可能也有较大影响。潜在生态危害指数法研究表明, 沉积物中重金属表现出强生态风险性, 产生生态危害的主要重金属污染物是 Pb, 其后依次是 Cd、Cu 和 Zn。

**关键词:** 重金属; 形态特征; 生态风险评价; 河流沉积物; 碳酸盐岩矿区

**中图分类号:** X522; X753; X820.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5906(2004)03-0028-04

**Chemical forms and ecological risks of heavy metals in river sediment at carbonatite mining area.** WU Pan<sup>1,2</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>, ZHANG Guo-ping<sup>1</sup>, YANG Yuan-gen<sup>1</sup> (1. State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. School of Resource and Environment, Guizhou University of Technology, Guiyang 550003, China). *Rural Eco-Environment*, 2004, 20(3): 28-31, 36

**Abstract:** Waste from local zinc smelting and lead and zinc milling plants using traditional techniques have severely polluted rivers with heavy metals in the Northwest of Guizhou. Studies on geochemical fractions of heavy metals in the sediment in the Hou River bed reveal that geochemical fractions of heavy metals differed sharply not only between sample sites, but also between elements, which is possibly related to difference in affinity between heavy metals and components of the sediment, contents of clay minerals, organic matter and Fe-Mn oxides in different river sections, and intensity of human activities (discharge of domestic sewage, wastewater from ore milling, slag, etc.). The carbonatite background of the river beds may also be a contributor to release of heavy metals in waste from mining. Assessment of their ecological risks shows that the potential ecological hazards of heavy metals in the sediment are serious. The main factor causing ecological hazards is lead, and then followed by cadmium, copper, zinc.

**Key words:** heavy metal pollution; chemical fractionation; ecological risk assessment; sediment; carbonatite-rich mine area

矿山开发引起的环境问题是一个世界性的问题, 矿山废弃物(废石、尾矿等)在表生地球化学因素的作用下发生风化作用, 常导致酸性矿山废水的产生<sup>[1]</sup>, 蓄纳高浓度的重金属元素, 其排放不仅对周围土壤环境质量构成威胁<sup>[2]</sup>, 而且对溪流、河流、湖泊水质及其沉积物产生严重影响<sup>[3-5]</sup>。

尽管矿山废渣堆或尾矿库中含有碳酸盐矿物对酸有较强的缓冲能力<sup>[6-7]</sup>, 甚至矿山排水流经碳酸盐岩地质背景的地区也可发生中和作用, 从而降低重金属的迁移能力及硫化物的氧化速率<sup>[8]</sup>, 但正是这种中和作用, 大量重金属沉淀到沉积物上或被悬

浮物和胶体吸附而随水体迁移, 当下游水体物化条件改变时, 这些重金属可能重新释放, 造成污染。事实上, 在受矿山开发影响的中性或近中性水体中仍有较高浓度的重金属, 并导致水文生态系统的灾难性变化<sup>[5-6,9]</sup>。本文以碳酸盐岩广泛出露的黔西北炼锌地区为例, 探讨受矿山活动影响的碳酸盐岩地区河流沉积物中重金属的形态特征及潜在生态风险。

**基金项目:** 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-105); 贵州工业大学科研启动基金资助项目(2002-002)

**收稿日期:** 2003-07-22

## 1 采样与分析方法

黔西北的赫章县妈姑镇是我国著名的土法炼锌镇,特别是附近的榨子厂和猫猫厂的铅锌氧化矿为土法炼锌提供了丰富的原料,长年炼锌产生的废渣遍布山沟、河道;天桥铅锌矿是一座原生型铅锌矿山,分布于后河中部,在表生带也有部分氧化型矿石产出。建在河边的铅锌选矿厂产生的选矿尾渣直接排入河中,使整条河道成为一个天然的尾矿库。作为乌江上游的重要源头之一,对下游的污染造成严重威胁。为此,从妈姑镇到赫章县城上游约2 km的0号样点为止,采集样品10个,全长约50 km(图1)。河流水体溶解态重金属特征已另文讨论<sup>[9]</sup>。

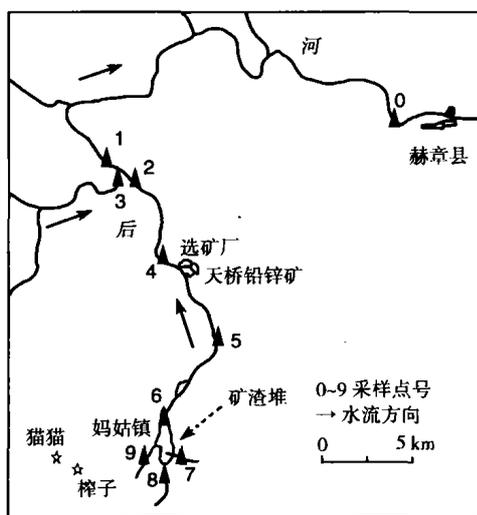


图1 采样位置示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites

本文讨论的河流沉积物,主要是受污染的主河道沉积物。同时考虑到沉积物颗粒大小差异较大,本研究仅测定粒径 $< 63 \mu\text{m}$ 的部分。参照 Tessier 连续提取法<sup>[10-11]</sup>,将沉积物中重金属的形态区分为可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机(硫化物)结合态和残渣态,提取液中重金属元素用 PE5100PC 型 AAS(火焰或石墨炉)测定。整个实验过程用平行样和流程空白进行质量控制。所用试剂均为分析纯或优级纯。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物中重金属的形态特征

7、8、9号采样点为上游没有受冶炼废渣或矿渣直接影响的3条小支沟,在采样中作为背景样品考

虑,分析发现3个样品的结果非常接近。因此,仅选择8号样品为代表进行讨论。后河主河段表层沉积物中重金属的不同地球化学形态分析结果见表1。

#### 2.1.1 可交换态

后河沉积物中可交换态重金属含量相对较少,表明其生物的可利用性较低,可能由于碳酸盐岩地质背景下沉积物有较高的pH(6.66~8.09)。相对而言,上游8号和主河道4号沉积物中可交换态重金属含量比其他样品含量高,可能是沉积物有相对较低pH(分别为6.66和7.28)的原因<sup>[9]</sup>。而4号样品中可交换态重金属(特别是Pb和Zn)的高含量,可能还与天桥铅锌重选厂的尾矿直接注入河流有关。由于铁、锰氧化物的吸附作用及碳酸盐共沉淀作用,大部分重金属已被悬浮物或沉积物吸附。因此,河流沉积物中不存在较高含量的可交换态重金属<sup>[12]</sup>。

#### 2.1.2 碳酸盐结合态

研究样品中,碳酸盐结合态重金属相对含量差异较大:Pb  $30.50 \sim 27187.50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Zn  $82.00 \sim 2187.50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Cu  $4.00 \sim 62.25 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Cd  $2.91 \sim 17.25 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但下游沉积物样品中的碳酸盐结合态重金属的含量普遍比上游8号沉积物中相应重金属含量高。一方面,这些特征表明随着河流空间上的变化,沉积物中以碳酸盐结合态形式存在的这部分重金属是不稳定的。另一方面,碳酸盐岩地质背景的河床本身对矿山重金属的释放有重要影响。而Zn和Pb的碳酸盐结合态含量较高可能还与矿区氧化矿石(碳酸盐矿物)产出有关。

#### 2.1.3 Fe-Mn 氧化物结合态

研究样品中重金属的Fe-Mn氧化物结合态形式对Pb、Zn和Cd显得尤为重要,该结合态金属含量分别为  $141.00 \sim 12500.00 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $336.00 \sim 5375.00 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和  $2.16 \sim 19.00 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。水环境中,Fe-Mn氧化物主要通过吸附作用或共沉淀作用积累重金属,并控制其他金属的含量。这些作用机制对氧化还原条件非常敏感,微小的变化都可极大地影响结合态金属的含量<sup>[4]</sup>。在氧化介质中Fe形成三价Fe离子,常以Fe的不溶性氢氧化物沉淀,在矿山下游沉积物中尤为明显<sup>[5]</sup>。因此,至少在矿区附近河段沉积物中重金属的地球化学行为受到Fe氢氧化物的控制<sup>[13]</sup>。而各采样点Fe-Mn氧化物结合态重金属含量的差异,表明这种重金属结合形式还受河流环境的影响。

### 2.1.4 有机(硫化物)结合态

6号采样点沉积物中Cu的有机(硫化物)结合态相对含量异常高(56%),可能与接纳含有有机质的妈姑镇居民的生活污水有关,而下游各样点Cu的有机(硫化物)结合态还与天桥尾矿的加入有关。已有研究认为,在两价金属离子中 $\text{Cu}^{2+}$ 与有机质有较强的亲和力,形成的络合物稳定常数较高,为 $\text{Zn}^{2+}$ 的3~4倍。这可能是后河沉积物中有机(硫化物)结合态金属Cu含量较高的主要原因。有趣的是,支流河水流入后1号样点Cu的有机(硫化物)结合态相对含量变得非常低。可能是因为在强水动力作用下,Cu与有机质之间的络合作用受到破坏,使Cu从沉积物中释放出来。实际上这一样点的溶解性Cu含量也是比较高的<sup>[9]</sup>。Zn和Cd相似的地球化学性质决定了它们拥有相似的有机(硫化物)

结合态金属的形态分布(Zn 10%~44%,Cd 7%~40%),而Pb在整个河段沉积物中的有机(硫化物)结合态并不是很重要,这一形态的Pb均小于该重金属总量的4%。

### 2.1.5 残渣态

供试沉积物样品中,Zn、Cu和Cd的残渣态金属含量分别为 $433.00 \sim 7\,750.00 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $97.50 \sim 370.00 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.45 \sim 18.50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,表现出较大的差异,但占较大比重。而Pb除了在8号样品中有较高的相对含量(达27%)外,其余沉积物样品中Pb的相对含量均小于7%,而且多数小于0.5%。总的来说,残渣态重金属主要包含于不易氧化分解的原生及次生矿物中,它们的绝对含量受到沉积物的矿物学和风化程度的控制,在短期内不会对水体形成强烈污染。

表1 后河主河段沉积物(<63 μm)中重金属的形态分布

Table 1 Concentrations of sequentially extracted heavy metals in sediment(<63 μm)

金属	采样点 编号 <sup>1)</sup>	可交换态	碳酸盐 结合态	Fe-Mn 氧化物 结合态	有机(硫化物) 结合态	残渣态	合计
Pb	8	22.25	30.50	141.00	10.00	77.00	280.75
	6	5.00	2 437.50	1 625.00	145.00	280.00	4 492.50
	5	19.50	1 817.50	2 607.00	201.00	332.50	4 977.50
	4	105.00	27 187.50	12 500.00	195.00	125.00	40 112.50
	2	45.00	6 125.00	6 000.00	175.00	15.00	12 360.00
	1	55.00	6 375.00	10 875.00	320.00	15.00	17 640.00
	0	25.00	5 375.00	3 875.00	70.00	35.00	9 380.00
	Zn	8	13.00	82.00	336.00	372.50	433.00
6		9.25	1 562.50	1 625.00	2 125.00	1 450.00	6 771.75
5		6.25	935.25	2 535.00	1 335.50	1 836.00	6 648.00
4		90.25	2 187.50	5 375.00	2 750.00	7 750.00	18 152.75
2		22.75	1 750.00	4 000.00	5 125.00	5 250.00	16 147.75
1		30.75	2 062.50	4 500.00	8 375.00	4 250.00	19 218.25
0		15.00	1 500.00	2 000.00	4 250.00	2 250.00	10 015.00
Cu		8	0.25	4.00	18.50	20.50	176.50
	6	1.25	5.00	12.50	177.50	119.50	315.75
	5	1.00	9.00	5.00	84.00	124.50	223.50
	4	1.50	7.00	15.50	68.00	97.50	189.50
	2	1.50	41.75	11.50	133.00	126.50	314.25
	1	1.75	62.25	11.50	36.00	370.00	481.50
	0	2.00	46.00	14.00	228.50	106.00	396.50
	Cd	8	0.40	2.91	2.16	2.06	0.45
6		0.25	17.25	19.00	3.00	4.50	44.00
5		0.21	7.19	5.12	2.41	1.05	15.09
4		1.50	2.75	14.50	7.50	18.50	44.75
2		0.75	4.75	11.50	15.50	17.50	50.00
1		0.75	6.50	13.00	21.50	13.00	54.75
0		1.00	8.50	6.50	11.50	5.50	33.00

1)8→0表示在50 km河道上顺水流方向设置的采样点,每样点采集样品1个;采样点8与6间有一矿渣堆;采样点4的上游为天桥铅锌矿选矿厂。

## 2.2 沉积物重金属污染水平及潜在生态风险评价

在研究沉积物重金属对环境的生态风险评价中,潜在生态危害指数法<sup>[14]</sup>得到广泛应用<sup>[15-16]</sup>。潜在生态危害指数法以浓度、数量、毒性和敏感性4个前提条件为基础。对应指标包括:单一金属污染系数  $C_f^i$ ,多金属污染度  $C_d$ ,不同金属生物响应因子  $T^i$ ,单一金属潜在生态风险因子  $E_r^i$ ,多金属潜在生态风险指数  $RI$ ,其关系如下:

$$C_f^i = C_D^i / C_R^i; C_d = \sum_{i=1}^m C_f^i; E_r^i = T^i \times C_f^i; RI = \sum_{i=1}^m E_r^i$$

式中:  $C_D^i$  为样品实测值,  $C_R^i$  为沉积物背景参考值,  $T^i$  反映重金属在水相、沉积固相和生物之间的响应关系,设定参评的4种重金属的生物响应因子数值顺序为:  $Zn = 1 < Cu = Pb = 5 < Cd = 30$ 。

为了反映区域的分异性,选取上游8号样点沉积物作比较基准。同时考虑沉积物残渣态的生物惰性,计算  $C_f^i$  时采用前4种结合态金属之和。计算结果见表2。

表2 后河沉积物中重金属生态风险因子、风险指数及生态风险分级

Table 2 Factors, indices and grading of the ecological risks of heavy metals in the sediment of the Hou River

采样点 编号 <sup>1)</sup>	重金属生态风险因子/(生态危害)污染程度				潜在生态风险指 数/污染危害程度
	Pb	Zn	Cu	Cd	
8	5.0/轻微	1.0/轻微	5.0/轻微	30.0/轻微	41.0/轻微
6	103.4/强	6.6/轻微	22.7/轻微	157.6/强	290.3/中等
5	114.0/强	6.0/轻微	11.4/轻微	59.6/中等	191.0/中等
4	981.3/极强	12.9/轻微	10.6/轻微	104.7/强	1 109.6/极强
2	302.9/很强	13.6/轻微	21.7/轻微	129.7/强	467.9/极强
1	432.5/极强	18.6/轻微	12.9/轻微	166.6/很强	630.6/极强
0	229.3/很强	9.7/轻微	33.6/轻微	109.7/强	382.3/强

1)8→0表示在50 km河道上顺水流方向设置的采样点。采样点8与6间有一矿渣堆,采样点4的上游为天桥铅锌矿选矿厂。

从表2可以看出,在受矿业活动影响的后河沉积物中重金属存在很强的潜在生态风险,甚至在距离赫章县城上游约2 km的0号样点沉积物仍表现出强生态风险性,河流沉积物成为近50 km主河段以及下游工农业生产的主要重金属污染源。从表2还可看出,产生生态危害的主要重金属污染物是Pb,其后依次是Cd、Cu和Zn。

## 3 结论

黔西北炼锌地区河流沉积物中重金属与沉积物组分的不同亲和力,不同河段沉积物中各组分含量的差异以及人为活动产物(生活污水、选矿剂、矿渣等)的加入等,可能是引起沉积物中重金属各种形态分布差异的主要原因。河流沉积物中重金属的碳酸盐结合态含量较高以及可交换态含量较低还与碳酸盐岩地质背景的河床及矿山尾矿中碳酸盐矿物有关。在碳酸盐岩矿山环境中,具有强中和作用能力的碳酸盐岩对抑制矿山环境重金属的释放有一定意义。但从河流上游至下游,沉积物中各种重金属的形态特征并没有表现出明显的规律性。生态风险评价表明,受矿业活动影响的河段沉积物中重金属都表现出强生态风险性。因此,碳酸盐岩矿区河流沉

积物对环境的潜在污染是不容忽视的。

## 参考文献:

- [1] Williams TM, Smith B. Hydrochemical characterization of acute acid mine drainage at Iron Duke mine, Mazowe, Zimbabwe [J]. Environ Geol, 2000, 39(3/4): 272-278
- [2] Dudley LM, Mclean JE, Furst TH, et al. Sorption of cadmium and copper from acid-mine waste extract by 2 calcareous soils-column studies [J]. Soil Sci, 1991, 151(2): 121-135
- [3] Lottemoser G, Ashley PM, Lawie DC. Environmental geochemistry of the Gulf Creek copper mine area, northeastern New South Wales, Australia [J]. Environ Geol, 1999, 39(1): 61-74
- [4] Singh AK, Hasnain SI, Banerjee DK. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River—a tributary of the lower Ganga, India [J]. Environ Geol, 1999, 39(1): 90-98
- [5] Marqués MJ, Martínez-Conde E, Rovira JV, et al. Heavy metals pollution of aquatic ecosystems in the vicinity of a recently closed underground lead-zinc mine (Basque Country, Spain) [J]. Environ Geol, 2001, 40(9): 1125-1137
- [6] Iribar V, Izco F, Tames P, et al. Water contamination and remedial measures at the Triya abandoned Pb-Zn mine (The Basque Country, Northern Spain) [J]. Environ Geol, 2000, 39(7): 800-806

(下转第36页)

氮含量呈负相关,而与40—60 cm 土层硝态氮含量呈正相关。

### 3 结论

(1)极差分析表明灌水与0—20 cm 土层硝态氮含量和20—40 cm 土层硝态氮含量呈负相关,与40—60 cm 土层硝态氮含量呈正相关,灌水有助于0—20和20—40 cm 土层硝态氮的淋洗和40—60 cm 土层硝态氮的积累。低量灌水配合高肥有助于0—20和20—40 cm 土层硝态氮的积累,高量灌水配合高肥有助于40—60 cm 土层硝态氮的积累。

(2)通过回归模型分析可知,水、氮2个因素对0—20 cm 土层硝态氮影响较大,且灌水影响大于施氮,而施磷量对0—20 cm 土层硝态氮影响很小。灌水和施氮对0—20 cm 土层硝态氮含量影响有相互拮抗的作用。

(3)典型相关分析也表明0—20 cm 土层硝态氮含量主要受灌水和施氮的影响,且灌水影响程度大于施氮,灌水与0—20 cm 土层硝态氮含量呈负相关,而与施氮呈正相关。20—40 cm 土层和40—60 cm 土层硝态氮含量也主要受灌水和施氮的影响,但

施氮影响程度大于灌水。施磷对3个层次土壤硝态氮含量影响都很小。

(4)从养分利用和环保的角度看,高量灌水和高肥不利于养分的利用,且易造成深层土壤和地下水污染。因此保护地蔬菜生产“粪大水勤,不用问人”的盲目管理方法,不利于水肥资源的合理利用和生态环境保护。适量的水肥供应对作物生长、水肥利用和生态环境都有好处。

#### 参考文献:

- [1] 易小琳,李酉开,韩琅丰.紫外分光光度法测定土壤硝态氮[J].土壤通报,1983(6):35-40
- [2] 鲍士旦.土壤农化分析[M].北京:中国农业出版社,2000:54-56
- [3] 南京农业大学.土壤农化分析[M].北京:农业出版社,1990:29-109
- [4] 中国科学院南京土壤研究所.土壤理化分析[M].上海:上海科学技术出版社,1980:62-156
- [5] 王兴仁.现代肥料试验设计[M].北京:农业出版社,1996:164-190

作者简介:梁运江(1972—),男,吉林前郭人,博士生,讲师,主要从事土壤肥料研究。

(上接第31页)

- [7] Berger AC, Bethke CM, Krumhansl JL. A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district [J]. Appl Geochem, 2000, 15(5): 655-666
- [8] Homlström H, Ljungberg J, Öhlander B. Role of carbonates in mitigation of metal release from mining waste. Evidence from humidity cells tests [J]. Environ Geol, 1999, 37(4): 267-280
- [9] 吴攀,刘丛强,张国平,等.黔西北炼锌地区河流重金属污染特征[J].农业环境保护,2002,21(5):443-446
- [10] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Anal Chem, 1979, 51(7): 844-851
- [11] Sims JT, Kline JT. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composited sewage sludge [J]. J Environ Qual, 1991, 20(3): 387-395
- [12] 李英,曹军骥.柞水银铅矿地表径流沉积物中污染物相态分

析[J].西安工程学院学报,1998,20(1):24-28

- [13] Dinelli E, Tateo F. Factors controlling heavy metal dispersion in mining areas; the case of Vigonza (northern Italy), a Fe-Cu sulfide deposit associated with ophiolitic rock [J]. Environ Geol, 2001, 40(9): 1138-1150
- [14] Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach [J]. Water Res, 1980, 14: 975-1001
- [15] 陈静生,周家义.中国水环境重金属研究[M].北京:中国环境科学出版社,1992
- [16] 刘文新,栾兆坤,汤鸿霄.乐安江沉积物中重金属污染的潜在生态风险评价[J].生态学报,1999,19(2):206-211

作者简介:吴攀(1973—),男,贵州黎平人,博士,副教授,研究方向为表生环境地球化学。