文章编号 1001-8166(2004) 增-0461-06

铜陵矿区水系沉积物中重金属存在形态特征研究

张 鑫 周涛发 袁 峰,范 裕

(合肥工业大学资源与环境工程学院,安徽 合肥 230009)

摘 要 通过对铜陵水系沉积物重金属形态分析实验 ,研究了重金属各种形态在沉积物中分布特征。分析结果显示 ,矿区水系沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 等重金属含量都显著的高于对照样品 ,水系已经受到重金属的污染。提出了防治和改善铜陵地表水环境污染的措施。

关键 词 水系沉积物 ;重金属 ;有效性 安徽省中图分类号 x37 x52 文献标识码 A

安徽铜陵位于长江中下游铁铜成矿带,是我国 重要的铁、铜、硫、金矿集区,储藏着丰富的矿产资 源[1-3]。长期以来、矿山的采、选活动积累了大量的 尾矿废渣 尾矿废渣中原始矿物的氧化和溶解作用 导致富含重金属元素的酸性矿山水体(AMD)的排 放[4-6]。这些重金属通过沉淀、吸附或离子交换作 用等进入次生矿物相,或以溶解态形式从尾矿和废 矿堆中迁移出去,进而污染地表和地下水[7,8],造成 生态环境的破坏。重金属元素的活化、迁移不但污 染了水体 同时还影响了作物的产量和品质 并通过 食物链危害居民的健康和生命。近年来 环境中重 金属污染问题引起众多国内外学者的注意,尤其是 水环境中重金属污染问题 其内容涉及水系统中金 属浓度的规律性、重金属在水—沉积物界面的行为、 水和沉积物中重金属形态的测定、水体底泥污染以 及金属形态与生物积累的关系等方面[9~12]。但对重 金属存在形态特征的研究还相当薄弱。本文通过对 铜陵水系沉积物中重金属形态特征的研究,为了解 重金属元素的迁移规律和防治水体重金属污染提供 理论和实验依据。

1 样品的采集及实验

1.1 采样点的选择与样品采集

铜陵矿业开采历史悠久 ,尾(废) 矿堆、尾矿库 众多 ,共有尾矿库 39 个 其中库容大于 100 万 m^3 的

就有12个分布在矿区和市区附近。

在研究区,自矿区污染源开始向下游采样至入 江口,根据污染点的分布在各支流采集样品,配套采 集水样和尾矿砂样品进行分析,共采集 12 个用作水 系重金属形态分析的样品,每个样品采集约 1.0kg。 采样点位分布见图 1。

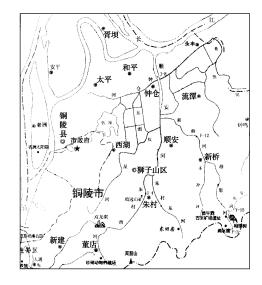


图1 铜陵市地理位置及采样点分布图

Fig.1 Diagram showing the location of Tongling area and sam ples distribution

收稿日期:2004-04-10.

^{*} 基金项目:安徽省自然科学基金项目(编号 01045002) 安徽省优秀青年科技基金项目(编号 04045063)资助 作者简介:涨 鑫(1967-) 男,安徽太和人,博士研究生,主要从事环境地球化学研究: B-m ail ghangxin8686@sohu.com

1.2 制样

将采集的水样现场分析其 pH 值、Eh、Ec(电导率),然后用超纯 HNO。调节至 pH <2 保存于酸洗过的聚乙烯塑料瓶中送至国土资源部安徽省中心实验室进行重金属含量分析。采集的水系沉积物和尾矿砂样品用聚酯塑料袋密封盛装,带回实验室在离心机上以 3 000 r/m in 离心 30 分钟 将清液和沉淀分离。清液待测 沉淀放入 70 的烘箱中烘干后,用玛瑙研钵加工磨细 过 200 目尼龙筛 混匀、装瓶,以备常量和重金属元素测定。

2 实验

2.1 沉积物性状

铜陵地表水系具有明显的分带性,上游水系河水浑浊 具有较高的 pH 值和电导率(表 1)。下游水质逐渐趋于正常,但由于农业污染和城市污水的加入,加重了河水的有机污染。上游水系如相思河和圣冲河底积物以细粒为主。相思河沉积物主要为粒度均匀的尾矿砂,圣冲河由于受新桥矿采矿活动的影响,沉积物粒度稍粗,且 pH 值较高,达到了10.6 , 电导率达到 2.3m s/cm;中游的新桥河沉积物以粉砂质为主;下游的顺安河、钟仓河和东湖残河以及西湖沉积物主要为淤泥,且有机质含量高,这有利于重金属离子的吸附和沉淀。

表 1 沉积物样品的特性

样号	粒度	T()	pН	Eh	Ec(µS/cm)
F-3	粉砂 均匀	17.1	7.96	54	716
J -4	极细 ,粘性大	16.6	7.54	27	1067
F-12	细粉砂 ,均匀	16.2	7.36	16	612
J-8	淤泥 ,粘性大	16.2	7.60	36	171
Y -15	淤泥 ,粘性大	16.2	7.93	56	399

2.2 试验部分

水系沉积物中重金属存在形态可分为水溶态、可交换态、碳酸盐态、铁锰氧化态、有机态和残渣态,由于水溶态含量较低,且性质和可交换态相似,故常并入可交换态分析。可交换态一般是指可被中性盐类提取剂提取的部分,提取剂主要是以阳离子的性质来评价的性能,一般对阴离子的作用考虑不多,通常选用的提取剂为 MgCl。虽然水溶态和可交换态在总量中所占比例不高,但由于其易被水生生物吸收。因此,该赋存状态是形态分析研究中一个重要

组成部分。研究表明 前 3 种形态稳定性差 容易被植物吸收利用 ;而后两种形态稳定性强 ;不易释放到环境中。根据铜陵矿区的具体情况 参照 Tessier的分析方法 确定沉积物重金属形态分析方法如下:

- (1)可交换态(包括水溶态)。称取 3.000g 沉积物样品于 80mL 离心管中,加入 1mol/L 的 MgCL 溶液(pH =7.0)24.00mL,在 20 恒温水浴振荡器中以 200 次/m in 的速度振荡 1h 然后在离心机上以 3500r/m in 离心 30 分钟 将上清液和沉淀分离 清液用 2%硝酸定容待测,沉淀留在原离心管中。
- (2)碳酸盐结合态。在原离心管中加入1.0 mol/L的 NaAc 溶液(HAc调至 pH =5)24.00mL在20 恒温水浴振荡器中以200次 min 的速度振荡1.5h 然后改变振荡速度至100次 min 的速度振荡16h 然后用与上述相同的方法离心分离 清液定容待测 沉淀留在离心管中。
- (3)铁锰氧化物态。在原离心管中加入0.04 mol/LNH₂OH·HCl(25% HAc作底液)溶液60.00 mL,在96 水浴恒温箱中加热3h(期间每隔10分钟搅动一次),用前述方法离心分离,清液定容待测,沉淀留在离心管中。
- (4)有机一部分硫化物态。在原离心管中加入 0.02mol/LHNO₃溶液 9.00mL ,再加入 30%的 H₂O₂ 15.00mL(HNO₃调至 pH =2.0),在 83 的恒温水浴箱中加热 1.5h(期间每隔 10分钟搅动一次);然后再加入 30%的 H₂O₂9.00mL 继续在 83 的恒温水浴箱中加热 1.1h(期间每隔 10分钟搅动一次);取出冷却至室温后加入 3.2mol/LNH₄Ac(3.2 mol/LH-NO₃)15mL,并将样品稀释至 60mL,放入 20 恒温水浴箱中静置 10h,然后用前述方法离心分离 清液待测 沉淀留在离心管中。
- (5) 残渣态。将离心管中的剩余残渣转移至聚 乙烯坩锅中,用 HF、HCl, HNO, 和 HClO, 混酸溶样。
- 以上所有形态分析的待测溶液均采用原子吸收 光谱仪测定其含量。

3 结果与讨论

沿河流向下,沉积物中重金属含量逐渐降低,在圣冲河和相思河都是以大量含硫化物矿物尾矿废渣为主,进入顺安河的支流的混合作用使得污染河流沉积物遭受剧烈淘洗。可能使含有较多硫化物矿物的河流沉积物进一步分选,沉积物中较轻矿物被河水带走,相对较重的矿物(如黄铁矿、闪锌矿和方铅矿等硫化物)沉淀下来,导致河水混合后的采样点

中沉积物的重金属含量明显升高。但这种水体的机 械淘洗过程同时导致溶解态重金属的释放仍需进一 步的探讨。通过对富含硫化物尾矿中的碳酸盐矿物 一水之间相互作用的研究表明 吸附、表面络合和同 沉淀作用是水体溶解态金属含量的控制因素[13]。 并且广泛分布干原生矿物表面的次生矿物对水体重 金属分布的影响比原生矿物更显著。研究区河水搬 运迁移过程中 部分选矿厂和废矿堆注入河道的废 渣中硫化物矿物发生氧化作用 在原生矿物表面可 能生成尚未稳定的次生矿物氧化膜。沉积物的x 粉晶衍射研究发现,新桥河和顺安河沉积物中含有 次生矿物。这表明,硫化物矿物氧化作用释放的部 分金属元素 在含较高 HCo , 水体的中和作用下[4] 在原生矿物表面形成氢化膜或次生矿物相迅速沉淀 下来 水文条件改变时又迅速返回水相中。在下游 沉积物中仍有大量原生矿物(如黄铁矿)的存在表 明:河流水环境化学条件矿物的氧化作用是十分缓 慢的 重金属在水系中的搬运主要以底砂或悬浮质 等机械搬运为主。因此,河流沉积物也是重金属迁 移的重要载体 是重要的水体重金属二次污染源。

铜陵地表水系中 Pb、 Zn、 Cu 和 Cu 的沿河分布、迁移、释放或积累是污染源、河流水文状况、悬浮物 (泥沙) 运动共同作用的结果。当水文条件发生变化时又导致溶解态重金属的释放。因此 ,悬浮物和沉积物作为河流中搬运迁移的主要载体 ,就会成为潜在的二次污染源。研究表明 ,在接纳水体中重金属污染物不易溶解 ,绝大部分重金属迅速从水相转入固相 ,即迅速结合到悬浮物或沉积物中。结合到悬浮物中的重金属在水流搬运过程中 ,当其负荷量超过搬运能力时 ,便最终进入沉积物中。以单位体积水体考虑 ,悬浮物中重金属(Pb、 Zn、 Cu 和 Cd)含量分别是溶解态含量的 10°~10°倍。因此河流悬浮物是重金属迁移的重要载体。

3.1 沉积物重金属形态分析结果

根据矿山开采对水环境的污染状况及具体测试条件等情况,对不同河流断面沉积物重金属元素进行了分析测试。图 2 是 5 个沉积物样品各形态的质量分数结果和分布特征图 表 2 列出了重金属 5 种形态值加和的合计值()。由表 2 可以看出 ,尾矿库和废矿(渣)堆周围沉积物中重金属含量显著地高于对照样和下游(入江口)水体沉积物中的含量 ,特别是鸡冠山矿附近的 5-4 样品重金属含量很高 ,是对比值 Y-15 样品重金属含量的 6.4 ~70 倍 ,显然地表水体已经受到严重污染 ,同时说明矿冶活动对

周围的影响较大,且重金属在迁移过程中迅速地沉积下来,加重了上游水系的污染。

表 2 样品中重金属含量

Table 2 The contents of the heavy m etals in sam ple

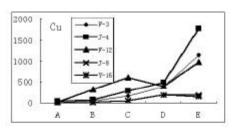
元素	F-3	J -4	F-12	J-8	Y - 15	土壤标准
Cu	1716	2656	2218	436	417	100
Pb	46.6	3560	213	126	51.5	300
Zn	610	4908	1223	5 78	238	250
Cd	1.76	36.5	50.2	38.6	1.67	0.6

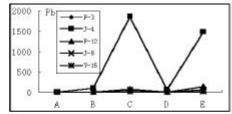
3.2 讨论

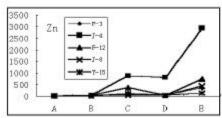
沉积物中重金属的形态主要受水体 pH 值和氧化还原电位(Eth.) 的制约及其化合物种类的影响 且不同形态的重金属在适当的水体环境条件下是可以相互转化的。目前人们普遍认为可交换态(包括水溶态)比较容易为生物吸收利用,在水生生物营养上具有重要意义。同时也是重金属产生污染的主要形态。碳酸盐态在酸性环境中易于释放出来,加重水体污染。铁锰氧化态和有机络合态对生物的有效性比较复杂。因为沉积物中所形成的铁锰氧化态和有机络合态既有易于生物特别是一些特殊细菌吸收的,也有溶解度比较低不能为生物所吸收的。在动植物分解过程中产生的低分子量有机化合物可以增加重金属对生物的有效性。

从测试结果来看(图 2),Cu、Pb、Zn、Cd 各态的分布情况为 主要以残渣态为主,一般超过50%,铁锰氧化态和有机结合态次之,可交换态和碳酸盐态含量则较低。

(1) Cu 的分布特征。从矿区附近至入江口, cu 的总含量和残渣态相对含量逐渐降低, 而可交换态含量则逐渐升高(表 3), 这是由于上游底泥中有机物的含量很低, 小于3%, 有机—部分硫化物态的 cu 实际上主要是非常稳定的 Cus, 进入下游水系中, 特别是入江口附近的钟仓河, 有机质含量增加, 使得底泥中 Cu 的各态易被溶解而增加水体的毒性。虽然底泥颗粒吸附的交换态 Cu 也可以进入孔隙水, 但吸附是一个平衡过程, 依赖于底泥—水的分配系数和时间。只有当孔隙水 Cu 浓度小于平衡浓度时, 离子交换态 Cu 才有可能解吸下来, 变为水溶充而被生物吸收。有效铜不但和全铜量有关, 而且还受水系许多理化性质控制, 尤其是粘土胶体和有机质络合作用影响更大。







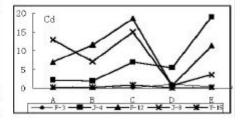


图 2 沉积物中重金属元素形态分布特征图

Fig. 2 The distribution of the species of heavy metals in sediments A 为可交换态 를 为碳酸盐态 를 为铁锰氧化态 를 为有机态 를 残渣态

表 3 不同河段沉积物中 🕰 的形态分析

Table 3 The results of Cu species in different reaches

形态	上游沉积物		中游沉积物		入江口处沉积物	
	w ₁ /10 -6	w ₂ /10 -2	w ₁ /10 -6	w ₂ /10 - 2	w ₁ /10 -6	w ₂ /10 - 2
可交换态	1.1	0.1	2.6	0.1	0.9	0.2
碳酸盐态	14.5]0.9	186.2	8.4	15.5	3.6
铁锰氧化态	88.5	5.1	391.9	17.7	47.1	10.8
有机态	285.5	16.6	239.2	10.8	188	43.1
残渣态	1326	77.3	1398	63.0	184.5	42.3

铁锰氧化态铜指结合于铁锰氧化物表面,形成配位物或同晶置代铁、锰氧化物中的 Fe、Mn 而存在于它们结构中的一部分。铁锰氧化态铜和有机态铜相比,在数量上是有差异的,但对水生生物的有效性较低。有机态铜是建立在 Cu²+对有机质具有极强亲和力的基础上的。残渣态铜是在原生和次生矿物晶格中的铜。事实上,由于各种测试试剂在提取每种形态铜时都不可能十分彻底,因此,有部分铜残留到最后也是十分自然的。

(2) Pb 的分布特征。Pb 的各态含量为铁锰氧化态和残渣态含量较高,占90%以上,可交换态和碳酸盐态含量较低。本实验的几个沉积物样品除J-4外,Pb 含量相对较低。特别是F-3的Pb 含量低于对比样品Y-15。具体原因还有待进一步探讨。

沉积物中 Pb 的生物有效性一般很小,这是因为沉积物中的有机整合配位体、铁和锰的氢氧化物吸附 Pb 的性能最强,并且 Pb² * 能与水中存在的 Co²; 、So² 、 Po³ 、 I、 Cro³ 、 S² 等多种阴离子发生沉淀作用,使 Pb 难以移动[¹⁴],所以样品中铅的铁锰氧化态含量较高,特别是 J-4 中铁锰氧化态含量超过了残渣态含量。研究表明,水相中 Pb 的浓度主

要由 Co² 、so² 控制^[15]。在中性和弱碱性水体中,铅的浓度为氢氧化物所限制;在酸性条件下,为硫酸盐所限制,酸性水体中,铅离子(Pb²⁺)的含量远高于碱性水体中的含量。铅在水体中最主要的存在形态是 PbOH⁺,还有一定数量的多核配合物,如Pb₂OH³⁺和 Pb(OH)²。氧化还原条件和 PH 条件的变化只影响到与其结合的配位基,而不影响铅本身。

(3) zn 的分布特征。分析不同样品中 zn 存在形态所占比例的情况,从图 2 可以看出,可交换态 <碳酸盐态 <有机态 <铁锰氧化态 <残渣态。铁锰氧化态 <残渣态。铁锰氧化态和残渣态锌的含量比较高,尤其是残渣态的含量超过 50%。在酸性环境中,残渣态锌的含量较高,比例超过 80%,中性环境中各种形态锌的含量比例基本一致,铁锰氧化态锌的含量比例显著增加,达 25%。需要特别指出的是有机态锌是水体有机质鳌和或络合的 zn ,有机态 zn 如果是与腐殖质类物质形成的,有机化合物不可溶,如果是单独生物化学分子如有机酸结合,那络合物就具有很好的可溶性。因此,对于水体中有机态 zn 活性也不能忽视。

由于沉积物中 zn 的总含量很高 特别是鸡冠山矿附近的 J-4 样品 zn 含量高达 4 908 x10 ⁶ ,是对比样品 x-15 zn 含量的 20 多倍。虽然可交换态和碳酸盐态相对含量低 ,但其绝对值依然较高 因此 ,水体中的 zn 具有较强的活性 ,很容易被水生生物吸收 ,从而在体内富集 进而就会通过食物链危害人体健康。

福进入水体后,大部分被胶体和悬浮物吸附,或以某种形式沉淀到底泥中。水体中底泥与悬浮物对水体镉有很强的吸附能力。 有机胶体对镉的吸附能力远大于矿物颗粒。 pH >7 时,镉被吸附的量随 pH 值增大而增加。水体中的 Cl 、OH 、SO² 等无机

配位体,可与镉离子配合形成 CdCl⁺、CdOH⁻*、Cd (OH)₂、Cd(OH)₃、CdOHCl CdSO₄等配离子。Cd²⁺在 pH <8.0 时为简单离子。pH 为 8.0 时开始生成Cd(OH)₂。由于河水中 pH 值仍在 6.5 ~8.5 之间,水中存在大量的碳酸氢根和氢氧根离子,在这种情况下,进入水体的镉会很快被水中的微粒吸附或产生化学沉淀 表现出明显的、迅速地向底泥转移的过程。所以水中检测到的镉含量较低,而在底泥中有时要高得多。镉在底泥中的累积是相对的、不稳定的,它的转移、分散与集中将重新对水环境发生影响。

4 结 论

人们对水体沉积物中重金属的含量关注不仅在于总量 而且更关注其存在形态分量 特别是水溶态和可交换态。因为底泥中重金属的存在形态与控制重金属的迁移、转化的关系密切 并影响着重金属的直接毒性大小。水生动植物吸收重金属的量有随沉积物中重金属含量增加而增高的趋势 ,但这并不是事物的本质 ,其本质是水生生物吸收重金属的浓度随沉积物中重金属有效态含量增加而增高。同时还会受混合金属离子浓度的影响 不同的生物 对不同浓度、不同比例的重金属污染水体和沉积物耐受性和吸收能力是有显著差异的 ,但混合重金属离子相互作用一般不会改变重金属离子生物体组织中的分布规律。

水系沉积物重金属形态分布特征为 :Cu、Pb、Zn 的各态分布为可交换态 <碳酸盐态 <有机态 <铁锰氧化态 <残渣态 ;Cal 的各态分布比较复杂 ,但多数为有机态 <可交换态 <残渣态 <碳酸盐态 <铁锰氧化态。

水系沉积物中重金属元素含量自上游向下游具有明显的递减趋势,但即使在入江口附近顺安河沉积物中重金属含量依然高于背景参考值,说明铜陵矿业开采活动对铜陵地表水系产生较大的影响,造成了地表水体的污染和重金属在沉积物中积累,这是应该引起矿业部门重视的问题。为了改善地表水体的水质,必须对这些水底沉积物的污染释放进行有效的控制。根据铜陵市的具体情况,可采用污染源控制和自然净化相结合的方法,例如加强尾矿库的管理,防止尾矿废水(包括废矿砂)的渗漏和暴雨季节的漫溢,对废矿堆采取围坝拦截的办法,防止酸性废水进入河流,达到从源头控制污染的效果;另一方面,在中度污染区,在有效控制外源输入后,利用

水体-沉积物系统本身的稀释、挥发、吸附、化学反应、生物作用等自然过程将污染物降低到可以忍受的浓度。目前较多采用的技术有强化的自然消减技术、原位覆盖技术、原位治理技术以及生态疏浚技术等几种水体沉积物的污染控制技术。

地表水的环境治理是一个系统工程,可以将污染源控制和自然净化法^[16]、原位覆盖、原位处理技术以及疏浚等方法综合运用来达到恢复水体水质的目的,达到满意的治理效果。

参考文献(Refereces):

- [1] 常印佛,刘湘培 吴言昌·长江中下游铜铁成矿带[M]·北京: 地质出版社 1991・
- [²] 吴长贵,孔祥久·铜陵市矿山地质灾害及防治对策[³]·安徽地 质 1999 9(3) 216-220.
- [3] 吴淦国,张达 藏文拴·铜陵矿集区构造滑脱与分层成矿研究 [J]·中国科学(P辑), 2003, 33(4), 300-308.
- [4] Berger A C , Bethke C M , Krum hansl J L . A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district [J]. Applied Geochemistry 2000 15 · 655 - 666.
- [5] Yu JaeYoung Heo Bong. Dilution and removal of dissolved metals from acid mine drainage along Imgok Creek , Korea [J]. Applied Geochemistry 2001 16(9 ~10) 1041-1053.
- [6] Gray N F. Environm ental im pact and rem ediation of acid m ine drainage; A managem ent problem [J]. Environm ental Geology.

- 1997 30(1/2) 62-71.
- [⁷] 吴攀,刘丛强·矿山环境中(重)金属的释放迁移地球化学及环境效应[引·矿物学报,²⁰⁰¹,²¹(2),²¹³⁻²¹⁸.
- [8] Sonia A. Nagorski, Johnnie N, et al. Distribution of metals in water and bed sediment in a mineral. rich watershed, Montana, USA[J]. Mine Water and the Environment, 2002, (21):121-136.
- [⁹] 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 1999.1-20.
- [10] 卢龙 汪汝成 薜纪越 ,等·黄铁矿风化过程中元素的活性及 对环境的影响[引·地质论评 ,2001 ,47(1) ,95-101 ·
- [11] 朱广伟,陈英旭,田光明·水体沉积物的污染控制技术研究进展[小元农业环境保护,2002,21(4),378-380
- [12] Blom G, Winkels H. J. Modeling sediment accumulation and dispersion of contaminants in lake I isselm eer (the Netherlands) [J].
 Water Science Technology 1998 37 (6 ~7) 17-24.
- [13] Al T A Martin C J Blowes D W . Carbonate _ m ineral/water interactions in sulfide _ rich m ine tailing [J] . Geochimica et Cosmochimica Acta 2000 64(23) 3 933-3 948.
- [14] 廖自基·微量元素的环境化学及生物效应[M]·北京:中国环境科学出版社 1992・
- [15] 程晓东,郭明新·河流底泥重金属不同形态的生物有效性 [J]·农业环境保护,2001,20(1),19-22.
- [16] Garbaciak S , Spadaro J P , Thomburg T , et al. Sequential risk mitigation and the role of natural recovery in contaminated sediment projects [J]. Water Science and Technology , 1998 , 37 (6 ~7) : 331-336.

STUDY ON CHARACTERISTICS OFHEAVY M ETAL SPECIES IN THE SEDIM ENT OF TONGLING M INE AREA

ZHANG Xin , ZHOU Tao-fa , YUAN Feng ,FAN Yu

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Distribution characteristics of the heavy metal species in sediments by sequential extraction procedure for evaluation of the forms of heavy metals in sediment in Tongling mining area. The results show that the contents of Cu, Pb, Zn and Cd in sediments of mining area are significantly higher than the normal values and have caused heavy pollution. Soluble copper, soluble lead, soluble, exchangeable, carbonate-bound, and organic matter-sulfide bound zinc, manganese with soluble, exchangeable, carbonate-bound, and Fe-Mn oxides-bound forms are also bio - available. Primary strategy of strengthening the water system self-purification of Tongling was put forwards for the improvement of the water system in Tongling mining areas.

This article used sequential extraction procedure for evaluation of the forms of heavy metals in sediment Key words: Sediment; Heavy metals pollution; Different form; Validity; Anhui province