

攀枝花尾矿库溪流中钒的分布及化学形态*

王 蕾 滕彦国** 王金生 肖 杰 张庆强 矫旭东

(北京师范大学水科学研究院, 北京, 100875)

摘 要 采用 ICP-AES 方法测定攀枝花尾矿库溪流水、悬浮物、沉积物中钒的含量, 以及沉积物中钒的化学形态. 结果表明: 不同介质中钒的含量均高于全球钒的平均值; 钒主要存在于沉积物及悬浮物中; 水中钒的含量主要与沉积物中钒的含量及存在形态有关; 沉积物中的钒以残留态为主, 各形态钒的比例主要受上覆水体理化性质的影响.

关键词 钒, 化学形态, 分布, 悬浮物, 沉积物, 水.

由于水、悬浮物、沉积物中的钒可以相互转化, 因此开展水体中钒的分布和化学形态研究, 对于揭示水体中钒的化学行为及潜在生态危害具有积极意义.

本文以攀枝花尾矿库下游的溪流为例, 研究钒在水、悬浮物、沉积物中的分布特征及相互转化关系, 测定沉积物中钒的化学形态及影响因素, 初步分析了水体钒污染的潜在生态风险.

1 样品采集与分析

分别采集了攀枝花尾矿库上游及下游溪流中的水、沉积物和悬浮物样品, 采样点的环境特征见表 1. 水样用聚乙烯塑料瓶密封保存, 并加入稀硝酸使水呈酸性, 放置在冰箱内保存待测. 水样通过真空泵抽滤获得悬浮物样品, 室温干燥磨细后过 0.063 mm 筛, 称重后用聚乙烯塑料袋盛装待测.

单个沉积物样品重约 1.5 kg, 用聚乙烯塑料自封袋盛装, 室温干燥后过 2 mm 筛, 剔除所有石块、砂砾及动植物碎片等, 磨细后过 0.063 mm 筛, 称取 1g 供分析测试用.

表 1 采样点的环境特征

Table 1 Environmental characteristics of the sampling site

采样点	取样点特征描述	采样点	取样点特征描述
1	尾矿库上游溪水清澈透明, 沉积物以粉砂和泥为主	7	尾矿库下游溪水, 沉积物以粗-中砂为主并含有尾矿砂
2	尾矿库库水, 水下为尾矿砂	8	尾矿库下游溪水, 沉积物以粗-中砂为主并含有尾矿砂
3	尾矿库下游溪水, 沉积物以粗-中砂为主并含有尾矿砂	9	金沙江水, 河漫滩沉积物以粉砂、泥和粘土为主
4	尾矿库下游溪水, 沉积物以粗-中砂为主并含有尾矿砂	10	金沙江水, 河漫滩沉积物以粉砂、泥和粘土为主
5	尾矿库下游溪水, 沉积物以粗-中砂为主并含有尾矿砂	11	尾矿库下游溪水 (含钛白粉厂排污管道渗出的污水), 沉积物以中-细砂为主
6	钛白粉厂排污管道渗出的污水, 水呈红褐色, 沉积物以中砂为主		

悬浮物和沉积物样品的分析, 通过四酸消解溶样, 采用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 方法测定钒的含量. 采用改进的 BCR 三步法提取沉积物中钒的形态, 采用 ICP-AES 测定每一步提取液中钒的含量. 水的 pH 值采用现场原位测定的方法, 即在采样时利用 pH 值计测定水的 pH 值, 水中钒的含量采用 ICP-AES 方法直接测定.

2 溪水、沉积物、悬浮物中钒的分布特征

2.1 溪水中钒的分布

2008 年 6 月 27 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (40603017) 资助项目. ** 通讯联系人, E-mail: teng1974@163.com

溪水原水及过滤水中钒的含量差别不大, 表明水中的钒已达到饱和. 在过滤水中, 攀枝花尾矿库上游溪水 (采样点 1) 中钒的含量较低 ($0.076\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 尾矿库 (采样点 2) 及其下游溪水 (采样点 3、4、5、7、8、11) 中钒的含量范围为 $0.094\text{--}0.285\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 采样点 9 和 10 的水样中钒的含量分别为 $0.020\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.022\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 我国生活饮用水水质卫生规范规定钒的标准为 $0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 与之对比可以发现, 除金沙江水外, 其它样点水中钒的含量均超过这一标准, 且采样点中最高值约为该值的 5.4 倍. 从钒的分布特征看 (表 2), 尾矿库下游较尾矿库上游高, 在含硫酸的废水汇入后, 水中钒的含量增加, 可能与沉积物及悬浮物中钒在酸性条件下的释放有关. 虽然溪水中钒的含量较高, 但由于溪流水流量较小, 且具有季节性特征, 因此, 对金沙江水中钒的含量影响不大. 尽管如此, 金沙江攀枝花段钒的含量远高于金沙江水环境背景值 ($0.02\text{--}0.46\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[1], 应引起重视.

表 2 溪水、沉积物、悬浮物中钒的含量
Table 2 Vanadium content in water, sediment and supends along the stream

样品编号	pH	非过滤水 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	过滤水 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	沉积物 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	悬浮物 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
1	6.8	0.076	0.076	96	—
2	7.3	0.093	0.094	669	463
3	7.2	0.135	0.135	—	—
4	7.4	0.201	0.192	1792	1723
5	7.6	0.181	0.173	1482	437
6	2.8	0.268	0.285	169	259
7	4.0	0.116	0.123	1816	2058
8	6.7	0.143	0.130	542	361
9	7.1	0.020	0.021	279	—
10	6.5	0.022	0.020	622	1505
11	5.5	0.136	0.137	663	1167

2.2 悬浮物和沉积物中钒的分布

悬浮物中钒的含量范围为 $259\text{--}2058\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 金沙江水 (采样点 10) 悬浮物中钒的含量为 $1505\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 沉积物中钒的含量范围为 $96\text{--}1816\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 金沙江河漫滩沉积物 (采样点 9、10) 中钒的含量分别为 $279\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $622\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 在沉积物中, 钒的全球页岩平均值为 $140\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 攀枝花尾矿库溪流沉积物中钒的含量远比该值高, 最高值约为该平均值的 13 倍. 造成这一现象的原因可能是由于研究区钒钛磁铁矿中钒含量很高导致整个研究区域钒背景值较高^[2]. 从悬浮物和沉积物中钒的分布特征看 (表 2), 自尾矿库至下游钛白粉厂酸性废水汇入前, 钒的含量升高, 酸性废水汇入处钒的含量降低, 此后又逐渐升高, 表明溪水的酸碱性对沉积物及悬浮物中钒的含量有一定的影响. 钒钛磁铁矿矿石及尾矿石在长期堆积过程中经风化淋滤作用引起水体的钒污染, 同时降尘的作用对地表水的水质也会造成一定的影响^[3], 最终水中污染物在悬浮物中大量富集, 再由悬浮物的沉淀作用造成沉积物的污染及沉积物上浮引起的对水体的二次污染.

2.3 悬浮物-水-沉积物中钒的转化关系

采用分配系数来定量研究水-悬浮物和水-沉积物之间的元素转化关系, 分配系数可表示为:

$$K = C_s / C_w$$

式中, C_s 为元素在固体 (悬浮物、沉积物) 中的含量; C_w 为元素在水中的含量.

攀枝花尾矿库溪流中钒在悬浮物-水体系的分配系数为 $969\text{--}17685\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, 钒在沉积物-水体系的分配系数为 $631\text{--}15609\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, 可见钒在沉积物-水和悬浮物-水中的分配系数均很大, 表明钒主要分布在沉积物和悬浮物中.

3 沉积物中钒的化学形态及影响因素

3.1 沉积物中钒的化学形态

攀枝花尾矿库溪流沉积物中钒的各种形态及比例见表 3 沉积物中钒的含量分布特征与沉积物中

元素分布特征相似，均在钛白粉厂废液汇合处达到最高值。由表 3 可见，不同形态钒的含量占沉积物中钒总含量的比例差别很大。其中酸溶态所占比例最小，在 2% 以下；残留态的钒所占比例最大，基本在 70% 以上；可还原态与可氧化态所占比例相差不多，在不同采样点含量有所区别。尽管酸溶态的钒所占比例较小，但其含量范围变化较大，为 0.99—45.02 mg• kg⁻¹。酸溶态、可氧化态、可还原态的钒都具有潜在的地球化学活性，在环境条件变化时可以转化为能被生物直接吸收的钒，在尾矿库下游的溪流沉积物中三者的含量之和较高（30.41—776.12 mg• kg⁻¹），具有较高的生物有效性。

表 3 沉积物中不同形态钒的含量 (mg• kg⁻¹)
Table 3 Chemical speciation and fractionation of vanadium in the sediment

采样点	酸溶态	可还原态	可氧化态	残留态	总含量
1	1.75	6.35	10.89	85.52	104.50
2	3.44	7.11	2.41	631.76	644.71
4	45.02	306.64	236.73	1772.245	2360.64
5	24.58	308.41	237.79	1516.36	2087.14
6	2.33	44.61	30.86	339.75	417.34
7	21.61	394.69	359.82	1758.38	2534.50
8	0.99	10.11	19.31	533.75	564.16
10	1.26	35.99	15.23	575.86	628.34

3.2 沉积物中钒形态的影响因素

沉积物中钒的形态与沉积物中的总钒含量、水中钒的含量、悬浮物中钒的含量、沉积物中铁的含量、沉积物中锰的含量以及 pH 值的关系见表 4。由表 4 可见，沉积物中各种形态的钒均与沉积物中的总钒、沉积物中的 Mn 和水中的钒具有明显的正相关关系，与悬浮物中的钒具有一定的正相关关系，与水的 pH 值关系不明显；沉积物中的残渣态的钒与沉积物中铁的含量也有一定的相关性。

由于悬浮物一直处于非静止状态，且悬浮物中有一部分为沉积物的上浮，因此，对水中组分的影响主要来源于沉积物中化学成分的二次释放作用。同时由于除残留态的其它三种化学形态在不同外界条件的影响下更容易释放，因此这三种形态钒的含量对水中钒含量的影响更为突出，而研究区水及沉积物中钒含量过高导致部分水中钒含量达到饱和，可能是引起沉积物中酸溶态的钒与水样中钒含量相关性稍差的原因。

表 4 几种影响因素与钒形态的关系
Table 4 Relationship between some factors and vanadium speciation

	沉积物中 V	水中 V	悬浮物中 V	水的 pH	沉积物中 Fe	沉积物中 Mn
酸溶态	0.89	0.60	0.48	0.28	0.25	0.82
可还原态	0.96	0.74	0.56	-0.01	0.16	0.83
可氧化态	0.94	0.72	0.60	-0.07	0.14	0.79
残留态	0.99	0.60	0.60	0.14	0.43	0.91

综上所述，攀枝花尾矿库地区溪流中水、悬浮物和沉积物中钒的含量存在较大差异，溪水受污染最严重处钒含量为“生活饮用水水质卫生规范”标准值（0.05mg• l⁻¹）的 5.4 倍，沉积物中污染最严重处钒的含量为全球页岩中钒平均含量（140mg• l⁻¹）的 13 倍。溪流中钒在沉积物-水和悬浮物-水中的分配系数分别为 631—15609 L• kg⁻¹和 969—17685 L• kg⁻¹，表明钒主要存在于沉积物及悬浮物中，且主要以残留态形式存在。另外，沉积物中各种形态的钒均与沉积物中的总钒和沉积物中锰的含量呈明显的正相关关系，与悬浮物中的钒具有一定的正相关关系，沉积物中钒含量与水的 pH 值关系不明显。酸溶态钒与水中钒含量相关性稍差。

参 考 文 献

- [1] 张立诚, 余中盛, 章申, 长江水系水环境化学元素系列专著 (2): 水环境化学元素研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996, 57—59
- [2] 滕彦国, 倪师军, 虞先国等, 攀枝花地区河流沉积物的重金属污染研究 [J]. 长江流域资源与环境, 2003, 12 (6): 569—573
- [3] 杨靖中, 刘富中, 攀矿废水污染的现状评估及其防治对策 [J]. 昆明工学院学报, 1995, 20 (5): 63—71

DISTRIBUTION AND CHEMICAL SPECIATION OF VANADIUM IN DOWNSTREAM OF PANZHU TAILING DAM

WANG Lei TENG Yan-guo WANG Jin-sheng XIAO Jie

ZHANG Qing-qiang JIAO Xu-dong

(College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China)

ABSTRACT

A total of 11 water samples, 11 sediment samples, and 9 suspended substance samples were collected along the stream through the Panzhu Tailing-dam. The total concentrations of vanadium in water, suspended substance and sediment were analyzed by ICP-AES method, and the chemical speciation of vanadium in the sediment was analyzed by improved BCR three-step sequential extraction procedure. In the study area, the total contents of vanadium in water, sediment and suspended substance were higher than those average values of the world, and vanadium distributed in the sediment and suspended substance. The concentration of vanadium ranged from $0.094 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $0.285 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in the stream water, which was far greater than China Sanitary Standard for Drinking Water Quality ($0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). The concentration of vanadium ranged from $96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $1816 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in the sediment, which was higher than that in shale ($140 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). The residual fractionation of vanadium was dominant in the sediment. Oxidizable, reducible and soluble component were bioavailability under a certain condition, while the ecological risk was potential because of vanadium bioavailability was high.

Keywords vanadium, chemical speciation, distribution, suspended substance, sediment, water