

赫章土法炼锌区水-沉积物重金属污染的时空变化特征

彭德海, 吴攀*, 曹振兴, 杨绍章, 谢欢欢

(贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550003)

摘要 对赫章土法炼锌区河流水体和沉积物重金属污染状况及时空变化特征进行了研究。结果表明, 水体和沉积物受到多种重金属污染。地表水体中 Pb、Zn、Cd 的均值分别为 137.19×10^{-3} 、 $1\,919.38 \times 10^{-3}$ 、 $14.21 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别是地表水环境质量标准 Ⅲ类水质标准的 2.74、1.91、2.84 倍; 沉积物中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的均值分别为 702.79、3 242.8、5 427.6、32.19 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别是土壤环境质量标准三级标准的 1.76、6.49、10.86、32 倍。水体和沉积物中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 沿河流总体呈无规律性的变化, 受炼锌废渣堆和铅锌选厂影响的地点, 水体和沉积物重金属含量均较高, 污染严重。近 10 年来, 炼锌区河流水体和沉积物重金属污染仍然很严重, 水体重金属污染呈加重特征, 沉积物中 Pb、Zn 污染呈减轻趋势, Cd 和 Cu 污染则加重。

关键词 土法炼锌; 水-沉积物; 重金属污染; 时空变化

中图分类号: X832; X833 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2011)05-0979-07

Spatial and Temporal Variation Characteristics of Heavy Metal Pollution of Water – sediments in Stream of Zinc Smelting Area, Hezhang of Guizhou, China

PENG De-hai, WU Pan*, CAO Zhen-xing, YANG Shao-zhang, XIE Huan-huan

(College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract The spatial-temporal variations of heavy metals in water and sediments of a stream affected by zinc smelting industry in Hezhang, Guizhou Province, were studied. It was found that water and sediments had been polluted by heavy metals. The average concentrations of lead, zinc and cadmium in surface water were respectively 137.19×10^{-3} , $1\,919.38 \times 10^{-3}$ and $14.21 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which were 2.74, 1.91 and 2.84 times of Class Ⅲ of environmental quality standards for surface water, respectively. Also, the average concentrations of copper, lead, zinc and cadmium in sediments were 702.79, 3 242.8, 5 427.6 and 32.19 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, which were 1.76, 6.49, 10.86 and 32 times as much as the Class Ⅲ of soil environmental quality standard, respectively. Affected by the waste residue of zinc smelting and lead or zinc processing factories, concentrations of copper, lead, zinc and cadmium varied in both water and sediments along the river. In last decade, it was found that concentrations of heavy metals increased in water, which showed serious pollution in the study area. However, the contents of lead and zinc in sediments decreased and that of cadmium and copper increased at the same period.

Keywords zinc smelting; water-sediments; heavy metal contamination; spatial-temporal variation

重金属元素作为主要的环境污染物, 具有难降解、易积累、毒性大的特性^[1-2]。水体、沉积物等受重金属污染后, 不仅破坏了周边的生态系统, 而且具有通过食物链逐级富集, 危害到水生生物和人类健康的潜在风险, 从而受到环境专家学者的高度关注^[3-4]。矿产开发、选冶不仅占用土地、破坏景观, 而且产生大量的

酸性矿山废水、尾矿渣和废石。废水的排放及尾矿渣和废石的风化氧化和淋滤使其中所含的重金属由于环境条件改变, 活动性增强, 迁移进入地表水及地下水^[5], 严重污染水环境。因此, 解决矿业活动产生的废渣中重金属释放对其周围水环境的污染问题已刻不容缓^[6-7]。

2001 年以来, 关于研究区河流水体、悬浮物、沉积物、土壤和矿渣等环境介质中有毒重金属元素(Pb、Zn、Cu、Cd)的含量分布、赋存形态、活动性、生物有效性及其迁移转化规律有较多报道^[8-10]。然而, 重金属污染的时空变化特征则少有文献报道。目前研究区内矿

收稿日期 2010-10-30

基金项目: 贵州省地勘基金(黔国土资发[2009]94 号); 贵州大学研究生创新基金(校研理工 2010057)

作者简介: 彭德海(1985—), 男, 贵州大方人, 硕士研究生, 主要从事矿山环境研究。E-mail: pengdehai863@163.com

* 通讯作者: 吴攀 E-mail: pwu@gzu.edu.cn

业活动较 10 年前已有很大减少, 矿业活动的改善可能导致区内水环境中重金属的分布、赋存形态、迁移转化等发生改变。为表征近 10 年来研究区水环境中重金属污染状况, 本文对当前区内水环境中重金属污染的时空变化特征进行了新的调查研究, 以期为探索炼锌区水体和沉积物重金属污染的时空演变规律提供依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

赫章土法炼锌(铅)区是贵州省最具代表性的炼锌(铅)地区。区内矿业活动较 10 年前已有很大改善, 但冶炼废渣堆仍随处可见, 环境治理没有明显的成效。由于铅锌矿冶炼区植被破坏严重, 水土流失严重, 河流污浊, 肉眼见不到水生生物活动。该区的基本情况在相关文献中已有详细叙述^[8,10], 本文不再赘述。

1.2 样品采集

参照地表水和污水监测技术规范 (HJ/T 91—

2002), 于 2010 年元月沿研究区干流水流方向对具有水质变化研究意义的地点布设样点(图 1), 并采集了 31 件水样(含泉水样 2 件, 生产煤矿废水和废弃硫铁矿废水样各 1 件)。为表征近期的污染状况, 部分样点采集了沉积物样品。沉积物样点基本布设于水样点垂线的正下方, 在河床底部或河道岸边与水面接触之处挖取 5 cm 以上的沉积物, 用封口袋封装。每个沉积物样由在溪沟或河段 10 m 长度范围内采集的 5 个等质量样品组成, 约 1 kg, 共采集 22 件。

1.3 分析方法

水样现场测定 pH、电导率和溶解氧等理化参数, 过 0.45 μm 滤膜, 一部分滤液加 HNO₃ 至 pH<2 保存于洁净的聚乙烯塑料瓶中, 供溶解态重金属和主要阳离子分析用, 未经酸化的部分滤液用于阴离子分析。沉积物样带回实验室后经自然风干、研磨、过筛, 于干燥器中保存备用。沉积物重金属含量经聚四氟乙烯坩埚 HNO₃-HClO₄-HF 消解, 用 ICP-OES 测定。水体中主要阳离子和阴离子分别用 ICP-OES 和 IC 测定, 重

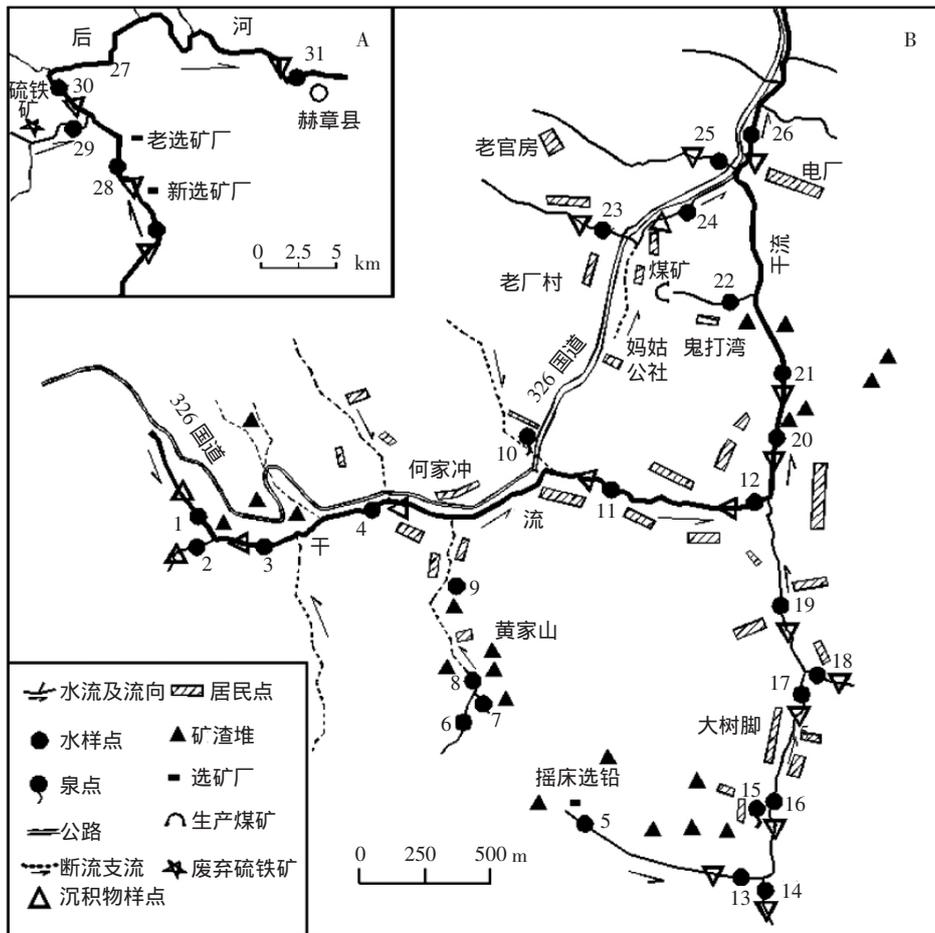


图 1 采样位置图

Figure 1 The sampling location of the study area

金属(Pb、Zn、Cu、Cd 等)含量用 ICP-MS 测定。

2 结果与讨论

2.1 水体理化参数及阴阳离子情况

研究区地表水体 pH 为 6.88~8.45, 均值为 7.66; EC 值为 35.7~956 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 均值为 489.79 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。两个泉点水样的 pH 分别为 6.82 和 7.39, EC 值分别为 93.70 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 35 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。生产煤矿废水和废弃硫铁矿废水的 pH 分别为 8.27 和 6.94, EC 值分别为 736 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 1 160 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (表 1)。总体而言, 研究区水体偏碱性, 与研究区的碳酸盐岩地质背景有关。最高 EC 值出现在废弃硫铁矿废水样点(29 号)。水体中阳离子以 Ca^{2+} 为主, 阴离子则以 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 为主(图 2)。除沿河妈姑镇居民区周围的水样点可能受生活污染影响 Na^+ 、 Cl^- 含量较高外, 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相比, 水样中的 Na^+ 、 K^+ 含量较低; 与 HCO_3^- 相比, Cl^- 、 NO_3^- 均很少。这符合碳酸盐岩地区水体主成分特点, 因为灰

岩和白云岩溶蚀后的主要阳离子是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 主要阴离子是 HCO_3^- 。受矿业活动影响, 研究区 SO_4^{2-} 含量较高, 特别是受上游选矿及周边冶炼废渣影响严重的 13 号和废弃硫铁矿废水 29 号样点表现更为明显, SO_4^{2-} 含量分别为 518.53 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 340.94 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2 重金属污染状况分析

对比国家地表水环境质量标准(GB 3838—2002)可知, 研究区地表水体中除 Cu 未超出 类水质标准外, Pb、Zn 和 Cd 的平均含量分别是 类水质标准的 2.74、1.91 倍和 2.84 倍(表 1)。泉水中重金属含量符合地下水质量标准(GB/T 14848—1993) 类水质标准, 表明泉水受矿业活动的影响不明显。煤矿废水和硫铁矿废水中 Pb、Zn 和 Cd 含量很高, 可能是矿床中含 Pb、Zn 和 Cd 矿物较多所致。沉积物中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 平均含量分别为国家土壤环境质量标准(GB 15618—1995) 三级标准的 1.76、6.49、10.86 倍和 32 倍。可见, 人类矿业活动导致了研究区内地表水体和

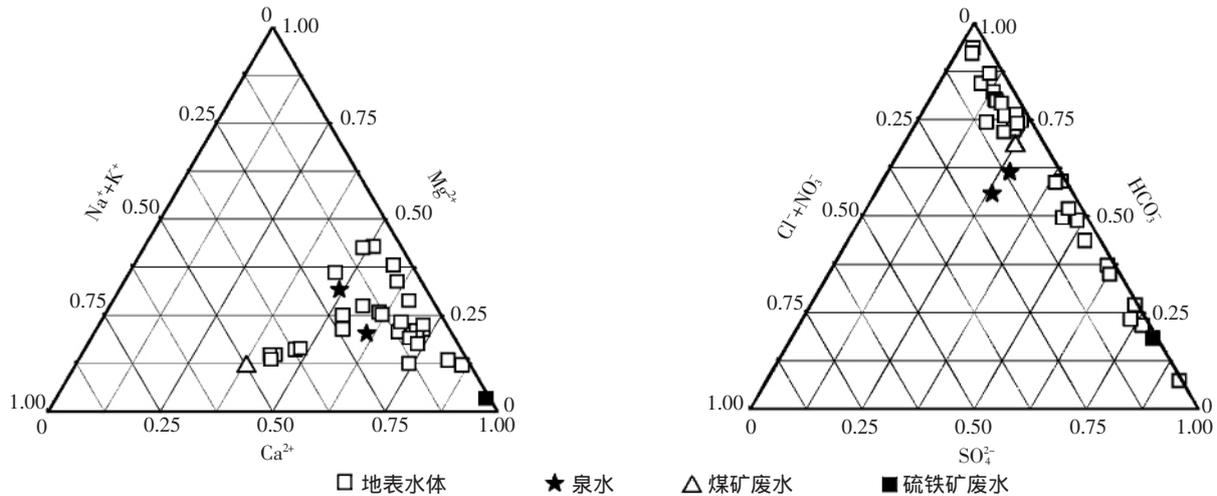


图 2 阴(阳)离子三角图

Figure 2 Ternary diagram showing anion and cation compositions

表 1 研究区水体理化参数及水体和沉积物中重金属含量

Table 1 Physical-chemical parameters and concentrations of heavy metals in water and sediments at the study area

项目	地表水(n=27)		类标准	泉水(n=2)				煤矿废水(n=1)		硫铁矿废水(n=1)		沉积物(n=22)		三级标准
	范围	均值		7.39	6.82	8.27	6.94	范围	均值					
pH	6.88~8.45	7.66	6~9	7.39	6.82	8.27	6.94							
EC	35.7~956	489.79		635.0	93.70	736.0	1 160.0							
Cu	0.59~60.25	17.26	1 000	6.28	4.78	55.75	54.75	192.51~2 601.90	702.79	400				
Pb	4.79~1 132.39	137.19	50	—	—	85.00	143.19	364.37~11 868.03	3 242.80	500				
Zn	196.25~14 325.00	1 919.38	1 000	492.50	91.75	585.0	249 000.0	739.81~17 671.71	5 427.60	500				
Cd	1.03~178.50	14.21	5	1.98	1.43	38.75	162.00	3.95~141.54	32.19	1				

注 EC 为电导率 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 水体重金属的单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 沉积物重金属的单位为 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; “—”表示低于检测限, n 为样品件数; “类标准”为地表水环境质量标准(GB 3838—2002); “三级标准”为国家土壤环境质量标准(GB 15618—1995)。

沉积物受到多种重金属污染,其中 Pb 和 Cd 严重污染 Zn 中度污染 Cu 污染较轻。

2.3 重金属污染的空间变化特征

野外调查与分析数据表明,在受炼锌废渣堆和铅锌选矿厂等影响的采样点,重金属含量明显比其他采

样点高,土法炼锌及铅锌选矿等矿业活动对周围水环境造成了很严重的污染。研究区干流水体和沉积物中 Cu、Cd、Pb 和 Zn 的空间变化特征显示,沿水流方向从上游到下游,干流水体中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 含量总体无规律性变化,但重金属污染物的变化趋势较为一

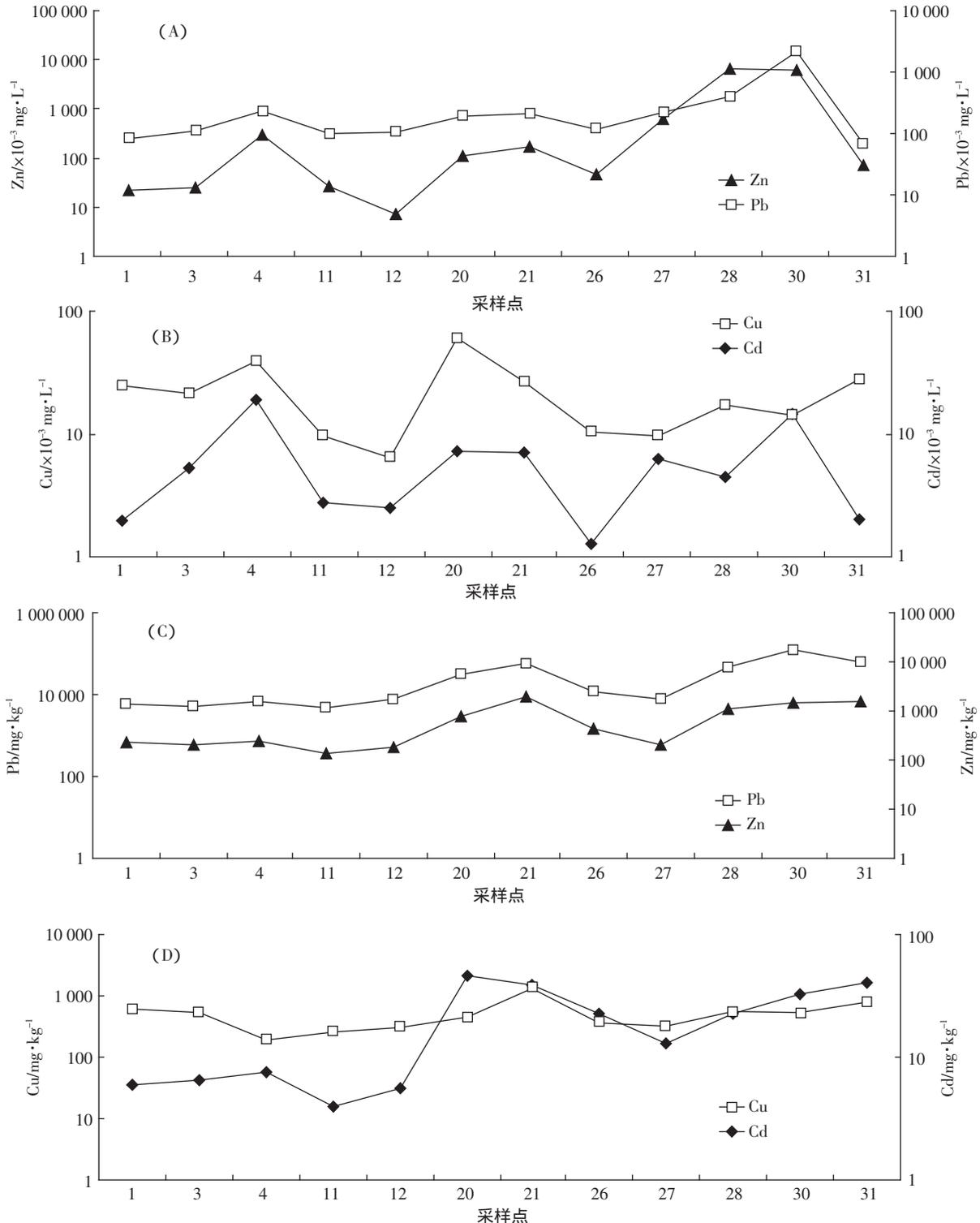


图3 研究区干流水体(A、B)和沉积物(C、D)中重金属的空间变化

Figure 3 Spatial variation of heavy metals concentrations in water(A, B) and sediments(C, D) at the study area

致,在4、21、30号样点附近出现极大值(图3)。

高值的出现可能是由于研究区干流河道周围有多处炼锌废渣堆及铅锌选厂的存在,河流受多点污染源排放的影响。另外,29号采样点硫铁矿废水支流的混合作用使得河流水体重金属含量持续升高,这种混合作用对河流溶解态金属含量的贡献很大。而重金属含量呈降低趋势可能是由于干流的自净或支流的入汇稀释作用,使得水流自身的净化作用加强^[12]。

干流沉积物中Pb、Zn、Cu和Cd含量沿河的变化与水体变化规律一致,也呈无规律性变化(图3),并且硫铁矿废水对沉积物重金属含量的影响也很大。不同环境介质中重金属空间变化特征的相似性表明其污染来源的一致性^[13-14],因为水体和沉积物同时受废渣堆和铅锌选矿等污染源的影响。对比分析河流水体和沉积物中的重金属含量变化表明(图3、图4),沉积物中重金属含量很高,水体中重金属含量相对低。可能与炼锌废渣的机械搬运到河床沉积有关^[15]。

2.4 重金属污染的时间变化特征

2001年以来,研究区水环境重金属污染的相关报道较多^[6,8,10,15-16]。为表征近10年该区水环境重金属污染变化状况及上游废渣堆和下游选矿厂等对地表水环境的影响,笔者对与2001年采样点相同的4处

水样和沉积物样进行了对比和分析。

对比分析2001年和2010年水体和沉积物中重金属含量的沿程变化可知,目前研究区水体重金属污染呈加重特征,沉积物中Pb、Zn污染呈减轻趋势,而Cd和Cu污染则加重,沉积物中重金属的总量仍然很高(图5、图6)。水体和沉积物中重金属呈现上述特征变化,可能与炼锌区地表的植被破坏、水土流失及下游矿业活动有关,大量废渣或受污染的土壤被带至河流中^[17],由于河流水环境条件的变化导致沉积物中重金属释放至水体中。总体而言,受上游炼锌废渣堆和下游铅锌选矿厂的影响,近10年来研究区河流水体和沉积物重金属污染仍然很严重,应引起政府和社会的高度关注。

3 结论

(1)研究区地表水体和沉积物中受多种重金属污染。地表水体中Pb、Zn、Cd、Cu的均值分别为 $137.19 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1\,919.38 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $14.21 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $17.26 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,分别是地表水环境质量标准(Ⅲ类)水质标准的2.74、1.91、2.84倍。沉积物中Pb、Zn、Cd、Cu的均值分别为3242.80、5427.60、32.19 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和702.79 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,分别是土壤环境质量标准(Ⅲ级)的

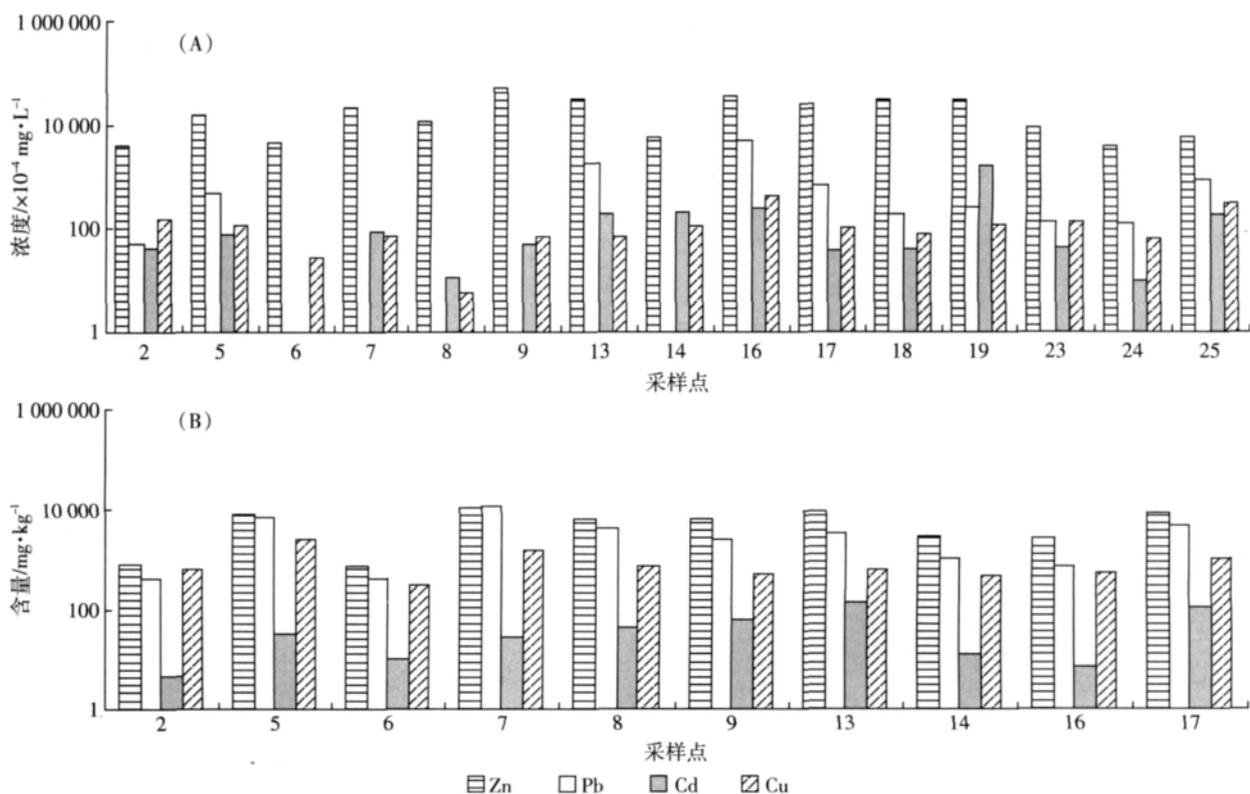


图4 研究区部分地表水体(A)和沉积物(B)的重金属分布

Figure 4 Concentration of heavy metals in some water(A) and sediments(B) samples at the study area

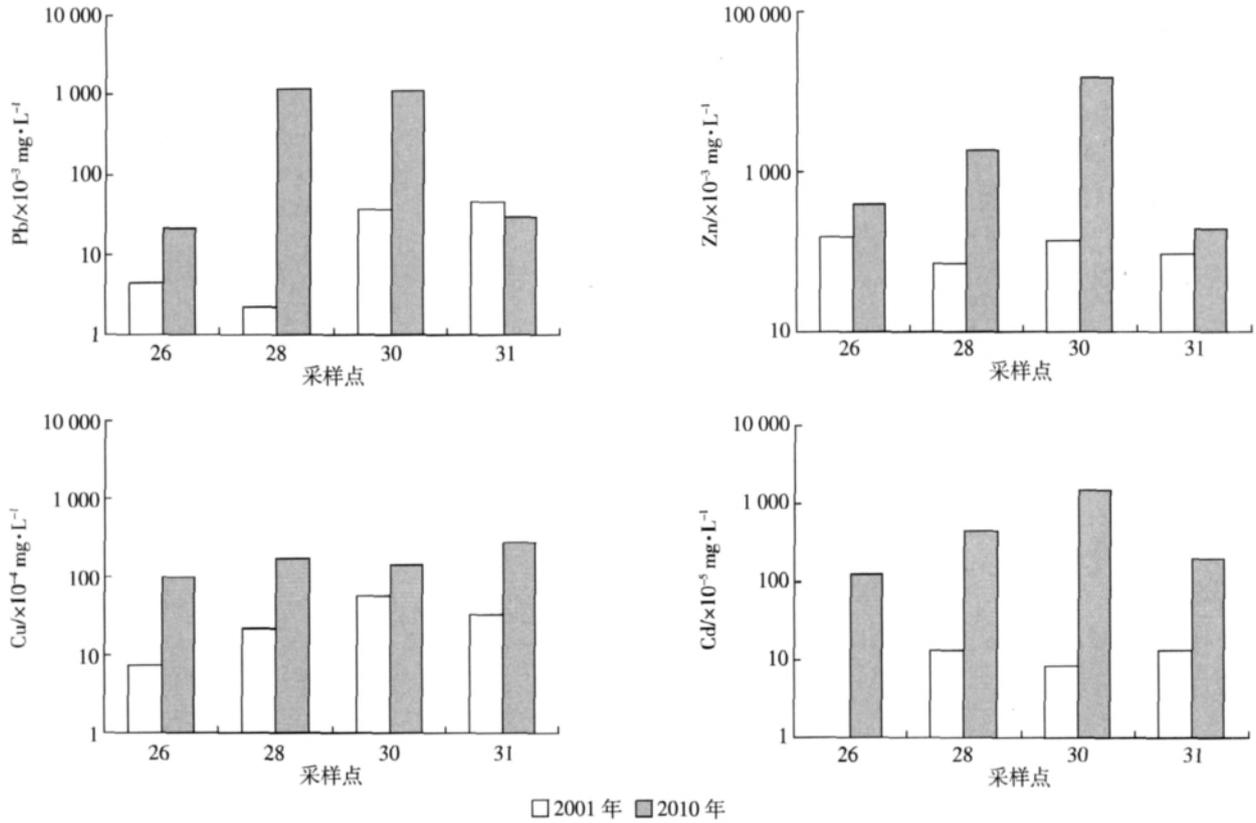


图5 研究区4个采样点水体中重金属的时间变化

Figure 5 Heavy metals temporal variation in four water samples collected from the study area

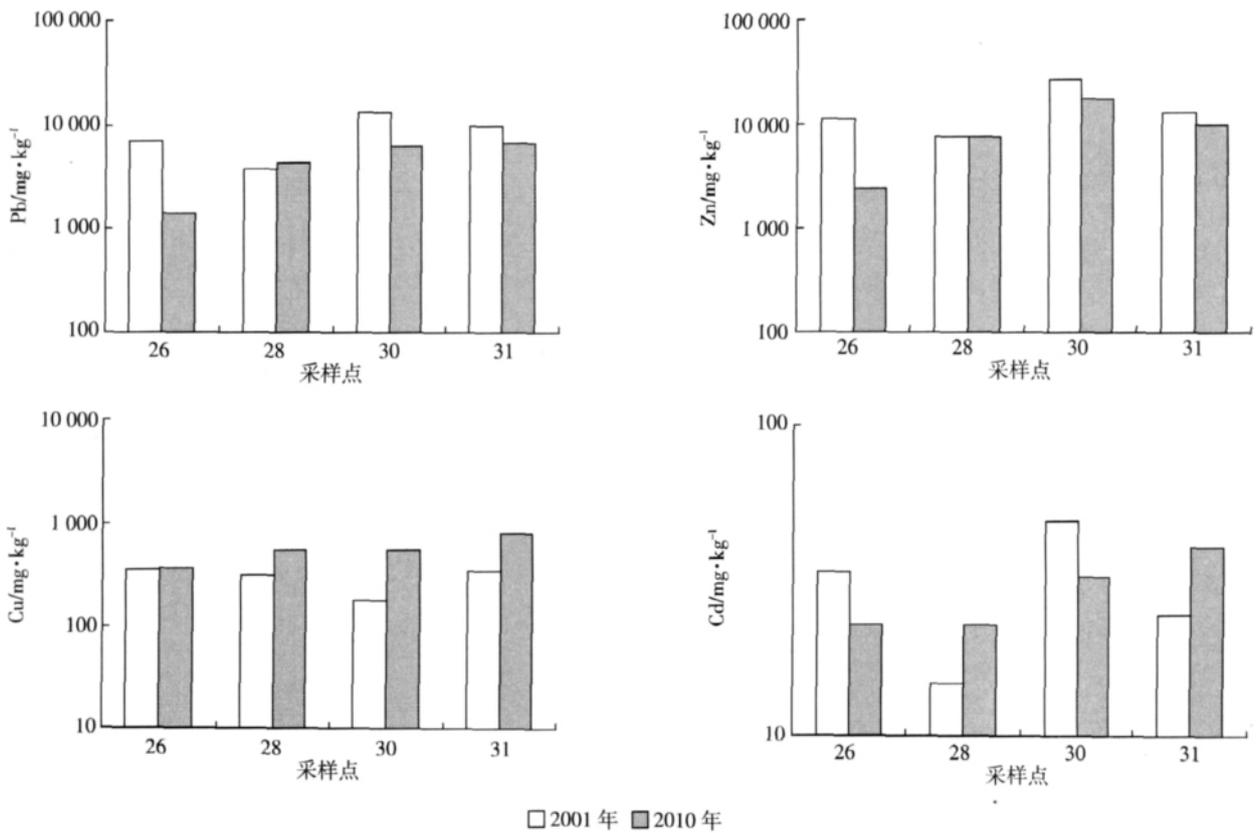


图6 研究区4个采样点沉积物中重金属的时间变化

Figure 6 Heavy metals temporal variation in four sediment samples collected from the study area

1.76、6.49、10.86 倍和 32 倍。

(2) 污染来源相同的水体和沉积物中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 沿河总体的变化趋势一致, 但沿河变化无规律性。受炼锌废渣堆和铅锌选矿厂影响的地点, 水体和沉积物重金属含量均较高, 污染严重。

(3) 近 10 年来, 炼锌废渣堆和铅锌选矿厂等对研究区河流水体和沉积物的重金属污染仍然很严重。水体中重金属污染加重, 沉积物中 Pb、Zn 污染呈减轻趋势, Cd、Cu 污染则加重。

参考文献:

- [1] Oyarzun R, Lillo J, Lopez-Garcia J A, et al. The mazarron Pb-(Ag)-Zn mining district(SE Spain) as a source of heavy metal contamination in a semiarid realm: Geochemical data from mine wastes, soils, and stream sediments [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010.
- [2] Ikem A, Egiebor N O, Nyavor K. Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee Lake, Southeastern USA[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2003, 149: 51-75.
- [3] 石志芳, 姜霞, 杨苏文, 等. 巢湖表层沉积物中重金属污染的时空变化特征及潜在生态风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(5): 948-954.
- SHI Zhi-fang, JIANG Xia, YANG Su-wen, et al. The spatial and temporal variation characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metal pollution in surface sediments of Chaohu, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(5): 948-954.
- [4] 朱程, 马陶武, 周科, 等. 湘西河流表层沉积物重金属污染特征及其潜在生态毒性风险[J]. *生态学报*, 2010, 30(15): 3982-3993.
- ZHU Cheng, MA Tao-wu, ZHOU Ke, et al. Pollution characteristics and potential ecotoxicity risk of heavy metals in surface river sediments of western Hunan[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(15): 3982-3993.
- [5] Berger A C, Bethke C M, Krumhansl J L. A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district[J]. *Appl Geochem*, 2000, 15: 655-666.
- [6] 吴攀, 刘丛强, 杨元根, 等. 矿山环境中(重)金属的释放迁移地球化学及环境效应[J]. *矿物学报*, 2001(2): 213-218.
- WU Pan, LIU Cong-qiang, YANG Yuan-gen, et al. Release and transport of (heavy) metals and their environmental effect in mining activities [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2001(2): 213-218.
- [7] 付善明, 周永章, 赵宇, 等. 广东大宝山铁多金属矿废水对河流沿岸土壤的重金属污染[J]. *环境科学*, 2007, 28(4): 806-812.
- FU Shan-ming, ZHOU Yong-zhang, ZHAO Yu, et al. Study on heavy metals in soils contaminated by acid mine drainage from Dabaoshan mine, Guangdong[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4): 806-812.
- [8] 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.
- WU Pan, LIU Cong-qiang, ZHANG Guo-ping, et al. Characteristics of heavy metal pollution in stream of zinc smelting area, Northwest of Guizhou[J]. *Agro-Environment Protection*, 2002, 21(5): 443-446.
- [9] Pizarro J, Vergara P M, Rodriguze J A, et al. Heavy metals in northern Chilean rivers: Spatial variation and temporal trends[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181: 747-754.
- [10] 张国平, 刘丛强, 杨元根, 等. 贵州省几个典型金属矿区周围河水的重金属分布特征[J]. *地球与环境*, 2004, 32(1): 82-85.
- ZHANG Guo-ping, LIU Cong-qiang, YANG Yuan-gen, et al. Distribution of heavy metals in downstream river waters in the surroundings of several typical metal mines in Guizhou Province[J]. *Earth and Environment*, 2004, 32(1): 82-85.
- [11] 韩贵琳, 刘丛强. 贵州乌江水系的水文地球化学研究[J]. *中国岩溶*, 2000, 19(1): 35-43.
- HAN Gui-lin, LIU Cong-qiang. Hydrogeochemistry of Wujiang river in Guizhou Province[J]. *Carsologica Sinica*, 2000, 19(1): 35-43.
- [12] 符志友, 杨元根, 吴丰昌, 等. 铅锌矿区地表环境中重金属元素的时空动态变化及生物有效性探讨[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2008, 27(1): 89-98.
- FU Zhi-you, YANG Yuan-gen, WU Feng-chang, et al. Advances of the research on temporal and spatial dynamic variation and the bioavailability of heavy metals in the surface environments of lead/zinc mines[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2008, 27(1): 89-98.
- [13] 吴燕红, 曹斌, 夏建新. 铅锌矿区环境中重金属含量及其分布特征[J]. *科技导报*, 2008, 26(8): 56-62.
- WU Yan-hong, CAO Bin, XIA Jian-xin. Contents and distribution of heavy metals in the environment of Pb-Zn mining area [J]. *Science & Technology Review*, 2008, 26(8): 56-62.
- [14] 张晓军, 胡明安. 大冶铁山地区河流水体及水系沉积物中重金属元素分布特征[J]. *地质科技情报*, 2006, 25(2): 89-92.
- ZHANG Xiao-jun, HU Ming-an. Heavy metal distribution of creek water and its sediments in Tieshan, Daye, Hubei Province [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2006, 25(2): 89-92.
- [15] 杨元根, 刘丛强, 吴攀, 等. 贵州赫章土法炼锌导致的重金属积累[J]. *矿物学报*, 2003, 23(3): 255-262.
- YANG Yuan-gen, LIU Cong-qiang, WU Pan, et al. Zinc smelting—an important factor leading to heavy metal accumulation in soils and sediments in Hezhang County, Guizhou Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2003, 23(3): 255-262.
- [16] 吴攀, 刘丛强, 张国平, 等. 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[J]. *农村生态环境*, 2004, 20(3): 28-31.
- WU Pan, LIU Cong-qiang, ZHANG Guo-ping, et al. Chemical forms and ecological risks of heavy metals in river sediment at carbonate mining area[J]. *Rural Eco-Environment*, 2004, 20(3): 28-31.
- [17] 敖子强, 林文杰, 严重玲, 等. 土法炼锌区土壤重金属形态及其转化[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2): 564-569.
- AO Zi-qiang, LIN Wen-jie, YAN Chong-ling, et al. Speciation and transformation of heavy metals in the indigenous zinc smelting area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 564-569.