

秦岭某钼矿区开发对东川河流域Cd的影响

高云峰^{1,2}, 徐友宁², 张江华²

GAO Yunfeng^{1,2}, XU Youning², ZHANG Jianghua²

1. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710064;

2. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054

1. College of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China;

2. Xi'an Geological Survey Center, China Geological Survey, Xi'an 710054, Shaanxi, China

摘要:为了探索矿业活动对河流水质产生的影响,以秦岭某大型钼矿区下游的东川河流域为研究对象,通过现场采样与室内测试的方法,分析了地表水、沉积物、岩矿样品中重金属Cd的含量特征。采用污染超标倍数法、地累积指数法及Hakanson潜在生态风险评价法分别对东川河流域的河水和底泥样品进行了污染现状评价和生态风险程度评价,最后讨论了Cd的来源。结果表明:东川河主沟16个河水采样点位中,有11个位点的Cd含量明显高于未受矿业活动影响的对照区各点位Cd含量值,Cd含量变异系数达到95.65%,并且从上游到下游各点位Cd含量呈偏态分布,说明东川河流域Cd受矿业活动影响显著。东川河主沟16个河水采样点中有15个Cd含量满足地表水Ⅱ类水标准,比重为93.75%,可以判断东川河整体水质较好。仅5号点位超Ⅱ类水质标准,污染超标倍数为1,为轻度污染。地累积指数分析结果表明,东川河主沟11个底泥样品均存在不同程度的污染;污染最严重的10号点位达到中度-强污染级别;污染最轻的8、9、13号点位为无污染-中度污染;大多数点位为中度污染。东川河主沟11件底泥样品重金属Cd的潜在生态危害指数平均值为120.27,表明东川河主沟底泥总体达到强生态风险程度。酸性矿山废水、原生地质背景、底泥释放、大气干湿降尘等是造成东川河流域Cd重金属污染的主要污染源。

关键词:矿山地质环境;环境地球化学;河流污染;重金属元素;Cd;秦岭;东川河

中图分类号:P618.65;P618.81;X141

文献标志码:A

文章编号:1671-2552(2018)12-2241-10

Gao Y F, Xu Y N, Zhang J H. Evaluation of Cd pollution of a molybdenum ore area in Dongchuan River basin of the Qinling Mountain. *Geological Bulletin of China*, 2018, 37(12):2241-2250

Abstract: In order to explore the impact of mining activities on river water quality, the authors chose the Dongchuan River basin, downstream of a large molybdenum ore area in the Qinling Mountains, as the research object. Through on-site sampling and indoor testing, the characteristics of heavy metal Cd in surface water, sediments, and rock samples were analyzed. The contamination status and ecological risk assessment of the river and sediment samples in the Dongchuan River basin were evaluated using the exceeding pollution standard multiple method, the geoaccumulation index method, and the Hakanson potential ecological risk assessment method, with a discussion on the source of Cd. The results show that the Cd content of the 16 river sampling sites in the main channel of Dongchuan River was significantly higher than that in the control sites that are not affected by mining activities, the coefficient of variation of Cd content reached 95.65% and the Cd content from upstream to downstream showed a skewed distribution; the information shows that Cd in the Dongchuan River basin was significantly affected by mining activity. The Cd content of 93.75% of the 16 river water sampling points in the main channel of Dongchuan River meets class II water standard for surface water, and it can be judged that the overall water quality of Dongchuan River is better. Only the No. 5 point exceeds the class II water quality standard.

收稿日期:2018-01-10;修订日期:2018-06-20

资助项目:中国地质调查局项目《青海矿业开发地质环境效应调查》(编号:1212011220224)、《秦岭及宁东矿产资源集中开采区地质环境调查》(编号:DD20160336)和自然资源部行业科研专项《矿集区地球化学环境累积效应及预警研究》(编号:20111020)

作者简介:高云峰(1992-),男,在读硕士生,从事矿山地质环境、环境地球化学研究工作。E-mail:757917819@qq.com

通讯作者:徐友宁(1963-),男,博士,研究员,从事矿山地质环境调查与研究工作。E-mail:948477575@qq.com

The multiple of exceeding pollution standard is 1, suggesting light pollution. The results of geoaccumulation index analysis show that 11 sediment samples from the main channel of Dongchuan River had different levels of pollution: sampling point 10, the most seriously polluted point, reached the moderate-strong pollution level; sampling points 8, 9 and 13, the least polluted point, were pollution-free and moderately polluted; and most sites were moderately polluted. The average value of the potential ecological risk index of heavy metal Cd in 11 samples of Dongchuan River's main canal was 120.27, indicating that the total sediments of the main channel of Dongchuan River reached a level of strong ecological risk. Acid mine drainage, primary geological background, sediment release, atmospheric dry and wet dust fall seem to be the major pollution sources of heavy metal Cd in the Dongchuan River basin.

Key words: mine geo-environment; environmental geochemistry; river pollution; heavy metal elements; Cd; Qinling Mountain; Dongchuan River

矿业资源开发对国民经济发展做出了巨大的贡献,为地方带来了就业、税收等一系列利好条件。但是,不合理、不科学的矿业资源开发也造成了一系列生态环境恶化问题,如植被破坏、山体破损、地下水位下降、河流污染、农作物重金属超标等^[1-3]。其中,河流重金属污染问题因为关乎河流两岸百姓日常生活的饮水健康和农作物浇灌、食品安全,所以历来是研究的热点。徐友宁等^[4]通过对潼关金矿区太峪河和太峪水库底泥中重金属元素总量的调查,探讨了金矿开发活动中重金属元素对河流底泥的污染程度。研究结果表明,太峪河底泥受到了Hg、Pb、Cd、Cu、Zn元素的极度污染,Hg、Pb、Cd是底泥中最主要的污染元素。河流底泥重金属元素的综合污染指数高达278.97,表明河流的复合污染亦呈极度状态。张江华等^[5]分析了陕豫接壤的西峪河水系沉积物中Hg、Pb、Cd、As、Cr、Cu、Zn七种重金属元素的含量,评价了金矿活动对西峪河底泥的污染。发现Hg、Pb是主要的污染元素,同时通过潜在生态危害指数法评价,得到整个西峪河流域潜在生态危害很强的元素是Hg、Pb。刘瑞平等^[6]对某金矿区3种典型河流的河水与底泥中的重金属元素含量进行分析,发现4条河流均有超过国家标准限值的情况,河水中7种重金属元素均出现超标。河流中重金属元素主要赋存形态为沉积态,底泥的吸附解吸作用是河流底泥和河水中重金属元素沿程变化的主控因素。黄锦勇等^[7]以受广东大宝山采矿废水影响的横石河为对象,研究该河流悬浮物中6种重金属元素(Mn、Cu、Zn、As、Cd和Pb)的浓度空间分布,结果表明,横石河悬浮物重金属污染严重,主要来源于大宝山采矿废水,且重金属浓度沿程呈逐渐降低趋势,与悬浮物含量呈显著正相关。陈清敏等^[8]以公里网格方式在大宝山矿区水系中采集水样品60件,进行分析测试,得出该区Cr、Cd、

Co、Ni、Cu、Zn、As、Sb、Hg、Pb共10种重金属元素的分布特征。发现污染最严重的是Cd,其次是Zn、Cu、Pb、Cr、Ni、Hg。由元素的浓集中心分布分析得出,污染源主要是矿坑土、尾矿坝、废石堆和民采点。前人对于中国矿区河流重金属污染的广泛研究,对河流污染防治工作起到强有力的推动作用,取得了丰硕成果。但是笔者发现,针对矿区河流重金属污染的研究,前人大多采用底泥介质反推河水污染情况,而通过直接测试河水样品,并辅以研究底泥、岩矿样品中的重金属元素含量特征,综合评价水体污染的研究较少。

镉(Cd)是一种有毒重金属元素,具有高毒性、难降解、易残留等特点,是环境中的“五毒”之一。采矿、选冶、污水灌溉等活动会导致Cd进入环境,不但影响水体和土壤质量,对生态环境造成危害,还会直接影响农产品质量安全,并通过食物链传递而威胁人群健康^[9]。近年来,重金属污染事件频频发生,给人民群众生产生活和当地水环境生态带来严重危害,其中,2012年1月发生的广西龙江镉污染事件社会影响重大。2013年5月,湖南省攸县3家大米厂生产的大米在广东省广州市被查出镉超标。自20世纪20年代起,随着全球电解工业的发展,Cd年产量明显增加,由Cd带来的环境污染问题也随之出现^[10]。Cd污染引起的最著名公害事件是日本富山县神通川流域发生的“骨痛病”事件。此外,据相关研究报道^[11],陕西华县龙岭“癌症村”,也可能与Cd污染有关。因此研究代表性有害重金属元素Cd的污染特征,对于河流污染防治工作意义重大。

秦岭是南水北调工程重要的水源涵养地。在开展生态文明建设的征程中,其重要地位越来越凸现^[12-13]。作为陕西省得天独厚的资源宝库、国家级生态环境保护区,近年来,陕西省针对秦岭地区出台了

一系列生态环境保护政策和法规条例^[14-15]。为了探索矿业活动对河流水质产生的影响,本文选取秦岭山区某大型钼矿开采影响范围内的东川河为研究区域。在分析河水、底泥及矿石中重金属元素Cd含量的基础上,分别采用单元素污染超标倍数法评价流域河水Cd的污染现状,应用地累积评价法和潜在生态风险评价法对底泥Cd的污染现状和生态风险程度进行研究,探讨河水中Cd的来源。旨在为区域内矿业可持续发展、矿山水土环境污染防治提供科学依据。

1 研究区概况

东川河发源于陕西省华县金堆镇西北约5km的秦岭东南坡向山谷中,由若干条山涧溪流汇聚而成,从北向南全长约33km,其中采矿活动集中区距离下游汇入河流(洛河)26km。河流上游的山谷内河床狭窄,水流湍急,流量少,河床底部仅有少量砂石沉积,部分河段基岩出露,两岸少见农田分布。河流中游至下游两岸地势较平坦,河床渐宽,水流渐缓,流量因不断有支沟河水汇入而逐渐增大,河床底部泥沙沉积物逐渐变多。东川河流域的中上游为某大型露天钼矿开采及选矿区,河道南北约7km流域范围内的东西两侧阶地上集中分布采矿场、排土场、尾矿库、选矿厂等矿业设施。区内属于暖温带南缘季风性湿润气候,山区气候特征明显。矿区多年平均气温11.5℃。多年平均降水量770mm,但年内降水量变化大,60%集中在7~10月;全年以西北风和东风为主,多年平均风速1.5m/s。该大型露天钼矿矿区主产矿石为辉钼矿、黄铁矿,伴生闪锌矿、黄铜矿。矿山自1966生产至今已经开采运行51年。

2 研究方法

2017年6月在东川河流域矿业活动可能影响到的下游约26km范围内,从北向南按照平均1个样/km的密度,采集河水和底泥样品。与东川河存在交汇合流的支沟、矿业排水沟的上游,加取水样、底泥样。最终取得水样25件、底泥样13件、采矿坑四周围岩样品5件,具体位置见图1。为了对比评价该钼矿开采对河流重金属元素富集的影响,在邻区几乎无工矿活动影响的山涧溪流中,采集河流水样和底泥样品各3件,以其重金属Cd元素含量的平均值为对比评价的对照值(位置见图1中dz01、dz02、dz03)。

用清洁聚乙烯瓶装取河流水样,用小铁锹采集河床底部细的淤泥,装入内套塑料袋的布袋中。野外GPS定位,同时用表格记录采样点周围的矿业污染源、河水及底泥的物理性状、河水流速、流量等参数。底泥样品在室内阴干,用木棒研磨,过200目筛,供分析测试用。岩石样品采用粗碎-中碎-缩分-细磨处理至200目,供分析测试用。水样、底泥及岩石中镉的分析由具有国家计量认证和国家试验测试认可委员会认可的西安地质矿产研究所实验测试中心完成。各检测步骤严格按照《中国地质调查局地质调查技术标准》(DD2005—03)中的“生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)”进行。水样的pH由实验室pH法测量,仪器为PHS-3C型酸度计,测量分辨率为0.01pH,精确度约为0.01pH。水样中的Cd主要采用等离子质

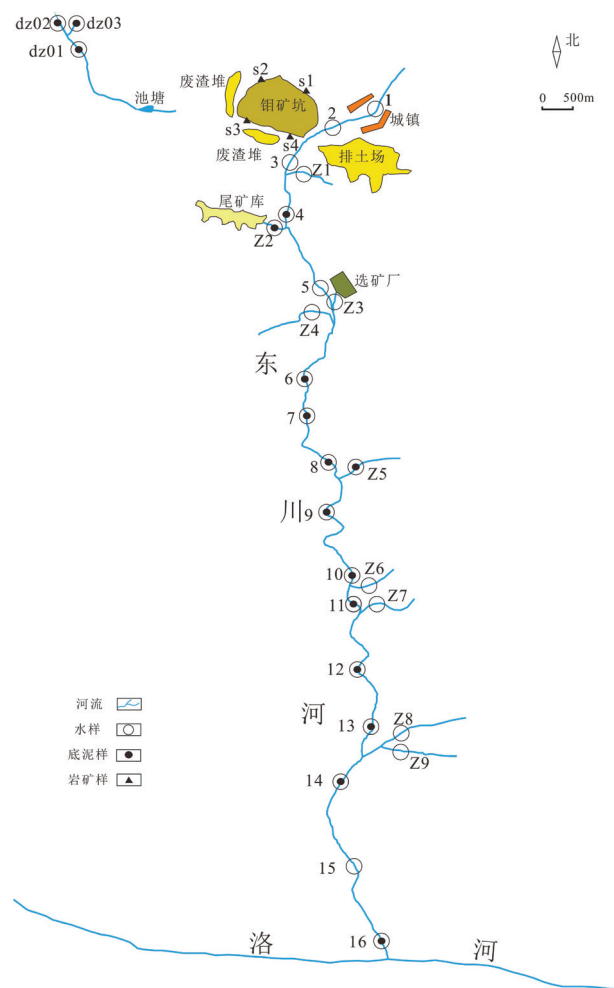


图1 东川河流域采样点布设示意图

Fig. 1 Location of sampling sites of Dongchuan River

谱仪(ICP-MS)进行测定,测定前将水样用1%的优级纯硝酸酸化至 pH<2。底泥样品中重金属 Cd 含量主要采用高频电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)进行测定,该法具有检出限低、元素之间干扰小等优点。岩石样品采用等离子体质谱仪(ICP-MS)和原子荧光光度计 AFS-2202E 测定。

3 结果与讨论

3.1 东川河水 Cd 污染现状

东川河流域及对照区 28 个河水样品 Cd 含量统

计结果见表 1。从表 1 不难看出,东川河主沟 16 个河水采样点位中,有 11 个点位的 Cd 含量明显高于未受矿业活动影响的对照区各点位的 Cd 含量值,且东川河主沟 Cd 含量平均值是对照区 Cd 含量平均值的 3 倍,最高值是对照区最高值的 10 倍,说明东川河受矿业活动影响导致的河水重金属 Cd 的累积效应明显。另外,从统计数据的变异性看,Cd 含量变异系数达到 95.65%,且从上游到下游各点位 Cd 含量呈现偏态分布,说明东川河流域 Cd 受到显著的人类活动干扰。研究区内鲜明的人类活动主要是采矿、运输、选矿,以及围岩废石和尾矿渣的堆存

表 1 东川河流域及对照区河水样品 Cd 含量特征
Table 1 Analyses of Cd concentrations of water samples in Dongchuan
River basin and control area

							mg/L	
采样点	图1中点位号	样品编号	pH	含量	范围	平均值	国标Ⅰ类*	国标Ⅱ类
东川河 主沟	1	QL17S01	6.93	0.0005	0.0005~0.01	0.0023	≤0.001	≤0.005
	2	QL17S02	7.03	0.0005				
	3	QL17S03	6.67	0.001				
	4	QL17S04	6.78	0.004				
	5	QL17S05	5.21	0.01				
	6	QL17S06	7.43	0.003				
	7	QL17S07	7.44	0.002				
	8	QL17S08	7.47	0.002				
	9	QL17S09	7.74	0.002				
	10	QL17S10	7.82	0.002				
	11	QL17S11	7.55	0.002				
	12	QL17S12	7.72	0.002				
	13	QL17S13	7.8	0.001				
	14	QL17S14	8.28	0.002				
	15	QL17S15	7.78	0.002				
	16	QL17S16	7.42	0.001				
支沟	Z1	QL17SZ1	6.73	0.002	0.0005~0.002	0.0007		
	Z4	QL17SZ4	7.82	0.0005				
	Z5	QL17SZ5	7.89	0.0005				
	Z6	QL17SZ6	7.33	0.0005				
	Z7	QL17SZ7	7.61	0.0005				
	Z8	QL17SZ8	8.27	0.0005				
	Z9	QL17SZ9	7.77	0.0005				
矿业排 水沟	Z2	QL17SZ2	6.00	0.006	0.006~0.008	0.007		
	Z3	QL17SZ3	6.13	0.008				
对照区 河流	dz01	QL17DZS01	7.26	0.001	0.0005~0.001	0.0007		
	dz02	QL17DZS02	7.56	0.0005				
	dz03	QL17DZS03	7.62	0.0005				

注:a代表国家环境保护总局 GB3838—2002《地表水环境质量标准》

等矿业活动。

参照表 1 中国标 I、II 类水 Cd 的标准值,发现东川河主沟 16 个采样点,有 15 个 Cd 含量满足地表水 II 类水标准,占比为 93.75%,可以判断东川河整体水质较好。其中,31.25%点位水质为 I 类水,即图 1 中 1、2、3、13、16 号采样点;62.5%点位水质为 II 类水,即图 1 中 4、6、7、8、9、10、11、12、14、15 号采样点;超 II 类水的点位占比为 6.25%,即图 1 中 5 号采样点,已经达到 V 类水。

根据东川河水体功能区划目标,为饮用水水源地一级保护区,东川河水质需满足地表水 II 类标准,故整体河流 Cd 含量的超标点位率为 6.25%。使用单元素污染超标倍数评价^[16]:

$$P_{Ci} = (C_i - C_0) / C_0$$

式中: P_{Ci} 为某污染物的单项污染超标倍数; C_i 代表某污染物实测含量(mg/L); C_0 为地表水 II 类水质标准限值(mg/L)。

结合表 1 数据,可知除点 5 的 Cd 污染超标倍数为 1,为轻度污染外,其余 15 个点位均未超标。分析超标采样点 5 在图 1 中的位置,发现该点位位于矿业活动密集区域,距离上游露天采矿坑、排土场等矿业活动场地约 2.5km。另外,上游约 1.2km 有一座大型的尾矿库,该尾矿库淋滤渗水直接排放到东川河主沟。故点位 5 的 Cd 含量异常,可能与该尾矿库排放废水有关。

3.2 河流底泥 Cd 累积程度

(1) 河流底泥 Cd 累积程度

底泥(沉积物)是河床结构的重要组成部分,在水体-底泥系统中,底泥既是重金属污染物的汇集地,又是对水质有潜在影响的次生污染源^[17]。河流底泥中重金属元素含量是用于判别水环境质量的重要参考指标^[18]。本文采用地累积指数法对东川河流域采集的 13 个底泥样品进行评价。地累积指数法是德国海德堡大学沉积物研究所学者 Müller 于 1969 年提出的一种研究水环境沉积物中重金属污

表 3 单元素污染超标倍数与污染程度等级关系

Table 3 Relationship between contamination multiples and pollution degree

污染程度等级	未污染	轻度污染	中度污染	重度污染	极度污染
单元素污染 超标倍数(P_{Ci})	$P_{Ci} < 0$	$0 < P_{Ci} \leq 1$	$1 < P_{Ci} \leq 4$	$4 < P_{Ci} \leq 10$	$P_{Ci} > 10$

染程度的定量评价方法^[19],是目前较广泛用于研究现代沉积物中重金属污染评价的方法^[20]。具体计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2(C_n / k B_n)$$

式中: B_n 为粘土等沉积物的地球化学背景值; C_n 为沉积物中污染物的实测值; k 为常数,一般取值为 1.5,表示各地因沉积特征、岩石地质特征等差异会引起背景值的变动。地累积指数一般可分为 7 个级别^[21],表示污染程度的范围,具体见表 4。

在计算地累积指数时, B_n 的选择是关键。前人研究表明,由于目前没有河流底泥中重金属含量限制的国家标准,所以研究区土壤的重金属元素背景值或沉积物的对照值也可作为目标重金属元素的地球化学背景值^[22-24]。本文采用矿区上游对照区的 3 件河流底泥样品重金属 Cd 含量的平均值为对比评价的 B_n ,即为 1.03mg/kg。东川河流域各点位底泥样品重金属 Cd 含量及地累积评价结果见表 5。

地累积指数分析结果表明,东川河主沟 11 个底泥样品均存在不同程度的污染,污染最严重的 10 号点位,达到中度-强污染级别,污染最轻的 8、9、13 号点位为无污染-中度污染,大多数点位为中度污染。东川河流域从上游到下游,底泥中的重金属 Cd 含量无论是单个样品、还是所有样品的平均值,都明显高于对照区底泥 Cd 含量。反映了东川河受到外源重金属元素输入的影响,导致河水中重金属 Cd 的累积、富集效应。许振成等^[25]通过对北江干流及支流采集的 25 个底泥样品 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr、

表 2 东川河主沟河水重金属 Cd 含量统计特征

Table 2 Statistical characteristics of Cd concentrations in rivers of main channel of Dongchuan River

众数	中位数	极差	极差/ 众数	极差/ 平均值	标准偏差	变异系数
0.002	0.002	0.0095	4.75	4.13	0.0022	95.65%

表 4 地累积指数与污染程度分级

Table 4 Classification of geoaccumulation indexes and pollution degrees

指数范围	<0	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	>5
分级	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无	无-中度	中度	中度-强	强	强-极强	极强

表5 东川河及对照区沉积物中Cd含量特征及其地累积指数和分级

Table 5 Cd content,geoaccumulation indexes and classification in the sediments of the Dongchuan River and the control area

采样点	图1中点位号	样品编号	含量	范围	均值	I_{geo}	分级
东川河主沟	4	QL17D01	3.49			1.18	2
	6	QL17D02	5.10			1.72	2
	7	QL17D03	4.12			1.42	2
	8	QL17D04	1.95			0.34	1
	9	QL17D05	2.22			0.52	1
	10	QL17D06	7.66	1.95~7.66	4.13	2.31	3
	11	QL17D07	5.89			1.93	2
	12	QL17D08	5.20			1.75	2
	13	QL17D09	2.32			0.59	1
	14	QL17D10	3.41			1.14	2
	16	QL17D11	4.06			1.39	2
支沟	Z5	QL17DZ5	4.04	4.04	4.04	1.39	2
矿业排水沟	Z2	QL17DZ2	3.17	3.17	3.17	1.04	2
对照区	dz01	QL17Ddz1	1.52				
	dz02	QL17Ddz2	0.66	0.66~1.52	1.03		
	dz03	QL17Ddz3	0.90				

As、Hg共8种重金属元素的测试分析,采用地累积指数法对北江中上游底泥重金属污染进行分析和评价,发现北江干流由于纳污量最大,长期的积累使北江干流段的重金属污染程度较支流严重,造成污染的主要原因是流域内存在的多个采矿和冶炼企业。梁韩英等^[26]以中国南方6座尾矿库为研究对象,对比分析尾矿库内尾矿及其下游河流沉积物的重金属元素含量,发现部分尾矿库下游河流沉积物中的Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr、As、Hg和Sb含量高于尾矿中的含量,说明重金属元素的累积效应可导致沉积物重金属元素含量高于污染源重金属元素含量。以上研究结果表明,矿业活动是导致矿区河流底泥重金属元素累积、超标的重要原因,同时研究底泥重金属污染、富集特征,对于反映河水污染情况具有重要意义。

(2)底泥Cd的潜在生态风险评价

潜在生态危害指数法(Potential ecological risk index)是瑞典学者Hakanson^[27]于1980年提出的一种用来评价底泥和土壤中重金属污染及生态危害的方法。该方法的优点是综合考虑了重金属元素的浓度效应、生态效应及毒性效应,既能够计算出一

种重金属污染物的生态风险程度,即单污染物潜在生态危害指数 E_r^i ,还能计算出多种重金属复合污染的综合生态影响,即综合潜在生态危害指数RI。本文主要采用单污染物潜在生态危害指数 E_r^i 对东川河主河道中的底泥样品进行评价,其计算公式见下:

$$E_r^i = T_r^i \times (CE_s^i / C_n^i)$$

式中: E_r^i 为单污染物潜在生态危害指数; T_r^i 为某种重金属元素的毒性响应系数; E_s^i 为沉积物样品的实测质量分数,单位为mg/kg; C_n^i 为沉积物样品的背景参考值,单位为mg/kg。参考徐争启等^[28]的研究成果,本文主要研究的Cd的毒性响应系数 T_r^i 为30,背景参考值 C_n^i 则采用表5的对照区底泥样品Cd含量的平均值,即1.03mg/kg。单污染物潜在生态危害指数分级与生态风险程度间的关系见表6。

将上述公式及评价指标用于东川河主沟底泥中Cd的计算,得出各个点位Cd的潜在生态危害指数 E_r^i 及其生态风险程度(表7)。

从表7可知,东川河主沟11件底泥样品重金属Cd的潜在生态危害指数平均值为120.27,表明东川河主沟底泥总体达到强生态风险程度;具体来说,强生态风险程度的样品、中等生态风险程度的样品及很强生态风险程度的样品分别占比54.5%、27.3%和18.2%。由此可知,东川河流域水体重金属Cd污染已经严重威胁到流域的生态安全。分析原因,一方面是由于东川河底泥中Cd含量高,显著超过对照区值,矿业活动造成的累积效应显著;另一方面也与Cd元素特有的高毒性响应系数密切相关,自然界中常见的几种含Cd化合物,如CdS、CdO等都具有一定的毒性^[29-30],是危害人类健康较大的元素之一。结果与李娇等^[31]在拉林河流域开展的土壤重金属污染调查结果一致。

表6 单污染物潜在生态危害指数与生态风险程度关系

Table 6 The relationship between the single pollutant potential ecological risk index and ecological risk degree

E_r^i 范围	<40	[40,80)	[80,160)	[160,320)	≥320
生态风险程度	轻微	中等	强	很强	极强

表 7 东川河主沟底泥重金属 Cd 的潜在生态危害指数与生态风险程度

Table 7 Potential ecological risk index and ecological risk of Cd in the sediment of main channel of Dongchuan River

项目	图 1 点位号											平均值
	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	16	
E_i^*	101.6	148.5	120.0	56.8	64.7	223.1	171.6	151.5	67.6	99.3	118.3	120.3
生态风险程度	强	强	强	中等	中等	很强	很强	强	中等	强	强	强

值得注意的是,本文进行 Cd 的潜在生态危害指数与生态风险程度探讨时,选取对照区底泥平均值作为背景参考值(C_n^i),这一指标默认忽略研究区原生地质背景因素对底泥 Cd 含量的影响,而仅考虑矿业活动的影响,符合本文的整体探讨思路。如果需要同时考虑二者,则背景参考值 C_n^i 元素指标可以选取全球工业化以前的沉积物重金属元素最高值^[32-34]。此外,如果确定河床底泥主要来自于上游、两岸的水土流失,土壤的侵蚀,则可以采用研究区所在省份土壤重金属元素背景值^[35-36]。采用不同的背景值对计算潜在生态危害指数有较大的影响。而以研究区重金属背景值作为参比值可以更好地反映人类活动对环境造成的污染程度^[37-38],这是本文 C_n^i 选择采用临近对照区底泥平均值的初衷。

3.3 河流 Cd 来源识别

对矿业活动造成的污染现状进行详尽地评价,了解了目前存在的主要污染问题后,分析污染物的来源,对可能存在的污染源进行调查、采样和分析,可为后续的治理和修复提供必要的依据。目前对于源解析的认识存在 2 个层次,第一个层次只需要定性判断出环境介质中主要污染物的来源类型,称为源识别;第二个层次是在源识别的基础上,定量计算出各类污染源的贡献大小,称为源解析^[39]。很多研究人员将两者统称为源解析^[40]。本文主要对东川河流域污染情况进行第一层次的源识别,以期对矿区污染的源头治理工作提供技术参考。

(1) 酸性矿山废水 (AMD)

结合图 1 和表 1 可知,矿业排水沟中位于尾矿库淋滤泄水沟的 Z2 号点及位于选矿厂排水沟的 Z3 号点,二者 Cd 含量均超过 II 类水质标准,超标倍数分别为 0.2 和 0.6,属于轻度污染。位于二者之间的

5 号点位是东川河主沟中水质污染最严重的点。此外,实验 pH 测试结果显示,Z2 和 Z3 点位水样的 pH 分别为 6.00 和 6.13。说明研究区内 2 条矿业排水沟均向东川河主沟排放 Cd 含量超标的酸性污染废水。据前人的研究,酸性矿山废水主要通过以下 3 种途径形成^[41]:①矿石加工过程中,若采用酸性药剂进行选矿作业,所排放的废水是酸性废水;②矿山生产过程中排放大量含有硫化矿物的废石和尾矿砂,在露天堆放时不断与空气接触,极易氧化形成金属离子、硫酸根离子,当遇降雨天气,便会溶解在水中,通过淋溶作用慢慢富集形成酸性废水;③矿床开采中大量地下水渗流到工作面,与含硫、重金属元素的岩石、矿物长期接触,部分溶解形成酸性矿井水。显然,本次研究中 Z2、Z3 点位的酸性废水符合②和①这 2 种产生途径。付善明等^[42]研究了粤北大宝山铁多金属矿开发活动选冶废水未经处理直接排放到横石河水中,给横石河流域沿岸环境带来了严重的危害。许万文等^[43]研究了德兴铜矿排出的含酸和重金属废水排入乐安河后对河内动、植物及沿岸农田、生态产生的危害。魏榕等^[44]研究了酸性矿山废水的来源与危害,指出采用添加酸性药剂的选矿作业流程所排放的废水,是酸性废水和有害物质的主要来源。结合前人研究结果表明,矿业活动产生的酸性废水及其未达标排放是造成东川河河水重金属 Cd 污染的另一重要原因。

(2) 矿石及围岩

由表 8 可知,采自该大型露天钼矿矿坑四周的岩石样品中 Cd 的含量平均值是陕西省 Cd 环境背景值的 4.1 倍、陕西关中壤土背景值的 4.9 倍,说明东川河上游钼矿坑一定范围内,Cd 原生地质背景值较高。潘爱芳等^[45]的研究结果也表明,陕南地球化学区,即略阳—西安—渭南以南所在区域,亲铜元

素、钨钼族元素,如 Mo、Cr、V、Cu、Zn、Cd、Ti 等含量较高,均具有富集特征。尤其 Cd 在某些地段高度富集,局部含量甚至超过了背景平均值的 5 倍,形成了微量元素过剩区。这与本文研究结果类似。

另外,5 块岩石样品 Cd 含量分布极不均匀,最高值超过最低值的 18 倍。Cd 含量最高的岩石样品是一块含高硫化铁的矿坑围岩,此外,该大型钼矿伴生的闪锌矿等硫化物矿石中 Cd 多有分布^[47]。这与 Cd 具有亲铜亲硫、与 Zn 具有相同的地球化学行为^[48-49]等性质相关。Cd 是岩石中的微量重金属元素,在地壳中的平均丰度为 0.2mg/kg,强烈氧化条件下,Cd 形成如 CdO、CdCO₃ 之类的氧化矿物,还能氧化成 CdSO₄ 进入水溶液中^[29]。在弱氧化环境下,含镉的主要矿物——闪锌矿,可被迅速氧化溶解,而镉则可以作为硫化物(CdS)残留下来^[50]。东川河流域上游的该大型钼矿运行已有 50 余年,长期的采矿、选矿、运输等矿业活动改变了 Cd 的原生赋存环境,使其从矿物、岩石中释放出来,在表生地质环境中发生迁移转化,最终累积、富集造成河流污染。

(3)底泥 Cd 释放对河水的影响

钼矿开发中产生的重金属 Cd 在进入河流后,一方面,随着水流的运动不断迁移、转化和积累,改变河水水质结构,降低甚至丧失水体功能。另一方面,重金属 Cd 由于河水的下渗补给地下水、悬浮物的沉降而转移至河流底泥中,从而使河流水质在一定程度上得到净化^[51]。而当河流水体的理化条件、动力学条件、污染物浓度梯度发生变化时,沉积在河流底泥中的 Cd 可能在河流水体的冲刷下,随同悬浮物质的再悬浮(主要是残渣态 Cd、结合态 Cd)或从底泥胶体上解吸(主要为可交换态 Cd)而重新释放至河流水体中,并对河流水质再次产生影响,

成为河水的二次污染源。

将表 1 中东川河主沟河水 Cd 含量和表 5 中东川河主沟底泥 Cd 含量进行比较,发现底泥中 Cd 平均含量是河水平均含量的 1795.65 倍。另外,根据肖瑶等^[52]的研究发现,底泥中重金属 Cd 除赋存在碳酸盐矿物和铁-锰氧化物矿物相中外,较高活性的可交换态比例也很大。韩富涛等^[53-54]研究表明,pH、盐度、温度、泥水比等是影响河流底泥中重金属元素释放的重要因素。综上可知,东川河底泥高浓度的 Cd 活性较强的可交换态部分在浓度梯度驱动下势必会向河水中迁移,而相对稳定的矿物结合态 Cd 在 pH、盐度、温度、氧化还原条件等理化参数发生变化时,也会发生部分溶解而进入水中,因此底泥是导致东川河河水 Cd 污染的二次污染源。

对于底泥中重金属元素的释放导致河流污染的过程机理,历来是研究热点。宫凯悦^[55]对于松花江哈尔滨段河流底泥,利用内源污染释放试验研究模型,探究了单因素和正交因素变化条件下,营养元素 N、P 和重金属元素 Cr、Pb、Zn 的不同释放规律。结果表明,温度、pH 值、水体扰动、盐浓度等因素对于 TN、TP 和 Cr、Pb、Zn 释放量均具有一定影响。pH 值与盐度、水体扰动程度与盐度正交试验结果和单因素实验结果吻合,各环境因子之间的变化表现出一定的相互促进作用。魏俊峰等^[56]研究了广州城市水体污染沉积物在酸性条件下重金属的释放动力学。研究结果表明,重金属元素的释放动力学过程可分为 2 个阶段:第一阶段一般认为是重金属元素从沉积物表面的快速解吸过程,第二阶段则可能是重金属元素缓慢地从沉积物内部微孔向溶液的扩散过程。前人研究工作表明,底泥的吸附作用既是储存重金属元素的“汇”,同时也是释放重金属元素的“源”。

(4)大气干湿降尘

此外,大气干湿沉降作用作为河流 Cd 含量重要的输入端,也占有相当大的比重。无论是矿业活动密集区由于大量重型机械作业产生的扬尘,还是暴露在空气中的新鲜采矿工作面、废石堆和排土场上的表层岩石矿物经过地质风化作用产生的“土”颗粒,都含有重金属离子和硫酸根离子。最终通过风的搬运作用直接带入河流中,或者在降雨作用启动下淋溶汇入地表径流,最终带入河流。结合图 1 和表 1 发现,东川河上游露天采矿场、排土场等易产

表 8 岩矿样品 Cd 含量特征值
Table 8 Characteristic values of Cd content
in rock samples

图 1 中 点位号	样品编号	含量	范围	平均值	mg/kg	
					陕西 Cd 环 境背景值 ^[45]	陕西关中壤土 Cd 背景值 ^[46]
Y1	QL17Y01	0.20				
Y2	QL17Y02	0.24				
Y3	QL17Y03	0.36	0.11~2.00	0.58	0.14	0.118
Y4	QL17Y04	0.11				
Y5	QL17Y05	2.00				

生大量扬尘的矿业活动点下风口1~5km范围内的3、4、5、6号水样点位,其Cd的平均含量为0.0045mg/kg,是中下游其余各点位平均Cd含量的2倍多。丁淮剑^[57]测定了北运河沉积物中Cr、Co、Mn、Ni、As、Cd、Cu、Pb、Zn、Tl及稀土元素的总量,分析北运河中重金属元素的来源发现,其金属元素富集现象与大气颗粒物中的金属元素富集类似,推断大气颗粒物中的重金属元素对北运河沉积物中的重金属元素有较大贡献率,其主要通过雨水径流的方式进入河流,与本文结论类似。凌爽等^[58]研究了大气干湿沉降向城市系统输入重金属元素的通量特征,发现大气降尘污染的空间分布与污染源地域分布具有一致性。李梅英^[59]对巩乃斯河重金属元素进行了较系统的监测研究,阐明了河流主要重金属元素(Pb、Cd、Mn、Cr、Cu、Ni和Zn)的时空分布规律;探讨了大气干湿沉降、人类活动和母岩风化3个方面对河流重金属元素的影响。以上研究结果表明,矿业活动产生的大量尘土的干湿沉降作用,可能是造成河流重金属元素Cd污染的另一个重要原因。

4 结 论

(1)东川河主沟16个河水采样点位中,11个位点的Cd含量明显高于未受矿业活动影响的对照区Cd含量值,主沟Cd含量平均值是对照区Cd含量平均值的3倍。从上游到下游各点位Cd含量呈现偏态分布,说明东川河流域Cd受到显著的矿业活动影响。

(2)东川河主沟16个河水采样点,其中15个点Cd含量满足地表水Ⅱ类水标准,占93.75%,就Cd而言,东川河整体水质较好。河流底泥地累积指数结果表明,11个底泥样品均存在不同程度的累积,其Cd的潜在生态危害指数平均值为120.27,总体达到强生态风险程度,Cd已经严重威胁到流域的生态安全。

(3)矿石及围岩较高的Cd含量、酸性矿山废水、底泥释放、大气干湿降尘是造成东川河流域Cd重金属污染的主要污染源。

参考文献

- [1]徐友宁. 矿山地质环境调查研究现状及展望[J]. 地质通报, 2008, 27(8): 1235-1244.
- [2]张进德. 我国矿山地质环境调查研究[J]. 中国地质灾害与防治学报, 2010, 22(1): 58-58.
- [3]武强. 我国矿山环境地质问题类型划分研究[J]. 水文地质工程地质, 2003, 30(5): 107-112.
- [4]徐友宁, 张江华. 陕西潼关金矿区太峪河底泥重金属元素的含量及污染评价[J]. 地质通报, 2008, 27(8): 1263-1271.
- [5]张江华, 赵阿宁, 陈华清, 等. 小秦岭金矿区西峪河底泥重金属污染的潜在生态危害评价[J]. 地质通报, 2008, 27(8): 1286-1291.
- [6]刘瑞平, 徐友宁, 李贤, 等. 金矿区河水和底泥中重金属含量分布与耦合关系[J]. 地质通报, 2014, 35(8): 1220-1230.
- [7]黄锦勇, 覃铭, 马文英, 等. 受酸性矿山废水影响河流悬浮物中重金属污染特征分析与生态风险评价[J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2315-2326.
- [8]陈清敏, 张晓军, 胡明安. 大宝山铜铁矿区水体重金属污染评价[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(6): 64-65.
- [9]宋玉芳, 许华夏, 任丽萍, 等. 土壤重金属对白菜种子发芽与根伸长抑制的生态毒性效应[J]. 环境科学, 2002, 23(1): 103-107.
- [10]孙大鹏. Cd污染土壤的植物修复研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2014, 34(3): 53-55.
- [11]李家熙. 区域地球化学与农业和健康[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000.
- [12]张胜利, 崔云鹏. 南水北调工程秦岭水源区保护与监测[J]. 人民长江, 2007, 38(8): 40-42.
- [13]李旭辉. 陕西秦岭生态功能区划及保护对策研究[D]. 西北大学硕士学位论文, 2009.
- [14]房志, 徐卫华, 张晶晶, 等. 基于生物多样性与生态系统服务功能的秦岭山系自然保护体系规划[J]. 生态学报, 2017, 37(16): 5334-5341.
- [15]温艳. 大秦岭生态示范区的构建[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(23): 14278-14280.
- [16]NYT395-2000 农田土壤环境质量监测技术规范[S]. 北京: 中华人民共和国农业部, 2002.
- [17]牛红义, 吴群河, 陈新庚. 珠江(广州河段)表层沉积物中重金属的分布特征及相关性研究[J]. 生态环境学报, 2006, 15(5): 64-69.
- [18]李莲芳, 曾希柏, 李国学, 等. 北京市温榆河沉积物的重金属污染风险评价[J]. 环境科学学报, 2007, 27(2): 289-297.
- [19]Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geojournal, 1969, 2(3): 108-118.
- [20]Farkas A, Erratico C, Vigano L. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po[J]. Chemosphere, 2007, 68(4): 761-768.
- [21]Müller G. Schermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungenseit, 1971[J]. Umschan, 1979, 79(3): 778-783.
- [22]滕彦国, 鹿先国, 倪师军, 等. 应用地质累积指数评价沉积物中重金属污染: 选择地球化学背景的影响[J]. 环境科学与技术, 2002(2): 7-9.
- [23]徐友宁, 张江华, 赵阿宁, 等. 小秦岭某金矿区水土环境重金属污染及其效应[J]. 水文地质工程地质, 2009, 36(4): 131-134.
- [24]李航, 肖唐付, 双燕, 等. 云南金顶铅锌矿区水系沉积物中镉的地球化学分布及其环境质量[J]. 环境科学, 2008, 29(10): 2894-2898.
- [25]许振成, 杨晓云, 温勇, 等. 北江中上游底泥重金属污染及其潜在

- 生态危害评价[J]. 环境科学, 2009, 30(11): 3262–3268.
- [26]梁韩英, 潘伟斌, 孙捷颖, 等. 六座尾矿库下游河流沉积物重金属污染特征[C]//全国环境污染控制与生态修复技术研讨会暨创新技术联盟中心筹备会. 2018.
- [27]Hakanson L. An ecological risk index aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975–1001.
- [28]徐争启, 倪师军, 庾先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 112–115.
- [29]刘英俊. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [30]张虎才. 元素表生地球化学特征及理论基础[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1997.
- [31]李娇, 陈海洋, 滕彦国, 等. 拉林河流域土壤重金属污染特征及来源解析[J]. 农业工程学报, 2016, 32(19): 226–233.
- [32]乔胜英, 蒋敬业, 向武, 等. 武汉地区湖泊沉积物重金属的分布及潜在生态效应评价[J]. 长江流域资源与环境, 2005, 14(3): 353–357.
- [33]陈静生. 水环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987.
- [34]弓晓峰, 陈春丽, 周文斌, 等. 鄱阳湖底泥中重金属污染现状评价[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 732–736.
- [35]白薇扬, 全学军, 谭怀琴, 等. 重庆长寿湖沉积物中重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 地球与环境, 2011, 39(3): 382–387.
- [36]朱维晃, 黄廷林, 柴蓓蓓, 等. 环境条件变化下汾河水库沉积物中重金属形态分布特征及潜在生态风险评价[J]. 干旱区资源与环境, 2009, 23(2): 36–42.
- [37]王丽萍, 周晓蔚, 郑丙辉, 等. 长江口及毗邻海域沉积物生态环境质量评价[J]. 生态学报, 2008, 28(5): 2191–2198.
- [38]Jin Z B, Liang T, Lin J Z, 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.
- [39]Simeonov V, Einax J, Tsakovski S, et al. Multivariate statistical assessment of polluted soils[J]. Central European Journal of Chemistry, 2005, 3(1): 1–9.
- [40]张长波, 骆永明, 吴龙华. 土壤污染物源解析方法及其应用研究进展[J]. 土壤, 2007, 39(2): 190–195.
- [41]杨根祥, 沙日娜, 乌云高娃. 酸性矿山废水的污染与治理技术研究[J]. 西部探矿工程, 2000, 6: 51–52.
- [42]付善明, 周永章, 赵宇娟, 等. 广东大宝山铁多金属矿废水对河流沿岸土壤的重金属污染[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 805–812.
- [43]许万文, 张文涛. 德兴铜矿酸性矿山废水污染分析[J]. 江西化工, 2004, 1: 87–90.
- [44]魏榕, 黄健. 酸性矿山废水的污染与处理研究[J]. 能源与环境, 2006, 2: 31–33.
- [45]潘爱芳, 赫英, 马润勇. 陕西省区域环境地球化学分区[J]. 地球科学进展, 2004, 19(s1): 447–451.
- [46]徐冬寅, 张江华, 柯海玲, 等. 潼关金矿区农田土壤 Cd 污染分析[J]. 黄金, 2010, 31(5): 53–56.
- [47]孙衍东. 陕西省金堆城斑岩型钼矿床矿物学及地球化学特征[D]. 中国地质大学(北京)硕士学位论文, 2017.
- [48]叶霖, 潘自平, 李朝阳, 等. 镉的地球化学研究现状及展望[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(4): 339–348.
- [49]王晶. 镉的地球化学和污染[J]. 环境科学研究, 1978, (3): 1–9.
- [50]牟保磊. 元素地球化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999.
- [51]张江华, 杨梅忠, 徐友宁. 某金矿河水与底泥中重金属含量的相关性研究[J]. 山西建筑, 2008, 34(6): 344–346.
- [52]肖瑶, 彭渤, 杨梓璇, 等. 湘江下游重污染段河床沉积物重金属赋存特征[J]. 环境化学, 2017, 36(9): 1977–1986.
- [53]韩富涛. 河流底泥重金属污染与释放特征研究[D]. 安徽建筑大学硕士学位论文, 2014.
- [54]韩富涛, 黄显怀, 唐建设. 河流底泥重金属污染与释放特征研究[J]. 工业安全与环保, 2014(12): 1–3.
- [55]宫凯悦. 松花江哈尔滨段河流底泥重金属污染及内源释放规律研究[D]. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2014.
- [56]魏俊峰, 吴大清, 彭金莲, 等. 污染沉积物中重金属的释放及其动力学[J]. 生态环境, 2003, 12(2): 127–130.
- [57]丁淮剑. 北运河流域沉积物重金属污染状况分析[D]. 首都师范大学硕士学位论文, 2009.
- [58]凌爽, 于成广, 卢思乔. 大气干湿沉降向城市系统输入重金属元素通量特征研究——以沈阳市为例[J]. 安徽农业科学, 2013(26): 10764–10765.
- [59]李梅英, 徐俊荣, 史志文. 浅析新疆巩乃斯河重金属时空分异特征[J]. 环境化学, 2009, 28(5): 716–720.