

淮南泥河沉积物中重金属总量及形态分析\*

何 灿<sup>1, 2</sup> 高良敏<sup>1\*\*</sup> 刘玉玲<sup>1</sup> 宁桂兴<sup>3</sup> 张存良<sup>1</sup> 文 辉<sup>1</sup> 管 永<sup>1</sup> 牛司平<sup>1</sup>

( 1 安徽理工大学地球与环境学院, 淮南, 232001; 2 北京万邦达环保技术股份有限公司, 北京, 100875  
3 北京桑德环保集团有限公司研发中心, 北京, 101102)

泥河位于安徽省淮南市潘集区, 长期以来, 泥河接纳了大量的工业废水、废渣和废气, 河流中的沉积物作为水体中重金属的重要归宿, 是水环境中重金属的指示剂, 也是水体的二次污染源, 容易导致生态环境恶化.

本文在总量分析的基础上, 采用 BCR 三步分级提取分离的方法对泥河不同断面表层沉积物中 6 种重金属元素的赋存形态进行了研究, 探讨了沉积物中重金属直接和潜在的危害程度, 为评价重金属污染状况和潜在风险提供依据.

1 样品的采集与分析

在泥河上设置 8 个采样断面 (A—H), 每个采样断面设置 3—5 个采样点; 采集表层 (0—10 cm) 沉积物样品 1—2 kg, 混合均匀后放到阴凉处风干, 去除杂质, 采用四分法取出 100 g 磨碎后过 200 目尼龙筛, 冷藏待用.

Cu、Zn、Ni、Pb、Cd 等按照 GB/T 17138—1997、GB/T 17139—1997、GB/T 17141—1997 消解, 用 TAS-986 原子吸收分光光度计测定; 沉积物中的总汞直接采用 AMA254 汞分析仪分析.

重金属元素形态组成连续提取采用 BCR 方法, 即将重金属的形态分为 B1 醋酸可提取态 (水溶态、可交换态与碳酸盐结合态)、B2 可还原提取态 (铁-锰氧化物结合态)、B3 可氧化提取态 (有机物及硫化物结合态) 和 B4 残渣态.

湿表层沉积物混合样品 pH 值及氧化还原电位 ( $E_h$ ) 的测定用 PB-20 型酸度计; 有机质含量采用灼烧法.

2 重金属总量的分布特征

2.1 浓度水平

泥河表层沉积物的重金属元素含量见表 1. Hg 和 Cd 元素各采样点含量均高于淮南市土壤背景值, 可见这两种金属元素在泥河有明显的富集现象, 而 Ni 也有一半采样点高于背景值, 可见 Ni 也有明显的富集. 其中 Cd 污染最为严重, 富集系数 (实测与背景值的比值) 为 19—42.83, 其次为 Hg, 富集系数为 1.3—3.9. 结合土壤背景值的评价结果, 从沉积物重金属的总量来看, 重金属的污染程度次序为: Cd>Hg>Ni>Cu>Zn>Pb.

表 1 泥河表层沉积物中重金属含量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )、有机质含量 (% )、 $E_h$  (mV) 及 pH 值

| 站 位  | Cu    | Zn    | Ni     | Pb    | Cd   | Hg    | pH                                  | $E_h$  | 有机质含量 |
|------|-------|-------|--------|-------|------|-------|-------------------------------------|--------|-------|
| A    | 22.98 | 74.76 | 29.49  | 15.89 | 1.84 | 0.032 | 7.88                                | −59    | 0.78  |
| B    | 35.12 | 81.82 | 31.43  | 18.68 | 2.57 | 0.082 | 8.11                                | −60    | 1.71  |
| C    | 23.42 | 83.75 | 15.15  | 12.14 | 1.14 | 0.09  | 7.81                                | −45    | 3.36  |
| D    | 22.31 | 74.78 | 21.75  | 15.22 | 2.07 | 0.03  | 7.91                                | −53    | 2.33  |
| E    | 18.53 | 66.93 | 18.23  | 14.60 | 1.64 | 0.036 | 8.06                                | −60    | 1.40  |
| F    | 30.62 | 75.82 | 35.43  | 19.30 | 2.36 | 0.09  | 7.94                                | −63    | 2.02  |
| G    | 20.04 | 71.32 | 24.43  | 16.51 | 1.8  | 0.032 | 8.16                                | −72    | 0.16  |
| H    | 23.06 | 71.36 | 26.19  | 16.77 | 1.93 | 0.048 | 8.09                                | −59    | 1.30  |
| 均值   | 24.51 | 75.07 | 25.26  | 16.14 | 1.92 | 0.055 | 7.99                                | −58.88 | 1.63  |
| 变异系数 | 0.23  | 0.07  | 0.27   | 0.14  | 0.23 | 0.50  | 0.02                                | 0.13   | 0.60  |
| 煤矸石  | 42.05 | 58.48 | 211.11 | 32.22 | 2.42 | 0.076 | 注: 淮南矿区煤矸石重金属元素含量 <sup>[1, 2]</sup> |        |       |
| 背景值  | 24.2  | 81    | 26     | 30.5  | 0.06 | 0.023 | 注: 淮南市土壤重金属元素背景值 <sup>[3]</sup>     |        |       |

2.2 空间分布

沉积物中重金属的含量沿程变化类似, 在 B 站位普遍偏高, 可能因为附近长期堆放的矸石中的重金属向泥河底泥

2009 年 12 月 25 日收稿.

\* 中美国际合作、中国环境健康项目 (USA ID Coop Agreement NO. 486-A-00-06-00014-00); 安徽省 2007 年国际科技合作计划项目 (NO. 07080703003).

\*\* 通讯联系人, E-mail: gao lm@ 163. com

中迁移富集。虽然淮南矿区煤矸石的主要成分是  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[2]</sup>, 但是也含有多种有害微量元素, 研究表明<sup>[1-2]</sup>, 淮南矿区煤矸石中 Cd、Ni、Hg、Cu 和 Pb 等金属元素含量不同程度超过了淮南市土壤背景值, 尤以 Cd 最为严重, 矿区塌陷区水 (pH = 7.5—9.0) 和地下水 (pH = 6.0—9.0) 对煤矸石堆不断浇灌, 加上淮南雨水 (pH = 5.1—7.5) 的不断淋滤, 加速了煤矸石的风化和重金属元素的淋溶。此外, 该站位还可能受到电厂的影响。

F 站位重金属含量都存在增大的现象, 从 C 站位到 D 站位 Pb、Cd、Ni 三种金属含量有明显增加的现象, 可能与塌陷塘水体特殊性有关, 煤矸石与弱碱性河水之间进行长期的水-岩作用, 势必引起所含重金属元素的迁移。淮南矿区煤矸石中 Ni、Cd、Pb 元素的平均含量<sup>[1-2]</sup>分别为  $211.14\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2.42\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $32.22\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 研究表明<sup>[4]</sup>在弱碱性环境下 Cd 比 Ni、Pb 容易从煤矸石中释放出来, 因此, Ni 和 Pb 的来源还可能与大气沉降有关。

2.3 总体分布与理化性质

从总体分布规律看, 所有元素测点间含量变化较小, 最高值与最低值相差不大, 相差最大的是 Hg, 而 Hg 的空间变异系数也最大, 表明泥河沉积物中 Hg 含量空间分布不均匀, 离散性相对较大。泥河表层沉积物整体呈现弱碱性, 各站 pH 无明显变化, 比河水 pH 值 (平均在 8.54 左右) 低; 而沉积物有机质含量介于 0.16%—3.36%, 变化无规律。

3 重金属形态特征与生物有效性分析

3.1 总体形态特征

对 A、B、C、D、E、F、G 7 个采样点的表层沉积物样品中 6 种金属的形态进行了分析, 每种形态占总量的比例见表 2。其中, Hg、Zn 和 Cd 主要以 B4 残渣态形式存在; Pb 主要以 B2 态存在; Cu 和 Ni 主要以 B2 和 B4 态存在。不同重金属各个形态的百分含量有较大的差异, 这与各重金属所处的环境以及重金属本地的地球化学特征有很大关系。

表 2 泥河沉积物中重金属元素不同形态所占比例平均值 (%)

|    | Cu    | Zn    | Pb    | Cd    | Ni    | Hg    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B1 | 12.80 | 12.90 | 20.47 | 40.45 | 12.67 | 3.30  |
| B2 | 32.12 | 18.77 | 40.71 | 2.70  | 30.36 | —     |
| B3 | 25.01 | 18.98 | 17.46 | —     | 26.41 | 1.61  |
| B4 | 30.07 | 49.35 | 21.36 | 56.85 | 30.56 | 95.09 |

3.2 各金属形态特征与生物有效性

在所分析的六种重金属中, Cd 的 B1 态相对含量最高, 超过 40%。金属的酸可提取态在中性和酸性条件下会释放出来, 最容易对环境造成影响。因此在 6 种金属中, Cd 的生物有效性最大, 容易发生再迁移过程对环境造成的直接危害。在 B3 态未检出 Cd, 可能与泥河沉积物弱碱性、弱还原性环境有很大的关系。

Pb 主要以 Fe-Mn 氧化物结合态存在, 这可能是由于 Pb 易生成多种氧化物, 这些氧化物相互生成结核状的化学相, 或者被铁锰氧化物所吸附。当水体氧化还原电位降低, 或水体缺氧时, 这种形态的重金属键被还原, 可能造成对水体的二次污染。在泥河沉积物的弱还原环境下, 以可还原态为主的 Pb 很容易释放出来, 说明 Pb 的潜在危害很大。

Cu 和 Ni 具有相似的形态分布特征, 在 B2、B3、B4 中比例比较均一, 次生相中主要以 B2 和 B3 态存在, B1 态都只占 12.7% 左右, 可能对生物存在一定的危害。Cu 是典型的亲硫元素, 能与有机酸分子中的羧基、羰基和酚基等官能团通过螯合和络合作用结合, 形成难分解的有机络合物和硫化铜等难分解矿物; 但是相对于还原条件下的沉积物, 当有机质和硫化物的含量较低时, Cu 的变化会受到铁锰氧化物吸附作用的影响, 因此 Cu 的 B2 态含量略大于 B3 态。Ni 是 Fe 族元素, 但也具有很强的亲硫性。Cu 和 Ni 均具有一定的直接和潜在生物危害。

Zn 的次生相中主要以 B2 和 B3 态存在, 分别占总量的 18.8% 和 19% 左右。B2 态包括沉积物中铁锰氧化物吸附以及被其包裹的部分重金属, 这部分氧化物表现的专属吸附作用比较强, 但转为还原环境后, 在不稳定状态下易被释放或在 S 的作用下进入 B3 态。由于 B3 态在强氧化条件下才可分解, 因此这部分金属不易释放。但当河流内的溶解氧或酸度发生变化时, 即使在没有外源排放的情况下, B2 态锌也可能会从沉积物中释放出来。

Hg 原生相态占了 93% 左右, 次生相态分别为 B1 (3.3%) > B3 (1.6) > B2 (未检出), 说明 Hg 在泥河沉积物中的次生相态中主要以 B1 态存在, 对环境存在一定的直接影响。

综上所述, 泥河表层沉积物中, 重金属的污染程度次序为: Cd > Hg > Ni > Cu > Zn > Pb。形态分布研究结果表明, Hg、Zn 和 Cd 主要以 B4 残渣态形式存在; Pb 主要以 B2 态存在; Cu 和 Ni 主要以 B2 和 B4 态存在。泥河沉积物中最易对生物造成直接危害的为 Cd 和 Hg。具有潜在生态危害的重金属为 Pb 和 Zn。在一定条件下, Cu 和 Ni 也可表现出潜在的生态危害。

参 考 文 献

[1] 崔龙鹏, 白建峰, 黄文辉等, 淮南煤田煤矸石中环境意义微量元素的丰度 [J]. 地球化学, 2004, 33 (5): 535—540  
[2] 蔡峰, 刘泽功, 林柏泉等, 淮南矿区煤矸石中微量元素的研究 [J]. 煤炭学报, 2008, 33 (8): 892—897  
[3] 安徽省计划委员会及安徽地质矿产局, 安徽省国土资源遥感应用研究 [M]. 北京: 地质出版社, 1996: 232—235  
[4] 李林, 崔龙鹏, 胡友彪等, 煤矸石中有害元素的静态淋溶实验研究 [J]. 上海环境科学, 2004, 24 (5): 193—197