

黔西北炼锌地区河流重金属污染特征

吴攀^{1,2}, 刘丛强¹, 张国平¹, 杨元根¹

(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. 中国科学院研究生院, 北京 100864)

摘要:黔西北地区铅锌矿的开发导致了后河严重的重金属污染。为此对河流水体、悬浮物和沉积物中重金属及其沿河流的分布规律进行了研究。结果表明, 土法炼锌及其下游铅锌选矿都对河流造成污染, 特别是选矿厂的尾矿直接注入河道, 使河流沉积物中滞留有多硫化物矿物。河流重金属的搬运迁移以悬浮质或泥沙推移等机械搬运为主。河流水体环境化学性质对沉积物中硫化物的氧化作用及其重金属向水体的释放起到一定抑制作用, 但流水的淘洗和支流的混入过程等水文地球化学条件改变时可使氧化矿物表面的重金属释放返回水相, 成为溶解态重金属。沉积物是河流重金属潜在的二次污染源。

关键词: 重金属污染; 河流; 炼锌; 黔西北

中图分类号: X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2002)05-0443-04

Characteristics of Heavy Metal Pollution in Stream of Zinc Smelting Area, Northwest of Guizhou.

WU Pan, LIU Cong-qiang, ZHANG Guo-ping, YANG Yuan-gen

(1. State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864, China)

Abstract: It has been found that a stream was severely contaminated with wastes from a long-term zinc smelting factory in the Northwest of Guizhou. The geochemical characteristics of water, suspension solid matter and sediments of stream were studied. The results showed that some sulfide retained in the sediments due to the fact that mine tailings were directly poured into the stream. The physical transportation, such as suspension matter and ooze, was the main mode of heavy metal transportation. To a certain extent, the oxidation of sulfide and releasing of heavy metals were controlled by the chemical characteristics of hydrological environment. However, heavy metals might be released into water environment by the elutriation of stream and dilution of branch stream. Therefore, it can be concluded that the sediments are the potential source of heavy metal pollution.

Keywords: heavy metal pollution, stream, zinc smelting, Northwest of Guizhou

已有研究表明, 矿山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^[1,2]。这些金属可以通过沉淀、吸附或离子交换作用进入次生矿物相, 或通过溶解态形式从尾矿和废渣中迁移出去, 进而污染地表及地下水^[2,3]。

在受矿山污染的近中性水体中, 仍可能有较高含量溶解态金属的存在, 对水体质量有重要影响。在某些情况下, 如赋矿围岩对酸有强缓冲能力时, 矿山排水在排出矿山之前, 其重金属含量可能降到背景浓度。而金属的这种自净过程也正是碳酸盐矿物溶解作用对酸的中和反应^[1], 在废弃矿山废渣堆和尾矿库中都存在这种现象^[2,4]。而且矿山治理的中和沉淀法^[5]

正是运用这个原理。然而, 碳酸盐岩广泛出露的喀斯特地区矿山废弃尾矿中重金属的释放及其对水体的污染状况的研究报道较少。

为此, 选择黔西北受铅锌矿开发影响较大的后河为研究对象, 对河流水体、悬浮物和沉积物中重金属及其沿河流的分布进行研究, 从而为正确评价后河水体重金属污染和环境综合治理提供科学依据。

1 研究区概况

研究区位于贵州省西北部赫章县境内。地面水由三条季节性溪流汇聚妈姑镇, 构成妈姑小河(下游称后河)。该河年流量落差大, 常年平均流量 $1 \text{万 m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 枯水期, 溪流有时断流。下游多为季节性小溪流及地下暗河补给, 出露的岩石主要是石炭纪和二叠纪的白云岩和白云质灰岩, 地形陡峭, 属典型的喀斯特

收稿日期: 2001-12-06

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-105)

作者简介: 吴攀(1973-), 男, 侗, 贵州黎平人, 博士研究生, 研究方向为表生及矿山等环境地球化学。

山区河流,是乌江水系源头之一。

沿后河分布的矿山以天桥铅锌矿最典型,天桥铅锌矿是一座原生铅锌矿山。除铅、锌等硫化物外,伴生和共生的组分还有硫、铁、铜、镉、银、镓、硒和铟等。脉石矿物主要是方解石、石英等。铅锌选矿厂建在河边,选矿尾渣直接排入河中,整条河道成了一个天然的尾矿库。而上游妈姑镇片区长年的土法炼锌排放大量的废渣、废水和废气,对周围水体造成严重污染。520多座土法炼锌的“马槽炉”每年排入妈姑河的废水含铅约2.23 t,含镉61 kg,几十公里河段鱼虾绝迹^[6]。

2 样品采集与实验方法

2001年元月沿河选择十个断面(图1),每个采样点同时采集了河水和沉积物,并现场测定pH、水温 and 电导率。采集的河水用0.22 μm 滤膜过滤,收集残留滤膜上的悬浮物,部分滤液用超纯HNO₃调节至pH < 2 保存于酸洗过的聚乙烯塑料瓶中,供溶解态重金

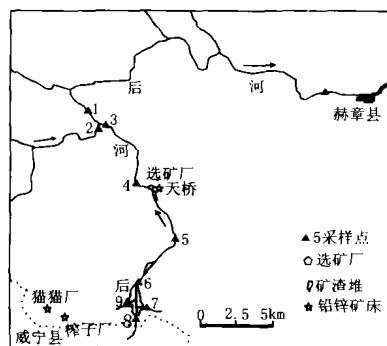


图1 采样位置图

Figure 1 The sampling location of the studied area

属测定。部分滤液用HCl酸化供主元素分析,未酸化的部分滤液供阴离子分析。为了表明近期的污染状况,沉积物挖取0—5 cm的表层底泥。经自然风干、研磨、过筛,于干燥器中保存备用。悬浮物和沉积物样品在Pt坩埚内,经HNO₃-HClO₄-HF消解冷却定容后,用PE5100PC型原子吸收光谱测定重金属含量。沉积物副样作X粉晶衍射分析。水体中主要阳离子和阴离子分别用原子吸收和离子色谱测定,重金属(Pb、Zn、Cu和Cd)含量用ICP-MS测定。

3 结果与讨论

河流基本化学特征见表1。水相、悬浮物和沉积物中重金属含量分析结果列于表2中。

3.1 水中的重金属分布特征

上游未受炼锌污染的采样点7、8和9以及未受污染支流样点2水质清澈,其重金属含量明显的比其它采样点低(表2,图2)。而后河主河道受妈姑镇附近土法炼锌和天桥铅锌矿选矿的影响,水体溶解态重金属含量明显偏高。

在接纳了土法炼锌废渣、废水及居民生活废水的采样点6中,Pb、Cu和Zn含量有所升高,而Cd可能由于吸附作用导致采样点6中溶解态含量异常的低。随河水向下流动,河流的自净作用使溶解态金属逐步降低。然而,天桥选矿的影响又使得河水重金属含量升高。在采样点4到3间,溶解态Pb和Zn下降趋势比Cu慢,Cd却略有升高。而支流入汇的混合作用对河流溶解态金属含量产生巨大影响。与常规理解不同的是,支流入汇混合过程并没有稀释河水溶

表1 后河水体基本化学性质

Table 1 Basic characteristics of the water collected from the river

项目	采样点									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	7.70	7.79	8.68	8.09	7.83	8.17	8.10	6.96	6.74	7.05
S/μS·cm ⁻¹	288	258	238	239	300	305	548	62	84	110
T/°C	8.3	9.4	10.7	11.2	12.8	13.1	11.4	5.9	6.1	6.4
K ⁺	3.20	3.65	1.80	4.95	4.75	6.00	25.6	0.58	0.76	1.86
Na ⁺	11.13	13.36	4.45	23.74	22.63	21.89	72.56	4.30	3.71	4.45
Ca ²⁺	25.50	22.50	36.50	34.00	40.00	37.50	135.2	3.80	3.60	10.60
Mg ²⁺	6.45	5.50	6.50	6.95	4.60	4.50	14.48	1.74	1.28	3.76
F ⁻	1.86	1.52	1.71	1.30	1.87	1.56	3.45	—	—	—
Cl ⁻	44.60	33.77	45.83	11.32	29.00	49.23	57.73	—	—	14.16
NO ₃ ⁻	3.33	3.49	4.08	2.97	3.27	3.63	49.30	1.75	0.65	0.06
SO ₄ ²⁻	40.63	35.41	17.52	67.15	59.00	31.89	107.26	7.16	4.76	6.71
HCO ₃ ⁻	6.94	25.86	47.75	97.27	78.28	70.41	421.70	21.80	21.73	32.92
SPM/mg·L ⁻¹	93.55	418.8	1.35	909.4	925.9	247.2	523.4	9.55	7.35	6.8

注:HCO₃⁻浓度为计算值;离子浓度单位:mg·L⁻¹;“—”表示未检出;“SPM”表示悬浮物含量;“S”表示电导率。

表 2 河流水体、悬浮物和沉积物中的重金属含量

Table 2 Concentrations of heavy metals in water, suspension matter and sediments

项目		采样点									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pb	W	45.511	66.669	—	34.019	36.046	2.233	4.538	—	—	0.159
	SP	19 718.33	33 832.3	NA	35 657.4	26 420.7	907.351	1 598.40	NA	NA	NA
	SD	9 783.68	12 106.3	652.965	6 341.46	13 631.9	3 754.94	7 052.53	355.186	205.55	3 880.47
Zn	W	95.631	645.442	28.788	50.566	135.618	73.657	157.22	37.564	23.681	28.474
	SP	16 225.4	22 135.7	NA	20 757	33 240.3	1 066.33	3 556.44	NA	NA	NA
	SD	13 176.0	26 328.7	1 541.43	23 268.3	27 313	7 509.88	11 430	1 948.45	801.644	8 456.11
Cu	W	3.443	3.733	—	1.053	5.812	2.245	0.721	—	—	—
	SP	563.380	828.343	NA	747.012	1 106.68	41.675 4	169.830	NA	NA	NA
	SD	344.15	433.071	126.311	397.561	182.087	316.206	355.058	258.778	226.105	238.639
Cd	W	0.133	0.374	—	0.099	0.083	0.131	—	0.251	0.195	0.149
	SP	56.338	69.860 3	NA	69.721 1	69.790 6	32.469	49.95	NA	NA	NA
	SD	24.6	49.2	3.2	39.0	49.2	14.8	34.0	22.3	5.1	8.3

注：“W”为水体中含量， $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；“SP”为悬浮物中含量， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ；“SD”为沉积物中含量， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ；“—”为低于检测限；“NA”为条件所限未测。

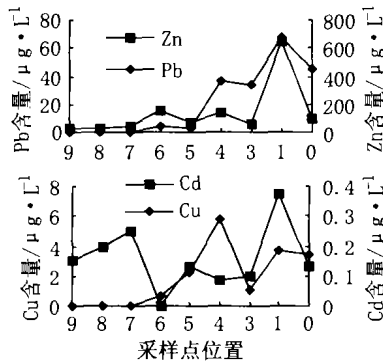


图 2 河流断面溶解态重金属含量

Figure 2 Change curve of the dissolved heavy metals in hou river

解态重金属，相反，其所有重金属含量明显比混合前高，Pb、Zn 和 Cd 都分别达到各采样断面中的最大值（表 2）。而入汇支流的水体重金属含量并不高，因此升高的部分溶解态重金属应从悬浮物或沉积物中释放出来。Al 等^[7]对富含硫化物尾矿中的碳酸盐矿物/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。并且广泛分布于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，部分天桥选矿厂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。当混合过程中水体化学性质发生了改变（表 1），将矿物氧化表面上的重金属离子释放出来。因此，1 号采样点水体溶解态重金属普遍升高。随后又经一系列支流的混入，在其下游 30 km 赫章县附近的 0 号采样点金属含量有所下降，但仍高于混合前的浓度（图 2），特别是 Pb 的降低尤为缓慢。以河流的

这种自然自净趋势，要使水体金属含量降到地面水环境质量标准（GB 3838—88）的 I 类要求，至少得经 150 km 的长距离搬运。可见，受矿山污染的近中性水体中，其重金属仍对水质有很大影响。

3.2 悬浮物中的重金属分布特征

调查发现，未受污染的样点 2、7、8 和 9 悬浮物明显少。主河道受土法炼锌和天桥选矿厂的影响，河流悬浮物增多。但水体的自净过程及与未污染河流的混合稀释作用使河流悬浮物逐渐降低（图 3）。

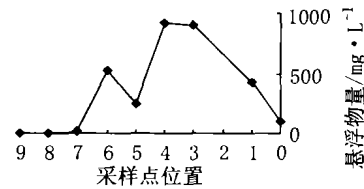


图 3 河流悬浮物随采样点变化曲线

Figure 3 Change curve of the suspended matter in Hou river

河流悬浮物中重金属也受土法炼锌和天桥选矿厂的影响，特别是天桥选矿厂，由于选矿废渣废水直接排入河道中使悬浮物中重金属含量剧增。在 4 号采样点 Zn、Cu 和 Cd 分别为 33 240.28，1 106.68 和 69.79 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，达到最大值，而 Pb 也在下一采样点达到最大值（35 657.37 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）。采样点 2 支流的混合作用对悬浮物中的重金属含量有一定的影响，除 Pb 的含量降低外，Zn、Cu 和 Cd 都略有增加。最后经下游较长距离的河水流动迁移后，0 号采样点悬浮物中各重金属含量都低于混合前的浓度值（图 4）。尽管 0 号采样点水体悬浮物含量比天桥选矿废渣废水注入前河流悬浮物少，但其金属含量却高得多。上述表明，选矿废渣废水对河流悬浮物重金属的贡献比土法

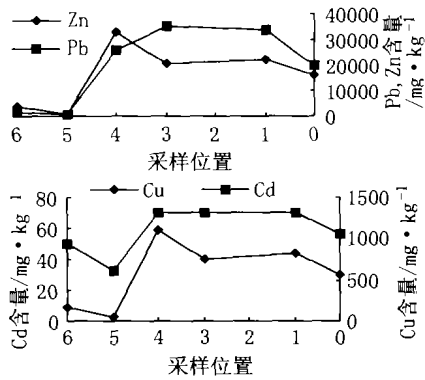


图4 主要受污河段悬浮物重金属含量

Figure 4 Change curve of the heavy metals in suspended matter collected from Hou river

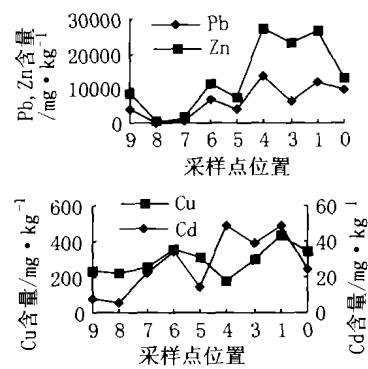


图5 河流沉积物中重金属总量沿河变化曲线

Figure 5 Change curve of the heavy metals in sediments collected from Hou river

炼锌大。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 10^3-10^5 倍。因此, 河流悬浮物是重金属迁移的重要载体。

3.3 沉积物中的重金属分布特征

已有的研究表明, 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。

采样点 6 沉积物接受的是土法炼锌废渣, 因此延续了炼锌废渣的特点(另文刊发), 其重金属含量与废渣堆中重金属含量接近。沿河流向下, 沉积物中重金属含量逐渐降低, 直到天桥选矿厂大量含硫化物矿物尾矿废渣的注入, 以炼锌废渣为主沉积物转化为选矿尾渣为主, 沉积物中含大量原生硫化物矿物, 且使其重金属 Pb、Zn 和 Cd 含量明显增加。由于选矿尾渣中含铜矿物较少, 尾矿的加入反而稀释了 Cu 的含量。

与采样点 2 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的分选, 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, 导致了河水混合后的 1 号采样点中沉积物的重金属含量明显升高(图 5)。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。沉积物的 X 粉晶衍射研究发现, 主河道 4 号采样点以下各采样点沉积物中都有白铅矿等次生矿物的存在。这表明, 硫化物矿物氧化作用释放的部分金属元素, 在含 HCO_3^- 较高的水体的中和作用下^[2] 在原生矿物表面形成氧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。X 衍射研究还发现在距天桥选矿厂 36 km 以远的下游 0

号采样点沉积物中仍有大量原生矿物(如黄铁矿) 的存在。这表明, 河流水环境化学条件下矿物的氧化作用是缓慢的, 重金属在该河流中的搬运主要以底沙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, 是重要的重金属二次污染源。

4 结论

通过野外调查和室内测试分析可以认为, 黔西北的铅锌矿的开发, 特别是天桥铅锌选矿厂大量尾矿的注入对河流造成严重污染。后河中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的沿河分布、迁移、释放或积累是污染源、河流水文状况、河流悬浮物(泥沙) 运动共同作用的结果。河流水体环境化学性质抑制了沉积物中硫化物的氧化作用, 对水体重金属的自净有一定的作用。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重金属搬运迁移的主要载体, 成为潜在的二次污染源。

参考文献:

- [1] Chapman B M, Jones D R and Jung R F. Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47: 1 957 - 1 973.
- [2] Berger A C, Bethke C M and Krumhansl J L. A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district[J]. *Appl Geochem*, 2000, 15: 655 - 666.
- [3] 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.
- [4] Iriber 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.
- [5] Hedin R S, Watzlaf G R and Nairn R W. Passive treatment of acid mine drainage with limestone[J]. *J Environ Qual*, 1994, 23: 1 338 - 1 345.
- [6] 彭光寿. 贵州省乡镇企业发展与环境保护预测和对策[J]. *环境科学*, 1989, 9(1): 62 - 67.
- [7] Al T A, Martin C J and Blowes D W. Carbonate - mineral / water interactions in sulfide - rich mine tailing[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(23): 3 933 - 3 948.