蔡敬怡,谭科艳,路国慧,等.贵州万山废弃矿区小流域系统沉积物及悬浮物重金属的空间分布特征[J].岩矿测试,2019, 38(3):305-315.

CAI Jing - yi, TAN Ke - yan, LU Guo - hui, et al. The Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metals in River Sediments and Suspended Matter in Small Tributaries of the Abandoned Wanshan Mercury Mines, Guizhou Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019,38(3):305 - 315. [DOI: 10.15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 201811150123]

贵州万山废弃矿区小流域系统沉积物及悬浮物重金属的空间 分布特征

蔡敬怡^{1,2},谭科艳^{1*},路国慧¹,殷效彩³,郑宇³,邵鹏威³,王竞³,杨永亮¹ (1.自然资源部生态地球化学重点实验室,国家地质实验测试中心,北京 100037;

2. 中国地质大学(北京),北京 100083;

3. 青岛大学环境科学与工程学院,山东青岛 266071)

摘要:废弃矿山虽已不再开采,但废弃矿坑、旧冶炼场地、埋填的尾矿坝受雨水淋滤仍可通过地表径流对下 游地区造成污染。研究废弃矿山水系沉积物及悬浮物中重金属的沿河道分布及相互关系具有重要的现实意 义。本文以贵州万山汞矿区下溪河小流域系统作为研究区域,对沉积物及悬浮物中重金属元素进行初步调 查,为监测和污染耕地进行修复提供基础资料。通过湿法消解的前处理方法,利用电感耦合等离子体质谱和 原子荧光光谱法测定了沉积物及悬浮物样品中 Cr、Ni、Cu、Cd、Pb、As、Hg、Zn、Co 含量,查明污染现状及空间 分布特征,以获取矿区污染物向下游迁移、扩散的信息。结果表明:沉积物中 Hg 含量范围为 0.10 ~ 16.0μg/g(干重),平均值为5.79μg/g,是《国家土壤环境质量标准》二级土壤 Hg 限值的几十倍;Cd 在部分 站点超标;Ni、Cu、Co 含量平均值均不超标;Hg 和 Cd 的变异系数较大,显示空间分布不均的特征。沉积物中 Hg 为高潜在生态风险级别。研究区沉积物及悬浮物中的 Hg 浓度与河段的水动力条件有关,最大值出现在 河道宽阔、水流平缓的站点。由于万山汞矿早已停止开采和冶炼,本研究提出,自然条件下废弃矿区的风化 淋滤引起颗粒物输送是造成河流下游 Hg 和 Cd 污染的原因。

关键词:小流域系统;沉积物;悬浮物;重金属;万山汞矿区

要点:

(1) 查明了废弃汞矿山河流沉积物及悬浮物中典型重金属元素的污染现状。

(2) 对沉积物及悬浮物中重金属元素空间分布特征进行比较和讨论。

(3) 对沉积物中重金属元素的潜在生态风险进行了评价。

中图分类号: 0657.63; X502 文献标识码: A

矿山周边水环境污染是环境地球化学的重要课题。废弃矿山是周边水环境及农田中重金属污染的最大污染源^[1-3]。据报道,在美国西部13个州有161000个废弃矿山场址,其中有33000个对周边地表水和地下水造成了环境污染^[4]。在澳大利亚也有5000多个废弃矿山^[5]。英国9%的河流被认为

处于来自废弃矿山污染的风险之中^[1]。我国有大 小废弃矿山14万余座,废弃矿山占地数百万公 顷^[4]。近年来通过复垦、建设矿山遗址公园、仓储 等措施治理废弃矿山,改变了原矿山功能状态,在一 定程度上大大缓解或改善了废弃矿山的环境面貌。 然而,废弃矿山虽已不再开采,污染源似乎被切断,

作者简介: 蔡敬怡,硕士研究生,研究方向为环境地球化学。

收稿日期: 2018-11-15; 修回日期: 2019-03-13; 接受日期: 2019-04-09

基金项目:国家自然科学基金项目"石漠化地区土壤侵蚀作用的大气成因¹⁰Be同位素地球化学示踪研究"(41673022)

通信作者:谭科艳,博士,副研究员,主要从事环境地球化学研究。E-mail: tankeyan2017@163.com。

但废弃矿坑及被埋填的尾矿坝受雨水的淋滤,仍然 可通过地表径流及地下水对周边地区造成污染,且 往往被忽视。废弃矿山周边土壤流失是矿山污染向 当地流域系统下游地区扩散的重要地质营力之一。 河流的污染物载荷是对废弃矿山修复治理以及下游 地区污染防控所需的重要参数。将矿山小流域系统 沉积物与悬浮物进行对比,可获得矿区污染物向下 游输送、扩散的重要信息,例如可以掌握降水、地形、 土壤侵蚀、水动力条件等因素对矿区污染物向下游 输送的影响情况^[6-7]。

贵州万山汞矿有数百年开采历史,其大规模、高 强度开采主要发生在现代,2001年该矿山因资源枯 竭关闭。目前针对此前因汞矿开采及提炼带来的周 边地区土壤重金属污染,万山特区拟重点对下溪乡 和敖寨乡沿河两岸的4783 亩污染耕地进行修复^[8]。 然而万山汞矿的地势较高,且处于喀斯特溶岩地区, 发育有地下河,矿脉与地下水具有相互作用,受污染 的地下水可不断涌出地表形成溪流,仍然对下游农 田土壤构成潜在环境污染风险。关于万山汞矿区土 壤污染的现状自 2015 年以来已有报道^[7,9-10],如 2016年研究结果表明,万山汞矿区居民食用大米中 总汞(Hg)含量为2.8~295.5ng/g,有38.33%的监 测点人发中汞含量超出美国环保署规定的人发中汞 安全限值^[8]。这些已有的报道多集中在对单一元 素汞的研究。虽然土壤样品可提供目标污染物空间 分布及污染程度的重要信息,但仅靠土壤样品无法 获取废弃矿山污染物在小流域系统不同水动力条件 下的运移、沉积、汇集的规律。由于当地为山区,溪 流及河流水浅,水流湍急,沉积物以砾石和砂居多, 很难采到泥质沉积物,对该地区水系沉积物及悬浮 物中的汞及其他重金属的报道较少[11]。

为掌握贵州万山汞矿关闭十几年后遗留的不利 环境影响,有必要对万山汞矿所处小流域系统的沉 积物和悬浮物中重金属元素开展研究。本文以贵州 万山汞矿下溪河小流域作为研究区域,通过湿法消 解的前处理方法,采用电感耦合等离子体质谱和原 子荧光光谱法,对河床沉积物及河水悬浮物中的重 金属元素(Cr、Ni、Cu、Cd、Pb、As、Hg、Zn)和类重金 属元素 As 进行初步调查,为监测和污染耕地进行修 复提供基础资料。

1 实验部分

1.1 研究区概况

研究区位于贵州省铜仁市东南部的万山区,该 - 306 --- 区包括万山汞矿、万山西坑汞矿等多个大中型汞矿 开采中心,面积覆盖约400km²。本次采样位置位于 下溪河小流域系统。下溪河起于长尾山,熬寨河作 为其一条支流,起源于山马冲,另一支流名为大水溪 的溪流起源于腊洞坪,两支流都汇入下溪河并最终 汇入锦江。下溪河与锦江汇流处的上游临近云场坪 汞矿区。

研究区属武陵山山系,为东部平原向西部云贵 高原过渡地带,地形地貌多样,海拔高,纬度低,具有 亚热带湿润温和型气候的特点。冬无严寒、夏无酷 暑、雨量充沛、无霜期长。年均气温15℃,年均降水 量1197mm。土壤发育在第四纪沉积物上,为海陆 交互作用形成,表层土壤以含砂质黏土为主,土质 疏松。

1.2 仪器和主要试剂

1.2.1 仪器

X-Series II型电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。AFS-820双道原子荧光光度 计(北京吉天仪器有限公司)。

pHs-2F型酸度计(海圣科仪器设备有限公司)。

1.2.2 标准物质和主要试剂

标准物质:GBW07423(土壤成分分析标准物质,湖积物);GBW07428(土壤成分分析标准物质,四川盆地土壤);GBW07446(土壤成分分析标准物质,内蒙古乌拉特沙化土);GBW07447(土壤成分分析标准物质,内蒙古杭锦后旗盐碱土)。标准物质来源为国家地质实验测试中心。

硝酸(68%)、氢氟酸(48%)、高氯酸(70%): 均购自美国 Sigma – Aldrich 公司。

硫脲-抗坏血酸:购自百灵威公司(北京)。

沃特曼 0.45mm 醋酸纤维素滤膜:购自上海必 泰生物科技有限公司。

Milli - Q水:超纯水系统(美国 Milli - Q公司) 制备,电阻率18.2MΩ・cm(25℃)。

1.3 样品采集

2017 年7月15日至16日在铜仁市万山区采集 河底表层沉积物10个及河水样品13个。图1为采 样点位图。样品选择的依据为:①不同河流的交汇 点上下游各设一站点;②沿河道每隔大约3km采集 一个样品。站点TRW-4、TRW-5、TRW-6处河 流水浅,水流湍急,沉积物为砾石,因而未采集到这 3个站点的沉积物样品。其他点位均同时采集到河 床沉积物和河水悬浮物样品。在水流较缓处



图 1 铜仁地区水系沉积物和悬浮物采样点位及沉积物中 Hg 浓度分布

Fig. 1 Map of the sampling sites for river sediments and suspended matter in Tongren area and spatial distribution of Hg concentrations

(TRW-1、TRW-2、TRW-3、TRE-9)可采集到泥 质沉积物。其他站点采集到粉砂质沉积物及附着于 砾石表面的苔藓状沉积物。沉积物样品采集后弃去 样品中存在的粗粒砾石和生物碎屑,用聚乙烯密封 袋盛装。水样采集后立即用真空过滤装置对 500mL 水样进行悬浮物的分离提取。滤膜采用孔径为0.45 mm 国产醋酸纤维素滤膜,以避免溶解态和颗粒态 两相元素之间因脱离河流环境而发生再平衡。过滤 后保存悬浮物样品待分析。

1.4 样品分析

针对不同的样品种类和分析项目,依据国家标 准方法和相关行业标准分析方法,通过优化、筛选, 参考文献[12]并制定了一套以电感耦合等离子体 质谱法(ICP-MS)为主、原子荧光光谱法(AFS)为 辅的分析方法配套方案,提供各元素的分析数据。

水样 pH 值的测量:在现场用便携 pH 计

(pHs-2F型酸度计)测量。

河床沉积物和河水悬浮物样品的分析:由已通 过国家计量认证的浙江省地质矿产研究所检测实验 室承担,分析方法为国家或行业标准方法,并且在检 测实验室的资质认定范围内。本项目主要测定 Cr、 Ni、Cu、Cd、Pb、As、Hg、Zn、Co 的总量。其中 Cr、Ni、 Cu、Cd、Pb、As、Hg、Zn、Co 的总量。其中 Cr、Ni、 Cu、Cd、Pb、Zn 测试仪器为 X – Series II 型电感耦合 等离子体质谱仪。主要步骤为:称取试样 0.1000 ~ 0.2500g,用氢氟酸、硝酸、高氯酸于 150℃ 电热板上 封闭分解溶样 8h 以上,冷却后开盖,电热板升温至 180℃加热赶尽高氯酸,用硝酸提取后移至聚乙烯试 管中,定容至 25mL,摇匀澄清。分取部分清液用 3%的硝酸稀释至总稀释系数为 1000 倍后,在电感 耦合等离子体质谱仪上采用 Rh、Ir 双内标测定,使 用工作曲线校准仪器^[13-14]。

沉积物中 As 和 Hg 的分析:采用 AFS - 820 双

道原子荧光光度计测定。试样用 50% 的王水分解 后,在 20% 王水介质中直接上机测定 Hg。以硫脲 -抗坏血酸为还原剂,还原 As 为三价后上机测定。 原子荧光仪器测量条件:负高压 300V;原子化器高 度 8mm;灯电流:As 为 35mA,Hg 为 35mA;载气流量 300mL/min;屏蔽气流量 700mL/min。

1.5 质量控制

样品采集和测试严格按中国地质调查局《多目 标区域地球化学调查规范》(DZ/T 0258-2014)和 我国环境保护行业标准《土壤环境监测技术规范》 (HJ 166—2014)的相关要求,采取下面方案进行质 量监控,包括分析过程中插入国家标准物质、样品加 标回收、抽取密码重复样和空白试验:采用国家一级 土壤标准物质的土壤成分分析标准物质 GBW07423、GBW07428、GBW07446、GBW0744作为 全量元素准确度控制标样,按每10个样品中插入 1个标样的方式进行。计算每个元素每次分析结果 的测定值与认定值之间的相对误差,与《土壤环境 监测技术规范》中要求的允许限进行比对,以控制 分析的准确度。9个目标元素的方法检出限、准确 度、加标回收率见表1。结果显示,所测元素的相对 偏差绝对值均小于35%,满足规范规定的监控限要 求,其他元素的测定值也均在标准物质证书给定的 扩展不确定度范围内,合格率均为100%。

表1 方法检出限、准确度和加标回收率

| 检测 项目 | 样品浓度范围 (μg/g) | 检出限 (µg/g) | 室内相对偏差 (%) | 加标回收率 (%) |
|---------------|------------------|---------------|---------------|--------------|
| Cr | $0.1\sim\!200$ | 0.02 | ±25 | 85 ~110 |
| Ni | $0.05\sim 200$ | 0.3 | ±30 | 80 ~110 |
| Cu | $0.05 \sim 1000$ | 0.3 | ±20 | 85 ~105 |
| Cd | $0.005 \sim 200$ | 0.02 | ±35 | 75~110 |
| \mathbf{Pb} | $0.1 \sim 200$ | 0.1 | ± 30 | 80 ~110 |
| As | $0.05 \sim 100$ | 0.02 | ±20 | 85~105 |
| Hg | $0.001 \sim 2$ | 0.001 | ±35 | 75~110 |
| Zn | $0.1 \sim 200$ | 0.5 | ±25 | 85~110 |
| Co | $0.05 \sim 200$ | 0.3 | ±10 | 85~110 |

2 结果与讨论

2.1 沉积物和悬浮物中重金属的分布特征

2.1.1 沉积物中重金属的分布特征

铜仁万山汞矿地区水系沉积物以及悬浮物样品 中的重金属元素含量数据见表2。结果显示,与我 国《土壤环境质量标准》相比,铜仁研究区水系沉积

— 308 —

物中大部分重金属元素并不超标,但 Hg 则严重超标,Cd 在部分站点超标。研究区水系沉积物中 Ni、Cu、Co 三种重金属含量的平均值、中位值均低于国家《土壤环境质量标准》(GB 15618—95)一级土壤限值和地壳丰度克拉克值^[13]。Cd 含量的平均值、中位值高于地壳丰度克拉克值和《土壤环境质量标准》二级标准值,但低于三级标准值。

表 2 研究区水系沉积物中重金属含量及标准限值

Table 2 Heavy metal concentrations in the research areas and their standard limits

| 27-11-14-14-14-14 | 干重(µg/g) | | | | | | | | |
|------------------------------|----------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 仉枳物杆皕 | Cr | Ni | Cu | Cd | Pb | As | Hg | Zn | Со |
| TRW - 1 - CJ | 74.2 | 39.1 | 37.6 | 0.81 | 31.3 | 12.5 | 5.61 | 117 | 15.0 |
| TRW - 2 - CJ | 48.0 | 15.5 | 18.9 | 0.41 | 20.7 | 6.11 | 6.21 | 70.2 | 9.69 |
| TRW - 3 - CJ | 56.8 | 22.3 | 23.8 | 0.48 | 19.2 | 8.28 | 9.78 | 79.9 | 11.1 |
| TRW - 7 - CJ | 62.2 | 27.1 | 31.3 | 0.45 | 28.7 | 12.0 | 4.62 | 85.9 | 11.9 |
| $\mathrm{TRW}-8-\mathrm{CJ}$ | 38.0 | 14.8 | 17.1 | 0.23 | 17.4 | 8.49 | 0.45 | 76.4 | 10.1 |
| TRW – 8B – CJ | 50.1 | 21.4 | 26.7 | 0.76 | 20.7 | 7.19 | 0.10 | 85.4 | 9.08 |
| $\mathrm{TRW}-9-\mathrm{CJ}$ | 49.5 | 19.2 | 22.9 | 0.28 | 19.4 | 9.34 | 16.0 | 71.5 | 10.0 |
| TRW - 10 - CJ | 57.1 | 19.3 | 21.8 | 0.28 | 16.0 | 11.2 | 3.15 | 65.7 | 9.17 |
| TRW – 11 – CJ | 85.2 | 37.1 | 33.1 | 0.79 | 26.5 | 17.1 | 2.20 | 104 | 13.6 |
| TRW - 12 - CJ | 89.0 | 37.2 | 32.5 | 0.85 | 37.4 | 12.0 | 9.82 | 113 | 15.3 |
| 平均值 | 61.0 | 25.3 | 26.6 | 0.53 | 23.7 | 10.4 | 5.79 | 86.9 | 11.5 |
| 标准偏差 | 16.8 | 9.3 | 6.8 | 0.24 | 6.9 | 3.2 | 4.9 | 18.3 | 2.4 |
| 变异系数 | 0.21 | 0.21 | 0.37 | 0.46 | 0.26 | 0.29 | 0.31 | 0.85 | 0.27 |
| 中值 | 57.0 | 21.9 | 25.3 | 0.47 | 20.7 | 10.3 | 5.1 | 82.7 | 10.6 |
| 最大值 | 89.0 | 39.1 | 37.6 | 0.85 | 37.4 | 17.1 | 16.0 | 117.0 | 15.3 |
| 最小值 | 38.0 | 14.8 | 17.1 | 0.23 | 16.0 | 6.1 | 0.10 | 65.7 | 9.1 |
| 地壳丰度 | 100 | 80 | 50 | 0.11 | 14 | 1.5 | 0.05 | 75 | 20 |
| 一级土壤* | 90 | 90 | 35 | 0.2 | 35 | 15.0 | 0.15 | 100 | - |
| 二级土壤* | 250 | 250 | 50 | 0.3 | 250 | 30.0 | 0.50 | 200 | - |
| 三级土壤* | 400 | - | 400 | 1.0 | 500 | 60.0 | 1.50 | 500 | - |

注:"*"代表《国家土壤环境质量标准》限值(中性土壤)。

"-"代表没有限值。

图 2a 为贵州铜仁万山特区水系沉积物中 Hg 的空间分布图。Hg 浓度范围为 0.10~16.0μg/g (干重,以下同),平均浓度为 5.79μg/g,是地壳平均 浓度(0.05μg/g)^[15]和《国家土壤环境质量标准》中 汞的限值(一级土壤 < 0.15μg/g,二级土壤 <0.50μg/g,三级土壤 1.5μg/g)的几十倍至百倍。 Hg 最大值(16.0μg/g)出现在站点 TRW-9,位于下 溪河与大水溪的交汇后的下游,距离万山汞矿遗址 约 20km。Hg 次最大值(9.82μg/g)出现在站点 TRW-12,位于锦江与下溪河的交汇下游,此处河 道宽阔,水流平缓,有利于沉积物的滞留及保存。考 虑到本研究的水系沉积物采样工作(2017年)因泥 质样品采样困难,并未深入万山汞矿区内部,只是在





图 2 沉积物和悬浮物中 Hg 及 Cd 浓度沿河流的空间分布 Fig. 2 Spatial distribution of total Hg and Cd concentrations in sediments and suspended mater downstream of the rivers

流经矿山地区的河流下游处采集样品,采样站点距 离主要汞矿区最近有10km,最远有35km,处于被认 为是"背景区"的地区[7]。与2013年贵州万山汞矿 周边土壤(Hg平均值14.2μg/g)^[9]相比,即使是"背 景区",研究区的水系沉积物中 Hg 仍然是较高的, 应引起重视。与国内外报道的沉积物相比,万山汞 矿河床沉积物中的汞含量高于贵州红枫湖沉积物 (0.47µg/g)^[16],也高于贵州乌江渡水库和东风水 库^[17]、太湖(Hg 平均值 0.055μg/g)^[18],但低于西班 牙汞矿区河流沉积物(Hg 为 1.9~212μg/g)^[19]。

在长约20km的河道内,Hg、Cd、Cu、Mn的变异 系数较大(表2),显示出在不同河段分布不均的特 征。Cd浓度最大值出现在离万山废弃矿区较近的 站点 TRW -1。Co、Ni、Cu、Pb、As、Zn、Cr 的浓度总 体上呈现出在河流上下游高,而在中游低的趋势 (图 3a)。重金属在上游高是由于靠近污染源万山 汞矿,在下游高应是由于河道变宽、沉积物粒度变细 所致。

2.1.2 悬浮物中重金属的分布特征 研究区河水及溪流水悬浮物中重金属的分析结



(a) 沉积物和(b) 悬浮物中 Co、Ni、Cu、Pb、As、Zn、Cr 图 3 的浓度沿河流的空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of concentrations of Co. Ni, Cu, Pb. As, Zn, Cr in (a) sediment and (b) suspended particulate matter

果见表 3。 悬浮物中 Hg 的浓度范围为 0.001~ 0.105µg/L,平均值0.017µg/L。Hg 最大值出现在 站点 TRW-1,与沉积物最大值站点不一致。仇广 乐等^[20]报道了 2004 年铜仁汞矿地区河流悬浮物中 Hg的浓度范围为0.14~4.4µg/L,其中重污染区平 均值为 0.84 µg/L, 轻污染区平均值为 0.057 µg/L, 背景区平均值为0.008µg/L。由此可见,本次调查 的铜仁汞矿地区河流悬浮物中 Hg 的浓度是 2004 年背景值的2倍以上。据报道,2008年从距离万山 汞矿废渣堆放场地 100m 处的溪流到下游 14km 处 的河流中 Hg 含量从 12µg/L 降至0.002µg/L^[11]。 美国环保署为保护鱼类,规定淡水中 Hg 的含量不 得高于0.05µg/L^[21]。由此可见,贵州铜仁万山汞 矿虽早已停止开采和冶炼,但与2004年和2008年 相比,目前铜仁研究区河水及溪流水中悬浮态颗粒 中 Hg 的浓度仍不容乐观。由于自然条件下风化淋 滤以及可能的农业活动造成水土流失,对河流下游 的汞污染仍然是一个严峻的生态环境问题。万山区 多年平均径流量为 6.07 亿 m³,如按下溪河与熬寨

-309 -

河的交汇处(站点 TRW -1)的河水悬浮物中汞浓度 (0.105μg/L)初步估算,每年从万山区以河流悬浮 颗粒物形式输入下溪河的汞量可达 637kg。铜仁地 区水系属沅江水系,流入湖南省怀化并最终进入洞 庭湖,铜仁地区河水悬浮物中 Hg 向下游的扩散污 染问题不容忽视。

研究区河水及溪流水悬浮物中 Cd 的浓度范围 为0.002~0.036µg/L,平均值0.010µg/L。Cd 浓度 最大值出现在站点 TRW-1,与沉积物中 Cd 浓度最 大值的站点一致。悬浮物中 Co、Ni、Cu、Pb、As、Zn、 Cr 的浓度总体上从河流上游到下游呈递减趋势(图 3b)。距离矿区较近的土壤中元素含量较高^[7],显 然矿区对河流中这些元素有一定的贡献,但随着下 游水量增大,这些元素得以被流域中汇集的河水稀 释。河水的 pH 值范围在 7.66(TRW-2)~8.31 (TRW-4)之间,呈中性至微弱碱性,因此可排除上 游河水悬浮物中这些重金属元素沿河道因河水酸度 变化溶解到河水中的可能性。

表 3 研究区河水中悬浮物中重金属含量

Table 3 Heavy metal concentrations in suspended materials from the rivers in the research areas

| 悬浮物样品 | | | | 金属 | 含量(µ | ıg∕L) | | | |
|---------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 野外编号 | Cr | Ni | Cu | Cd | Pb | As | Hg | Zn | Co |
| TRW – 1 – XF | 6.04 | 3.05 | 4.60 | 0.036 | 2.31 | 0.491 | 0.105 | 14.76 | 0.982 |
| TRW $-2 - XF$ | 0.71 | 1.20 | 6.49 | 0.021 | 0.71 | 0.060 | 0.012 | 19.3 | 0.096 |
| TRW $-3 - XF$ | 2.29 | 1.60 | 3.95 | 0.015 | 0.95 | 0.236 | 0.060 | 7.5 | 0.400 |
| TRW - 4 - XF | 0.35 | 0.73 | 2.84 | 0.003 | 0.10 | 0.080 | 0.004 | 2.7 | 0.029 |
| TRW $-5 - XF$ | 0.36 | 0.29 | 1.04 | 0.003 | 0.35 | 0.042 | 0.005 | 5.2 | 0.035 |
| TRW $-6 - XF$ | 0.98 | 0.60 | 4.85 | 0.003 | 0.22 | 0.025 | 0.009 | 2.9 | 0.053 |
| TRW $-7 - XF$ | 0.71 | 0.45 | 2.07 | 0.003 | 0.35 | 0.047 | 0.012 | 2.1 | 0.087 |
| TRW $-8 - XF$ | 0.27 | 0.17 | 0.78 | 0.003 | 0.11 | 0.005 | 0.002 | 1.3 | 0.025 |
| TRW – 8B – XF | 1.11 | 0.71 | 1.98 | 0.030 | 0.65 | 0.089 | 0.005 | 3.7 | 0.218 |
| TRW $-9 - XF$ | 0.47 | 0.38 | 2.36 | 0.005 | 0.33 | 0.029 | 0.006 | 2.8 | 0.062 |
| TRW - 10 - XF | 1.02 | 0.62 | 2.93 | 0.003 | 0.16 | 0.013 | 0.003 | 1.7 | 0.049 |
| TRW – 11 – XF | 1.69 | 0.45 | 2.51 | 0.005 | 0.27 | 0.051 | 0.003 | 2.7 | 0.095 |
| TRW – 12 – XF | 0.31 | 0.27 | 3.13 | 0.002 | 0.12 | 0.027 | 0.001 | 1.7 | 0.045 |
| 平均值 | 1.25 | 0.81 | 3.04 | 0.010 | 0.51 | 0.092 | 0.017 | 5.3 | 0.167 |
| 标准偏差 | 1.55 | 0.78 | 1.59 | 0.012 | 0.60 | 0.133 | 0.031 | 5.6 | 0.266 |
| 中值 | 0.71 | 0.60 | 2.84 | 0.003 | 0.33 | 0.047 | 0.005 | 2.8 | 0.062 |
| 最大值 | 6.04 | 3.05 | 6.49 | 0.036 | 2.31 | 0.491 | 0.105 | 19.3 | 0.982 |
| 最小值 | 0.27 | 0.17 | 0.78 | 0.002 | 0.10 | 0.005 | 0.001 | 1.3 | 0.025 |

2.2 沉积物中重金属的生态风险评价

在沉积物重金属含量水平研究的基础上,对沉 积物重金属环境风险进行了评估,可为合理规划废 弃矿山河流资源、提高矿区周边生态安全水平、保障 当地人群健康提供科学依据。本文采用国内外应用 较多的潜在生态危害指数法(Risk Index, RI 值)^[22]。该方法是一种简便和标准的生态风险评价 方法。RI 值受下列因素影响:①表层沉积物重金属 的浓度。即 RI 值随表层金属污染程度的加重而增 大;②重金属的种类及其毒性水平。即毒性高的重 金属应比毒性低的重金属对 RI 值的贡献大;③水体 对重金属污染的敏感性。RI 的计算方法如下。

单个重金属污染系数(C_{f}^{i})的计算公式为:

$$C_{\rm f}^{\rm i} = C^{\rm i} / C_{\rm r}^{\rm i} \tag{1}$$

式中:*Cⁱ*为表层沉积物重金属浓度实测值;*C_i*为计算 所需的参比值。

本文采用《国家土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)二级标准限值作为参比值。沉积物多 种重金属潜在生态危害指数(RI)的计算公式为:

$$RI = \sum_{i=1}^{n} E_{r}^{i} = \sum_{i=1}^{n} T_{r}^{i} \times C_{f}^{i} = \sum_{i=1}^{n} T_{r}^{i} \times C^{i} / C_{r}^{i}$$
(2)

式中: T_{r}^{i} 为各重金属的毒性响应系数(Toxic Response Factor),此值用来反映重金属的毒性水平 及水体对重金属污染的敏感程度。Håkanson据元素 丰度原则与元素释放度原则对重金属的毒性系数进行了标准化,取 Hg = 40, Cd = 30, As = 10, Cu、Pb、Ni = 5, Cr = 2, Zn = 1^[22]。潜在生态危害系数(E_{r}^{i})与 生态风险的关系为: E_{r}^{i} < 40 时为低潜在生态风险, $40 \le E_{r}^{i}$ < 80 为中潜在生态风险, $80 \le E_{r}^{i}$ < 160 为较高潜在生态风险, $160 \le E_{r}^{i}$ < 320 时为极高潜在生态风险。潜在生态风险 害指数(RI)与污染程度的关系为: RI < 150 为低潜 在生态风险, 150 ≤ RI < 300 为中潜在生态风险, RI ≥ 600 为高 潜在生态风险^[22]。

通过对研究区水系沉积物中各元素潜在生态危 害系数(*E*ⁱ₁)的计算得出(表4):较低的 RI 值出现在 站点 TRW - 8 和 TRW - 8B,分别为 89 和96,为低潜 在生态风险级别。RI 最大值(2168)出现在站点 TRW -9,次最大值(1401)出现在站点 TRW - 12,位 于锦江与下溪河的交汇后锦江的下游,此处河道宽 阔,水流平缓,有利于沉积物的沉降及保存;位于熬 寨河与下溪河的交汇处下游的 TRW - 3 也有较高 的 RI 值(1359)。TRW - 10、TRW - 11、TRW - 1、 TRW - 2、TRW - 7 的 RI 值处于 384 ~ 874 的数值范 围,为较高潜在生态风险级别。整个研究区的 RI 平 均值为 834,仍处于高潜在生态风险级别。

除了站点 TRW - 8、TRW - 8B、TRW - 11 之外, 研究区其他站点 Hg 的 *E*ⁱ_r 值均大于 320, 为极高潜

在生态风险级别。在站点 TRW -1 和 TRW -12,Cd 的 E_r^i 值均大于 80,为较高潜在生态风险。其他元 素 Ni、Cu、Pb、As、Zn、Cr 的 E_r^i 值均小于 40,处于低 潜在生态风险。沉积物中 8 种重金属元素的生态风 险由高到低顺序为:Hg > Cd > As > Cu > Pb = Ni = Cr > Zn。Hg 和 Cd 的高毒性是造成这两个元素高生 态风险的重要原因。更高的毒性系数使得 Hg 在沉 积物中接近环境背景值时即具有较高的生态风险。

表4 研究区水系沉积物的重金属污染潜在生态危害系数 分级

 Table 4
 Classification of potential ecological risk of heavy metal pollution in the sediments in the study area

| 水系沉积物 | 单个重金属潜在生态危害系数 (E_r^i) | | | | | | | | | 潜在生 |
|-------------------------------------|-------------------------|-----|-----|------|-----|-----|--------|-----|------|-----|
| 样品编号 | Cr | Ni | Cu | Cd | Pb | As | Hg | Zn | nı沮 | 态风险 |
| TRW - 1 | 0.6 | 0.8 | 3.8 | 81 | 0.6 | 4.2 | 748.0 | 0.6 | 840 | 高 |
| TRW - 2 | 0.4 | 0.3 | 1.9 | 41 | 0.4 | 2.0 | 828.0 | 0.4 | 874 | 高 |
| TRW - 3 | 0.5 | 0.4 | 2.4 | 48 | 0.4 | 2.8 | 1304.0 | 0.4 | 1359 | 高 |
| TRW - 7 | 0.5 | 0.5 | 3.1 | 45 | 0.6 | 4.0 | 616.0 | 0.4 | 670 | 高 |
| $\mathrm{TRW} - 8$ | 0.3 | 0.3 | 1.7 | 23 | 0.3 | 2.8 | 60.0 | 0.4 | 89 | 低 |
| $\mathrm{TRW}-8\mathrm{B}$ | 0.4 | 0.4 | 2.7 | 76 | 0.4 | 2.4 | 13.3 | 0.4 | 96 | 低 |
| TRW - 9 | 0.4 | 0.4 | 2.3 | 28 | 0.4 | 3.1 | 2133.3 | 0.4 | 2168 | 高 |
| TRW - 10 | 0.5 | 0.4 | 2.2 | 28 | 0.3 | 3.7 | 420.0 | 0.3 | 455 | 较高 |
| TRW - 11 | 0.7 | 0.7 | 3.3 | 79 | 0.5 | 5.7 | 293.3 | 0.5 | 384 | 较高 |
| TRW - 12 | 0.7 | 0.7 | 3.3 | 85 | 0.7 | 4.0 | 1309.3 | 0.6 | 1404 | 高 |
| 平均值 | 0.5 | 0.5 | 2.7 | 53.4 | 0.5 | 3.5 | 772.5 | 0.4 | 834 | 高 |
| 毒性响应 系数(<i>T</i> ⁱ) | 2 | 5 | 5 | 30 | 5 | 10 | 40 | 1 | - | - |

2.3 沉积物和悬浮物中汞空间分布的比较

将沉积物和悬浮物中各元素含量沿河流的分布 (图2和图3)进行比较,可以看出在上游部分的三 个采样点位的沉积物和悬浮物中 Hg 和 Cd 的空间 分布模式显著不同。Hg 和 Cd 的化学性质相差很 大。Hg可以形成零价 Hg 和有机汞的形态, 而 Cd 在水溶液中一般呈 Cd²⁺离子态存在。沉积物和悬 浮物中 Hg 和 Cd 沿河流的变化模式不同于其他重 金属。这种现象有待于进一步的研究,初步判断是 由以下原因造成。万山汞矿为低温热液沉积形成的 硫化物矿床,其主要矿物为朱砂和辰砂,Co、Ni、Cu、 Pb、As 可在这些矿物中共存。万山汞矿又处于喀斯 特碳酸盐岩溶地区,Cd 可以碳酸盐的形式存在。据 报道,贵州省属于喀斯特岩溶区土壤中 Cd 的平均 背景值为0.659μg/g,远高于我国其他地区,具有明 显的镉地球化学高背景特征^[23]。沉积物和悬浮物 中 Zn 和 Cr 的浓度在上游部分的三个采样点位的分 布模式非常相似,但在下游点位的悬浮物则表现出 相对于上游显著降低的浓度水平。其他重金属 Co、Ni、Cu、Pb、As 在沉积物和悬浮物中的含量沿河流都没有显示剧烈的变化。

值得注意的是,无论是河床沉积物还是河水中 悬浮物的 Hg 含量,并未依距汞矿的距离而递减。 此外,本调查对于 Hg 含量并未观测到河床沉积物 与水中悬浮物存在同步变化,即无正相关关系 (图3),这与贵州红枫湖的情况相反^[24]。这些现象 应与采样点河段的水动力条件有关。在水流急、河 道狭窄的河段,细粒沉积物不易沉降,虽然容易采集 到细粒的悬浮物,但很难采集到泥质的河床沉积物。 许多研究表明,粉砂质的河床沉积物中的重金属含 量一般要低于泥质沉积物^[25]。此外,在水流急河 道,河床易受冲刷并且混入河边的土壤,导致河床沉 积物及水中悬浮物的 Hg 浓度受到周边农田土壤的 稀释;而在河道宽阔目水流缓慢的河段,悬浮物较易 沉降并易被保存。泥沙的"输移—沉降—再悬浮— 输移一沉降"的过程加剧了泥沙的分选。由于本研 究测定的是 Hg 含量, 汞的不同形态在沉积物和悬 浮物中的比例也会影响河床沉积物及水中悬浮物的 Hg 含量的相关性。重金属在沉积物与悬浮物中含 量不相关的现象在水动力较强的河流段也有报道. 如钱塘江杭州湾河段由于潮汐作用,造成不同河段 沉积物粒度的分异,影响了表层沉积物和悬浮泥沙 中重金属元素的富集状态^[26]。对贵州万山区各河 段的水动力条件与河床沉积物及悬浮物元素含量之 间的关系以及汞在这两类介质中的形态有待于作进 一步深入的研究。

关于河水悬浮物中重金属的研究国内外亦有报 道^[27-33]。例如,美国明尼苏达河总汞浓度与总悬浮 泥沙(TSS)浓度高度相关,进入明尼苏达河下游的 汞是由流域内的沉积物输入过程驱动的,表明控制 沉积物输入对于减少河流中的汞负荷是非常必要 的。此外,受污染的河床沉积物的再悬浮对河流及 周边农田的影响也是不容忽视的^[32]。

3 结论

本文研究了万山汞矿废弃矿区的下溪河小流域 河床沉积物和河水悬浮物两种介质中的重金属的污 染水平、空间分布特征。河床沉积物中除 Hg 和 Cd 以外,其他元素并不超标。沉积物中 Hg 严重超标, 最大值出现在下溪河与大水溪的交汇后的下游,距 万山汞矿遗址约 20km。与 2013 年相比,即使是在 土壤"背景区",水系沉积物中 Hg 浓度仍然很高,应 引起重视。河水悬浮物中 Hg 的浓度是该地区土壤 背景值的2倍以上,初步估算每年从万山区通过河 水中悬浮物输入下溪河的汞可达600kg 以上。整个 研究区的水系沉积物由于毒性较大的 Hg 和 Cd 在 一些采样点含量很高,使得沉积物多种重金属潜在 生态危害指数(RI值,实际上是一个加权平均值)属 于高潜在生态风险级别。Cd 在个别站点属较高风 险;Ni、Cu、Pb、As、Zn、Cr 处于低潜在生态风险。

研究区河床沉积物及水中悬浮物中 Hg 的浓度 采样点与河段的水动力条件有关。在约 20km 长的 河道内,Hg 和 Cd 的变异系数较大,显示出其在不同 河段分布不均的特征。高浓度出现在距废弃矿区最 近站点或河道宽阔、水流平缓、有利于沉积物沉降及 保存的站点。由于贵州铜仁万山汞矿早已停止开采 和冶炼,自然条件下的废弃矿区地表及矿坑的风化 淋滤以及周边农业活动引起颗粒物输送应是造成河 流下游汞污染的重要原因之一。水土流失对矿区河 流下游的汞污染的重要原因之一。水土流失对矿区河 流下游的汞污染的愈季节性变化、与降水强度及各 河段的水动力条件之间的关系以及包括河水中溶解 态的重金属元素的河流总负荷开展深入的研究。

4 参考文献

- Dave J, Hugh P, Ceri J, et al. Abandoned Mines and the Water Environment [R]. Science Project SC030136 – 41, UK Environment Agency, 2008.
- [2] Ciszewski D, Aleksander Kwaterczak U, Pociecha A, et al. Small effects of a large sediment contamination with heavy metals on aquatic organisms in the vicinity of an abandoned lead and zinc mine [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185 (12): 9825 – 9842.
- [3] Lecce S A, Pavlowsky R T. Floodplain storage of sediment contaminated by mercury and copper from historic gold mining at Gold Hill, North Carolina, USA [J]. Geomorphology, 2014, 206:122 - 132.
- [4] DeGraff J V. Addressing the Toxic Legacy of Abandoned Mines on Public Land in the Western United States [M]//Reviews in Engineering Geology (Volume XVII). DOI:10.1130/2007.4017(01).
- [5] Unger C, Lechner A M, Glenn V, et al. Mapping Impacts and Prioritising Rehabilitation of Abandoned Mines at a National Level in Australia [R]. Brisbane: Life of Mine Conference, 2012.
- [6] 贵州省铜仁市万山特区政府.贵州铜仁典型区域土壤 污染综合治理项目实施方案[R].2014.

Government of Wanshan Special Zone, Tongren City, Guizhou Province. Implementation Plan of Comprehensive Soil Pollution Control Project in Typical Area of Tongren City, Guizhou Province[R]. 2014.

[7] 尹德良,何天容,安艳玲,等.万山汞矿区居民食用大米的汞暴露风险评估[J].安全与环境学报,2016,16
 (3):330-337.

Yin D L, He T R, An Y L, et al. Mercury exposure and its health assessment for the residents in Wanshan mercury – mining areas via the rice consumption [J]. Journal of Safety and Environment, 2016, 16 (3): 330 – 337.

- [8] 胡国成,张丽娟,齐剑英,等. 贵州万山汞矿周边土壤 重金属污染特征及风险评价[J]. 生态环境学报, 2015,24(5):879-885.
 Hu G C, Zhang L J, Qi J Y, et al. Contaminant characteristics and risk assessment of heavy metals in soils from Wanshan mercury mine area, Guizhou Province [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(5): 879-885.
- [9] 湛天丽,黄阳,滕应,等.贵州万山汞矿区某农田土壤 重金属[J].土壤通报,2017,48(2):474-480.
 Zhan T L, Huang Y, Teng Y, et al. Pollution characteristics and sources of heavy metals in farmland soils in Wanshan mining areas, Guizhou Province[J].
 Chineae Journal of Soil Science, 2017, 48 (2): 474-480.
- [10] 吴兰艳,姚元勇,唐帮成,等.万山汞矿区周边土壤重 金属污染调查及其风险评价[J].铜仁学院学报, 2017,19(6):85-90.

Wu L Y, Yao Y Y, Tang B C, et al. Pollution investigation and risk assessment of heavy metals in soils from the sourounding areas of Wanshan mining areas [J]. Journal of Tongren University, 2017, 19 (6): 85 - 90.

- [11] Zhang H, Feng X, Larssen T. Fractionation, distribution and transport of mercury in rivers and tributaries around Wanshan Hg mining district, Guizhou Province, Southwestern China:Part 1—Total mercury [J]. Applied Geochemistry, 2010, 25:633 - 641.
- [12] 赵西强,庞绪贵,王增辉,等.利用原子荧光光谱-电
 感耦合等离子体质谱法研究济南市大气干湿沉降重
 金属含量及年沉降通量特征[J].岩矿测试,2015,34
 (2):245-251.

Zhao X Q, Pang X G, Wang Z H, et al. Study on the characteristics of heavy metal contents and annual fluxes of atmospheric dry and wet deposition in Jinan City using AFS and ICP – MS [J]. Rock and Mineral Analysis,

^{— 312 —}

2015,34(2):245-251.

[13] 李自强,李小英,钟琦,等.电感耦合等离子体质谱法 测定土壤重金属普查样品中铬铜镉铅的关键环节研究[J].岩矿测试,2016,35(1):37-41.

Li Z Q, Li X Y, Zhong Q, et al. Determination of Cr, Cu, Cd and Pb in soil samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry for an investigation of heavy metal pollution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1): 37-41.

[14] 田衎,杨珺,孙自杰,等.矿区污染场地土壤重金属元 素分析标准样品的研制[J].岩矿测试,2017,36(1): 82-88.

Tian K, Yang J, Sun Z J, et al. Preparation of soil certified reference materials for heavy metals in contaminated sites [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017,36(1):82-88.

[15] 黎彤.化学元素的地球丰度[J].地球化学,1976(3): 167-174.

Li T. Chemical element abundances in the Earth and its major shells[J]. Geochimica, 1976(3):167-174.

- [16] 陈若思,刘定富,武晓阳. 红枫湖沉积物中汞污染评价[J].贵州化工,2012,37(4):40-42.
 Chen R S,Liu D F,Wu X Y. An assessment of mercury pollution in sediments of Hongfeng Lake [J]. Guizhou Chemical Industry,2012,37(4):40-42.
- [17] Wu B B, Wang G Q, Wu J, et al. Sources of heavy metals in surface sediments and an ecological risk assessment from two adjacent plateau reservoirs [J]. PLoS ONE, 2014,9(7). DOI:10.1371/journal. pone.0102101.
- [18] Chen C X, Zheng B H, Jiang X, et al. Spatial distribution and pollution assessment of mercury in sediments of Lake Taihu, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013,25(2):316-325.
- [19] Garcia Ordiales E, Loredo J, Covelli S, et al. Trace metal pollution in freshwater sediments of the world's largest mercury mining district: Sources, spatial distribution and environmental implications [J]. Journal of Soils and Sediments, 2017, 17(7):1893 – 1904.
- [20] 仇广乐,冯新斌,王少锋.贵州省万山汞矿区地表水中不同形态汞的空间分布特点[J].地球与环境, 2004,32(3-4):77-82.

Qiu G L, Feng X B, Wang S F. Mercury speciations and their distribution in surface water from Wanshanmercury mining district, Guizhou Province [J]. Earth and Environment, 2004, 32(3-4):77 - 82.

[21] USEPA. National Recommended Water Quality Criteria— Correction [R]. US Environmental Protection Agency. 1999822 - Z - 99 - 001. 1999.

- [22] Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control—Sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14:975 - 1001.
- [23] 赵志鹏. 重金属镉的土壤空间分布机制及迁移转化 过程研究[D]. 贵州:贵州大学,2015:1-51.
 Zhao Z P. Cadmium Distribution and Transformation in Soil Profile and Effection Factor [D]. Guizhou:Guizhou University,2015:1-51.
- [24] 何天容,冯新斌,郭艳娜,等. 红枫湖沉积物中汞的环境地球化学循环[J]. 环境科学,2008,29(7): 1768-1774.
 He T R, Feng X B, Guo Y N, et al. Geochemical cycling

of mercury in the sediment of Hongfeng Reservior [J]. Environmental Science, 2008, 29(7):1768 – 1774.

- [25] Rügner H, Schwientek M, Milačič R, et al. Particle bound pollutants in rivers: Results from suspended sediment sampling in Globaqua River Basins [J]. Science of the Total Environment, 2019, 647:645 - 652.
- [26] 王珊珊,潘存鸿,李宏,等.杭州湾泥沙中重金属元素的分布及影响因[J].中国环境科学,2017,37(12):
 4701-4709.

Wang S S, Pan C H, Li H, et al. Distribution and influence factor of Cu, Pb, Hg in surficial sediments and suspended sediments of Hangzhou Bay [J]. China Environmental Science, 2017, 37(12):4701-4709.

- [27] Pont D, Day J W, Ibáñez C. The impact of two large floods (1993—1994) on sediment deposition in the Rhône delta: Implications for sustainable management [J]. Science of the Total Environment, 2017, 609: 251-262.
- [28] Rimondi V, Costagliola P, Gray J E, et al. Mass loads of dissolved and particulate mercury and other trace elements in the Mt. Amiata mining district, Southern Tuscany (Italy) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(8):5575 - 5585.
- [29] Balogh S J, Meyer M L, Johnson D K. Mercury and suspended sediment loadings in the Lower Minnesota River[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(1):198-202.
- [30] Zhang J B, Zhou F X, Chen C L, et al. Spatial distri bution and correlation characteristics of heavy metals in the seawater, suspended particulate matter and sediments in Zhanjiang Bay, China [J]. PLoS ONE, 2018, 13 (8). DOI:10.1371/journal. pone. 0201414.
- [31] Zhu W, Song Y, Adediran G A, et al. Mercury transformations in resuspended contaminated sediment controlled by redox conditions, chemical speciation and sources of organic matter [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,

2018,220:158 - 179.

- [32] Lučić M, Jurina I, Ščančar J, et al. Sedimentological and geochemical characterization of river suspended particulate matter (SPM) sampled by time integrated mass flux sampler (TIMS) in the Sava River (Croatia)
 [J]. Journal of Soils and Sediments, 2019, 19 (2): 989 1004.
- [33] Annan S T, Sanful P O, Lartey Young G, et al. Spatial and temporal patterns of variation in environmental quality of water and sediments of streams in mined and unmined areas with emphasis on mercury (Hg) and arsenic (As) [J]. Journal of Geoscience and Environment Protection, 2018, 6(9):125 – 140.

The Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metals in River Sediments and Suspended Matter in Small Tributaries of the Abandoned Wanshan Mercury Mines, Guizhou Province

CAI Jing - yi^{1,2}, TAN Ke - yan^{1*}, LU Guo - hui¹, YIN Xiao - cai³, ZHENG Yu³, SHAO Peng - wei³, WANG Jing³, YANG Yong - liang¹

- Key Laboratory of Eco Geochemistry, Ministry of Natural Resources, National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
- 2. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
- 3. College of Environmental Sciences and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Investigation of the pollution status of typical heavy metals in river sediments and suspended solids of abandoned mercury mines.
- (2) Comparison and discussion of the spatial distribution characteristics of heavy metals in sediments and suspended matter.
- (3) Assessment of the potential ecological risks of heavy metals in the sediments.



ABSTRACT

BACKGROUND: Although abandoned mines are no longer exploited, waste mines, old smelting sites and buried tailings can still pollute downstream areas through rainwater leaching and surface runoff. The study on the distribution and relationship of heavy metals in sediments and suspended particulate matter (SPM) along rivers in abandoned mines has important significance.

OBJECTIVES: To preliminarily investigate heavy metals in river sediments and SPM in Wanshan Mercury Mines, and provide basic information for monitoring and remediation of contaminated cultivated land.

METHODS: The contents of Cr, Ni, Cu, Cd, Pb, As, Hg, Zn and Co in sediments and SPM samples were determined by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP – MS) and Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS) with wet digestion pretreatment. The pollution status and spatial distribution characteristics were identified in order to obtain information of pollutant migration and diffusion downstream.

RESULTS: The total mercury content (Hg) in sediments ranged from 0.10 to 16.0 μ g/g (dry weight), averaging 5.79 μ g/g, which was ten times higher than the Hg limit of the Class II soil environmental quality standard of China. The average contents of Ni, Cu and Co were not higher than the standard. The variation coefficients of Hg and Cd were large, indicating the heterogeneously spatial distribution of Hg and Cd. Mercury in sediments reached a high potential ecological risk level.

CONCLUSIONS: The Hg in sediments and SPM in the study area are related to the hydrodynamic conditions, and the maximum values occurred at the sites with broad river channel and low flow rate. As the mining and smelting of Wanshan Mercury Mine has been stopped for a long time, the weathering and leaching of the abandoned mining area under natural conditions will cause Hg and Cd pollution in the lower reaches of the river.

KEY WORDS: small tributary; sediment; suspended matter; heavy metals; Wanshan Mercury Mines