

文章编号:1674-2869(2014)01-0033-05

湖北省某矿山河道底泥重金属污染调查与评价

梅明,刘庆*,廖金阳

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北武汉430074)

摘要:对湖北某有色金属矿区排污河道底泥中铜、锌、铅、镉、镍含量进行了分析测试,主要采用变异系数法、地累积指数法和潜在生态危害指数法对底泥重金属污染状况及潜在生态风险进行评价.结果表明,排污河道底泥受到一定程度的重金属污染,铜、锌、铅、镉、镍含量均超过湖北省土壤背景值;底泥重金属富集程度为镉>铜>锌>镍>铅,其中镉的富集程度为3级中-强度污染;铜和锌变异系数较大,沿程分布变化明显;以湖北省土壤背景值为参比,排污河道底泥5种重金属的生态危害顺序为镉>铜>镍>铅>锌,总体表现为中度-重度的生态危害,镉是主要的潜在生态风险因子.

关键词:矿山;河道底泥;重金属污染;生态风险评价

中图分类号:X825 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.01.007

0 引言

重金属是指密度大于 4.5 kg/dm^3 的金属元素^[1].近年来工农业的快速发展产生了大量工农业废水,废水中包含的重金属通过废水的排放以及其他多种途径进入水体,通过吸附、络合等物理化学作用,重金属由水相转化为固相沉积到底泥中,使得底泥成为河流中重金属的主要蓄积库^[2].矿床的开采冶炼,将深埋地下的矿物暴露于地表^[3-4],开采的矿石经选矿厂选出有价值的精矿后排放的“废渣”利用尾矿库进行堆存、处理^[5],尾矿库排放的废水中含有的重金属进入水体后在河道底泥中沉积,当底泥环境发生改变,其中的重金属可能再次被释放成为二次污染源,对水生生态系统安全构成潜在威胁;重金属可通过食物链在生物体内富集并通过生物循环最终进入人体,会对人体健康产生严重危害^[6].

河道底泥中的重金属污染状况可以在一定程度上反映出所在流域的污染状况^[7],国内外对河流沉积物重金属污染进行评价的方法很多,如潜在生态危害指数法、沉淀物富集系数法、回归过量分析法、地累积指数法等,选取的评价方法不同,评价结果也不尽相同^[8-9].本研究以湖北某有色金属矿区的排污河道底泥为研究对象,采用变异系数、地累积指数和潜在生态危害指数进行底泥重金属污染状况的分析与评价,以期对有色金属矿区排污河道的重金属污染状况及特征有定量的了

解,为矿区排污河道底泥重金属污染的控制修复及生态重建提供科学依据和有力支撑.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

选取矿区排污河道支流与汇水主流布设断面进行采样,分别在选冶区排污河道支流设置一个采样点(1#),位于总排污口上游50 m;在尾矿库区排污河道支流设置一个采样点(2#),位于总排污口上游50 m;在主河道总排污口下游每隔50 m设置1个采样点(3#~5#).本试验共采集5个样本,采样时用水底样品取样器将近岸河床表层沉积底泥取至岸边,采样深度0~20 cm,除去植物残体及较大粒径的砂石后,置于自封口塑料袋内密封,编号后保存.

1.2 确定测试项目

根据企业提供的某有色金属矿原矿物质组成的研究资料,矿石的光谱分析及多元素分析主要情况详见表1、表2.

表1 矿石光谱分析表
Table 1 Ore spectral analysis

元素	w/%	元素	w/%
Cu	0~0.03	Mg	0.1~1
Zn	0~0.01	Fe	1~10
Pb	0~0.03	Al	1~10
Cd	0~0.001	Ca	0.1~1
Si	710	As	/

收稿日期:2013-10-22

作者简介:梅明(1965-),男,湖北浠水人,副教授,硕士研究生导师.研究方向:水污染控制工程.*通信联系人

表 2 矿石多元素分析表

Table 2 Ore multielement analysis

元素	w/%	元素	w/%
Cu	0.028	MgO	1.44
Zn	0.24	Fe	1.14
Pb	0.075	Al ₂ O	4.83
Cd	0.001 2	CaO	0.4
SiO ₂	85.7	As	0.001 4

通过矿石光谱分析及多元素分析,结合相关资料综合考虑,初步确定本试验分析项目为 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni、As,随机挑选 3 份样品进行预备试验,发现 As 为未检出项目,最终确定本试验重金属测试项目为 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni。

1.3 样品的分析

a. 底泥样品自然风干后磨碎,用四分法取部分土样用玛瑙研钵进一步研磨,过孔径 0.149 mm (100 目)尼龙网筛,存于样品瓶中待用。

b. 称取粒度为 0.149 mm 的土壤样本 0.200 0 g 置于聚四氟乙烯坩埚内,Cu、Zn 采用 HNO₃-HF-HClO₄ 消解,火焰原子吸收分光光度法测定;Pb、Cd、Ni 采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 消解,火焰原子吸收分光光度法测定.所用检测仪器为 TAS990 火焰原子吸收仪。

1.4 重金属污染评价方法

1.4.1 变异系数法 变异系数又称“标准差率”,是衡量各测量值变异程度的统计量,变异系数^[10]

的计算公式为: $CV = \frac{S_n}{L_n}$

式中 CV 表示重金属元素的变异系数, S_n 为该重金属元素含量的标准差, L_n 为该重金属元素含量的平均值。

1.4.2 地累积指数法 地累积指数法是 1979 年德国学者 Muller 提出的对水体沉积物中重金属累积程度进行定量评价的指标^[11],计算公式为:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \frac{C_n}{KB_n}$$

式中 C_n 表示实测重金属浓度,单位 mg/kg; B_n 表示土壤重金属的背景值; K 为考虑当地岩石差异可能会引起的背景值波动而取的系数(一般取值 1.5)。地累积指数与重金属污染程度的关系见表 3。

1.4.3 潜在生态危害指数法 潜在生态危害指数法^[12]是瑞典科学家 Hakanson 根据重金属性质及环境行为特点,从沉积学角度提出的一种环境影响评价方案,主要用于研究水系沉积物中重金属

表 3 地累积指数与重金属污染程度关系

Table 3 The relation between the I_{geo} and contamination degree of heavy metal

I_{geo} 值	级数	污染程度
<0	0	无
0~1	1	无~中
1~2	2	中
2~3	3	中~强
3~4	4	强
4~5	5	强~极强
>5	6	极强

对环境的影响.在某一特定环境中,它既能反映各种污染物的单独影响,也能反映多种污染物的综合影响,而且能定量划分出潜在的生态危害程度,目前是应用最为普遍的一种研究水系沉积物中重金属对环境影响的评价方法.其公式为:

$$RI = \sum_i^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \frac{C^i}{C_n^i}$$

式中 RI 表示潜在生态危害指数, E_rⁱ 表示潜在生态危害单项系数, T_rⁱ 表示某一种金属的毒性系数,反映某种金属的毒性水平和生物对其污染的敏感程度, Cⁱ/C_nⁱ 表示单因子污染系数, Cⁱ 为实测值, C_nⁱ 为评价参比值.重金属污染潜在生态危害指标与危害程度分级关系见表 4,本试验以湖北省土壤背景值作为参比对矿区排污河道底泥重金属进行生态风险评价。

表 4 重金属污染潜在生态危害指标与危害程度分级

Table 4 Indices and grades of potential ecological risk of heavy metal pollution

生态危害系数 E_r^i 值	污染程度	生态危害指数 RI	污染程度
<40	轻微	<150	低度
40~80	中等	150~300	中度
80~160	强	300~600	重度
160~320	很强	≥600	严重
≥320	极强		

2 结果与分析

2.1 底泥中重金属含量

底泥中重金属含量见表 5.从表 5 可以看出,排污河道底泥所有采样点的 Cd 含量均超过《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)三级标准,有一个采样点的 Cu、Zn 含量超标,未有采样点的 Pb、Ni 含量超标;从表 6 可以看出,底泥中 5 种重金属的平均含量均超过湖北省土壤背景值^[13],最低为背

景值的1.8倍,最高为8.5倍,平均为5倍,污染较为严重;其中超标量最大的为Cd,为背景值的7.2~10.6倍,平均含量为背景值的8.5倍;其次是Cu,为背景值的3.6~14倍,平均为6.9倍;再次为Zn,平均为背景值的4.7倍;Pb、Ni污染相对最小,平均为背景值的1.8倍和2.8倍.总体看来,有色金属矿区排污河道底泥中Cu、Zn、Cd等重金属含量出现了不同程度的超标,其中Cd污染相对最为严重.

表5 底泥重金属含量

Table 5 Contents of heavy metals in sediment mg/kg

样点	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
1#	115.11	338.82	35.05	1.43	129.52
2#	142.43	361.27	32.35	1.24	128.95
3#	430.52	574.10	30.66	1.83	129.78
4#	264.04	473.31	85.41	1.46	38.79
5#	109.43	230.70	63.16	1.33	100.30
平均值	243.887 6	417.342 4	51.069	1.376 4	89.768
土壤背景值 ^[13]	30.7	83.6	27.6	0.172	37.3
标准限值	400	500	500	1	200

表6 底泥重金属含量与土壤背景值的比值

Table 6 Ratio of contents of heavy metals and soil background value

样点	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
1#	3.7	4.1	1.3	8.3	3.5
2#	4.6	4.3	1.2	7.2	3.5
3#	14.0	6.9	1.1	10.6	3.5
4#	8.6	5.7	3.1	8.5	1.0
5#	3.6	2.8	2.3	7.7	2.7
平均	6.9	4.7	1.8	8.5	2.8

2.2 底泥重金属污染状况评价

2.2.1 变异系数评价 根据公式计算可得排污河道底泥的重金属变异系数见表7,由结果可知,各重金属元素变异系数的大小顺序为Cu > Pb > Ni > Zn > Cd. 排污河道底泥重金属沿程分布见图1. 由图1可知,Cu和Zn沿程变化较大,且变化趋势类似;Pb和Ni沿程变化较缓,变化规律不明显;Cd沿程基本无变化.这可能与排污河道的实际水文条件有关.

表7 底泥重金属变异系数

Table 7 Variation coefficients of heavy metals in sediment

样点	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
平均值/(mg/kg)	212.31	395.64	49.33	1.46	105.47
标准差	137.12	131.81	24.15	0.22	39.35
变异系数	0.65	0.33	0.49	0.15	0.37

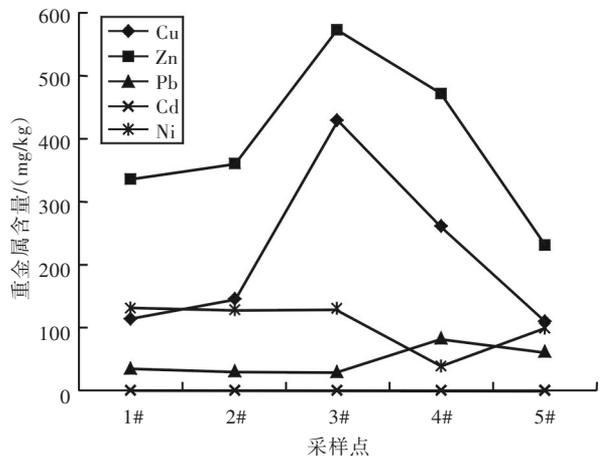


图1 排污河道底泥重金属沿程分布

Fig. 1 Heavy metals in the sediment of sewage river

2.2.2 地累积指数评价 排污河道底泥重金属地累积指数见表8. 根据表8,各种重金属的富集程度为Cd > Cu > Zn > Ni > Pb,5个采样点断面的Cd均达到3级中-强度污染,是主要污染物;有1个采样点断面的Cu达到4级强污染程度,1个采样点断面的Cu污染程度为中-强,其余3个为中污染程度;有1个采样点断面的Zn达到3级中-强污染程度,3个采样点断面的Zn污染程度为中;有3个采样点断面的Ni达到2级,为中污染程度,其余采样点断面的Ni污染程度为无或无-中;有1个采样点断面的Pb达到2级,为中污染程度,其余采样点断面的Pb污染程度为无或无-中. 从总体看来,有色金属矿区排污河道受到重金属污染,其污染特征主要表现为富集程度较高、污染变化较大等特点.

表8 排污河道底泥重金属地累积指数

Table 8 Index of geo-accumulation of heavy metals in sediment of sewage river

采样点	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
1#	1.32	1.43	-0.24	2.47	1.21
2#	1.63	1.53	-0.36	2.27	1.20
3#	3.22	2.19	-0.43	2.82	1.21
4#	2.52	1.92	1.04	2.50	-0.53
5#	1.25	0.88	0.61	2.36	0.84

2.2.3 潜在生态危害评价 排污河道底泥重金属潜在生态危害系数和指数见表9. 根据表9的计算结果,以湖北省土壤背景值为参比,有2个断面重金属综合潜在生态危害指数为重度生态危害,3个断面为中度生态危害;5种重金属的生态危害顺序为: Cd > Cu > Ni > Pb > Zn; 其中Cd的潜在生态危害指数为很强,对潜在生态风险指数的贡献率为

76.1%~84.2%;有2个断面的Cu潜在生态危害系数表现为中等生态危害,Zn、Pb和Ni均表现为轻微生态污染;Cu、Ni、Pb和Zn对潜在生态风险指数的贡献率均较小.因此,排污河道的潜在生态风险为Cd.从5种重金属加合的潜在生态危害程度来看,有色金属矿区排污河道底泥中的重金属具有中度-重度的生态风险,必须引起足够重视.

表9 排污河道底泥重金属潜在生态危害系数和指数

Table 9 Potential ecological risk factor and index of heavy metals in the sediment of sewage river

样点	E_r^i					RI
	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	
1#	18.75	4.05	6.35	248.55	17.36	295.06
2#	23.20	4.32	5.86	216.98	17.29	267.64
3#	70.12	6.87	5.55	318.84	17.40	418.77
4#	43.00	5.66	15.47	254.65	5.20	323.99
5#	17.82	2.76	11.44	231.45	13.45	276.92

3 结论与讨论

a. 有色金属矿区排污河道底泥的5种重金属含量均超过湖北省土壤背景值,平均为5倍,其中超标量较大的是重金属Cd,平均含量达到土壤背景值的8.5倍;根据(GB15618-1995)《土壤环境质量标准》三级标准,底泥中Cu、Zn、Cd的含量均出现不同程度的超标现象.

b. 通过变异系数法评价得知,Cu和Zn沿程变化较大,且变化趋势类似;Pb和Ni沿程变化较缓,变化规律不明显;Cd沿程基本无变化.1#、2#采样点分别位于选冶区排污河道支流和尾矿库排污河道支流,底泥中各种重金属含量相差不大,这可能与矿区废水处理工艺有关.3#采样点Cu和Zn含量达到最大,随后逐渐降低;而3#采样点Cd、Pb和Ni含量与1#、2#采样点基本无差别,这可能与排污河道的实际水文条件有关,也可能与重金属各自的特性有关,从而造成各种重金属之间不同的沿程变化.

c. 根据地累积指数,底泥各种重金属的富集程度为Cd > Cu > Zn > Ni > Pb,5个采样点断面的Cd均经达到3级,为中-强的污染程度,是主要污染物.

d. 以湖北省土壤背景值作为参比,对有色金属库区排污河道底泥重金属的潜在生态危害进行评价,可以得出排污河道处于中度-重度生态危害程度,5种重金属的生态危害顺序为Cd > Cu >

Ni > Pb > Zn,Cd是主要的潜在生态风险因子.

e. 综合以上评价方法可以得出较为一致的结论,即矿区排污河道底泥重金属Cd是主要污染因子,建议矿区改进废水处理工艺,提高废水处理效率;不建议矿区排污河道底泥用于农林绿化施用.

致 谢

感谢武汉工程大学清洁生产中心课题组成员的支持与帮助!

参考文献:

- [1] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2001:387-398.
- [2] 朱余银,戴塔根,吴玺虹. 湘江长株潭段底泥重金属污染现状评价[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2012,43(9):3710-3717.
ZHU Yu-yin, DAI Ta-gen, WU Qian-hong. Assessment on heavy metals contamination in sediments of Changsha-Zhuzhou-Xiangtan section of Xiangjiang River[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2012, 43(9): 3710-3717. (in Chinese)
- [3] 陈三雄,谢莉,陈家栋,等. 露天开采矿区土壤重金属污染状况评价[J]. 南京林业大学学报:自然科学版, 2012,36(3):59-63.
CHEN San-xiong, XIE Li, CHEN Jia-dong, et al. Evaluation on soil heavy metal pollution at Dabaoshan mine in Guangdong province [J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Science Edition, 2012, 36(3):59-63. (in Chinese)
- [4] J C Fernández-Caliani, C Barba-Brioso, I González, et al. Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the iberian pyrite belt (Southwest Spain)[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2009,200:211-226.
- [5] 刘培云. 尾矿库水环境处理与应急措施研究[J]. 河南科学,2011,29(8):1005-1008.
LIU Pei-yun. Treatment and emergency measures of tailings pond's water environment[J]. Henan Science, 2011,29(8):1005-1008. (in Chinese)
- [6] 刘志彦,孙丽娜,郑冬梅,等. 河道底泥重金属污染及农用潜在风险评价[J]. 安徽农业科学,2010,38(21):11436-11438.
LIU Zhi-yan, SUN Li-na, ZHENG Dong-mei, et al. Heavy metal pollution of river sediment and potential risk assessment for agricultural utilization[J]. Journal of Anhui Agri Sci, 2010, 38(21): 11436-11438. (in Chinese)
- [7] YE Chen, LI Siyue, ZHANG Yulong, et al. Assessing

- soil heavy metal pollution in the water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 191: 366-372.
- [8] 贾振邦,梁涛,林健枝,等. 香港河流重金属污染及潜在生态危害研究[J]. 北京大学学报:自然科学版, 1997, 33(4): 485-492.
- JIA Zhen-bang, LIANG Tao, LIN Jian-zhi, et al. Study on heavy metal contamination and potential ecological risk in Hong Kong rivers [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1997, 33 (4) : 485-492. (in Chinese)
- [9] 余世清,许文锋,王泉源. 杭州城区河道底泥重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 四川环境, 2011, 30(4): 36-43.
- YU Shi-qing, XU Wen-feng, WANG Quan-yuan. Heavy metal pollution in the river sediment in Hangzhou and assessment of its potential ecological Risk [J]. *SiChuan Environment*, 2011, 30(4) : 36-43. (in Chinese)
- [10] 宋宪强,雷巨毅,余光伟,等. 重污染感潮河道底泥重金属污染评价及释放规律研究[J]. 环境科学学报, 2008, 28(11): 2258-2268.
- SONG Xian-qiang, LEI Heng-yi, YU Guang-wei, et al. Evaluation of heavy metal pollution and release from sediment in a heavily polluted tidal river [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(11) : 2258-2268. (in Chinese)
- [11] 贾振邦,周华,赵智杰,等. 应用地积累指数法评价太子河沉积物中重金属污染[J]. 北京大学学报:自然科学版, 2000, 36(4): 525-530.
- JIA Zhen-bang, ZHOU Hua, ZHAO Zhi-jie, et al. The application of the index of geoaccumulation to evaluate heavy metal pollution in sediments in the benxi section of the Taizi River [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2000, 36 (4) : 525-530. (in Chinese)
- [12] 蒋庆丰,游珍,倪黎明,等. 南通市河流底泥重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 水资源保护, 2010, 26(5): 11-15.
- JIANG Qing-fen, YOU Zhen, NI Li-ming, et al. Pollution and potential ecological risk assessment of heavy metals in river sediments of Nantong [J]. *Water Resource Protection*, 2010, 26(5) : 11-15. (in Chinese)
- [13] 田应兵,陈锋,雷明江,等. 江汉平原城郊菜地土壤重金属的环境质量评价[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(4): 79-80.
- TIAN Ying-bing, CHEN Feng, LEI Ming-jiang, et al. Environment quality evaluation on heavy metals of vegetable plantation soil in suburbs of several cities in Jianghan Plain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 28(4) : 79-80. (in Chinese)

Assessment of heavy metal pollution of river sediment in mine of Hubei province

MEI Ming, LIU Qing, LIAO Jin-yang

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Contents of Cu, Zn, Pb, Cd, Ni were tested and analyzed with the variation coefficient, accumulation index and potential ecological risk index to evaluate the degree of heavy metal pollution and potential ecological risk in the sewage river sediment of a non-ferrous metal mine of Hubei province. The results show that the sewage river sediment is polluted by heavy metal; contents of Cu, Zn, Pb, Cd, Ni are over soil background values of Hubei province; enrichment of heavy metals in sediment is Cd > Cu > Zn > Ni > Pb, in which the enrichment degree of Cd is 3; Cu and Zn have larger coefficient variation and more significant distribution along the way; referring to soil background value of Hubei province, ecological risk of five kinds of heavy metals in the sewage river sediment is Cd > Cu > Ni > Pb > Zn, displaying ecological harm performance with moderate to high degree on the whole, in which Cd is the main potential ecological risk factor.

Key words: mines; river sediment; heavy metal pollution; ecological risk assessment

本文编辑: 龚晓宁