

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020110602

蔡永兵, 孙延康, 孟凡德, 等. 典型金矿区入湾河流重金属的时空分布特征及风险评价[J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1167-1178.

CAI Yongbing, SUN Yankang, MENG Fande, et al. Spatial-temporal distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in a river flowing into the bay in a typical gold mining area[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(4): 1167-1178.

典型金矿区入湾河流重金属的时空分布特征及风险评价*

蔡永兵^{1,3} 孙延康² 孟凡德^{1,3} 索改弟¹ 李飞跃¹ 范行军¹ 张华^{3**}

(1. 安徽科技学院资源与环境学院, 凤阳 233100; 2. 山东省烟台生态环境监测中心, 烟台, 264000;
3. 中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台, 264003)

摘要 为研究典型金矿区入湾河流重金属的污染特征并提出针对性修复措施, 于2014—2016年4次采样分析了界河河水和表层沉积物中4种重金属(Zn、As、Cd和Pb)的含量水平、赋存形态及时空分布特征, 并采用内梅罗综合污染指数法和风险评价编码法对表层沉积物中重金属的污染程度和生态风险进行了评价。结果表明, 界河河水中Zn、As和Cd均有多个点位超过我国地表水环境质量标准Ⅲ类标准限值, 而Pb并未超标。界河上游化工厂、中游国大冶金集团尾矿库以及金翅岭金矿是3个主要污染源。河道整治后, 界河河水水质并未得到有效改善, 仍需开展针对3个主要污染源的污染修复工作。界河沉积物中重金属Zn、As、Cd和Pb含量范围分别为218—5878、17—4177、1—67、35—974 mg·kg⁻¹。连续提取实验结果显示, Zn和Cd的弱酸提取态含量均高于60%, As和Pb的形态分布沿程变化较大, 主要是可还原态和残渣态。污染程度和风险评价结果表明, 11个采样点沉积物全部属于重污染水平。Zn和Cd的风险等级最高, 有4个采样点Zn和Cd处于极高风险水平, As和Pb在绝大部分样点处于低风险水平, 因此应重点针对重金属Zn和Cd污染开展修复工作。

关键词 矿区, 界河, 沉积物, 重金属, 时空分布, 风险评价。

Spatial-temporal distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in a river flowing into the bay in a typical gold mining area

CAI Yongbing^{1,3} SUN Yankang² MENG Fande^{1,3} SUO Gaidi¹
LI Feiyue¹ FAN Xingjun¹ ZHANG Hua^{3**}

(1. College of Resource and Environment, Anhui Science and Technology University, Fengyang, 233100, China;
2. Shandong Yantai Ecological Environment Monitoring Center, Yantai 264000, China; 3. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

Abstract: In order to study the pollution characteristics of heavy metals in Jiehe River in a typical gold mining area and propose targeted remediation measures, four sampling surveys were conducted from 2014 to 2016 to analyze the content, occurrence forms and spatial-temporal distribution characteristics of four heavy metals (Zn, As, Cd and Pb) in river water and surface sediments. The pollution levels and ecological risks of the surface sediments were evaluated using the Nemerow comprehensive pollution index method and risk assessment coding method. Results showed that the concentrations of Zn, As and Cd of some sampling sites exceeded the national standards of surface water environment quality standard III class limits, and Pb concentrations were lower than the limits.

2020年11月6日收稿(Received: November 6, 2020).

* 国家自然科学基金(41907137, 41671473), 安徽省自然科学基金(1808085QD110, 1908085QD166)和安徽省高校自然基金重点项目(KJ2020A0051)资助。

Supported by National Natural Science Foundation of China(41907137, 41671473), Anhui Provincial Natural Science Foundation, China(1808085QD110, 1908085QD166) and Natural Science Foundation of Anhui Provincial Department of Education, China(KJ2020A0051).

** 通讯联系人 Corresponding author, E-mail: hzhang@yic.ac.cn

Three main pollution sources were identified along the Jiehe river, including the upstream chemical plant, the midstream Guoda Metallurgical Group tailings pond and the Jinchiling gold mine. The water quality of the Jiehe river has not been improved after the river regulation. Therefore, it is necessary to take corresponding measures to repair the three main pollution sources. The contents of Zn, As, Cd and Pb in the sediments were 218—5878, 17—4177, 1—67 and 35—974 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The content of weak acid extracted form of Zn and Cd were above 60%, while the speciation distributions of As and Pb varies greatly along the river, mainly in reducible and residual forms. The results of pollution level and risk assessment showed that the sediments in the 11 sampling sites were all heavily polluted. Among the four heavy metals, Zn and Cd have the highest risk level, in 4 sample points Zn and Cd at an extremely high risk level, and As and Pb at a low risk level in most of the sample points. Therefore, pollution remediation should be focused on Zn and Cd pollution.

Keywords: mining area, Jiehe River, sediment, heavy metal, spatial-temporal distribution, risk assessment.

矿山开采在为人类提供资源、能源的同时,也造成了严重的河流、土壤等重金属污染问题^[1-5].重金属一般具有高毒性和生物富集性,容易在作物和水生生物等体内富集,并最终通过食物链威胁矿区周边居民的健康^[6-10].重金属在不同矿区的河流和沉积物中的时空分布差异明显.有研究发现,距离矿区越远河水中重金属 Cd、Pb、Zn、As 的浓度越低,最高的浓度出现在矿山附近^[11].Graham 等^[12]研究了某金矿区河流重金属 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的时空分布特征,结果发现该河流下游 140 km 的河道已经受到重金属污染.其中,河流水环境条件(流量、pH 等)^[13-14]以及重金属在河流中的存在形态(颗粒态、溶解态等)^[15-16]是影响其时空分布特征的关键因素.因此,开展矿区河流水体和沉积物中重金属的时空分布特征和风险评价研究对重金属污染防控具有重要意义.

招远金矿资源丰富,已有上千年开采历史.长期大规模的金矿开采和冶炼,已经造成了矿区内界河的严重污染^[17-19].虽然我们前期已对界河水体和沉积物进行了采样分析和污染评价^[20],然而目前仍缺少对界河长时间间隔的对比研究,另外,对河道整治之后水体和沉积物重金属时空分布和风险评价还未开展.

本研究 4 次采样调查和分析了界河水体重金属的时空分布特征和沉积物中重金属的赋存形态;并运用内梅罗综合污染指数法和风险评价编码法对沉积物重金属进行污染程度分析和生态风险评价,以期研究金矿污染河流中重金属的迁移转化机制提供科学依据,并对进一步开展界河重金属污染修复提供理论支持.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

界河位于山东省招远市,主河道全长 45 km,最终向西北流入莱州湾(图 1).本研究于 2014 年至 2016 年开展 4 次采样工作,前两次(2014 年 3 月、2014 年 11 月)采样安排在河道整治前,第三次(2015 年 3 月)采样安排在河道整治中,第四次(2016 年 5 月)采样安排在河道整治后.4 次样品采集采样点分布和详细信息见图 1 和表 1.水样采集过程中现场测定河水的 pH、电导率(EC) 等水化学参数,测定所用的多参数水质仪(YSI) 事先在实验室完成校准.水样用 10% 硝酸浸泡烘干的 500 mL 聚乙烯塑料瓶采集.采用多点混合法采集表层沉积物,装入聚乙烯塑料袋后排出空气,密封后编号保存.

1.2 样品处理与分析

水样带回实验室后取出部分用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤,过滤后的样品部分直接保存用于测定主要阴离子,部分酸化至 $\text{pH} < 2$ 待测溶解态重金属;部分原样酸化至 $\text{pH} < 2$ 待测重金属总量,样品在冰箱中 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存.沉积物样品带回实验室后自然风干,至恒重后粉碎、研磨,过 2 mm 筛,部分样品研磨至

≤100 目(粒径 0.15 mm) 保存, 用于样品消解和连续提取实验.

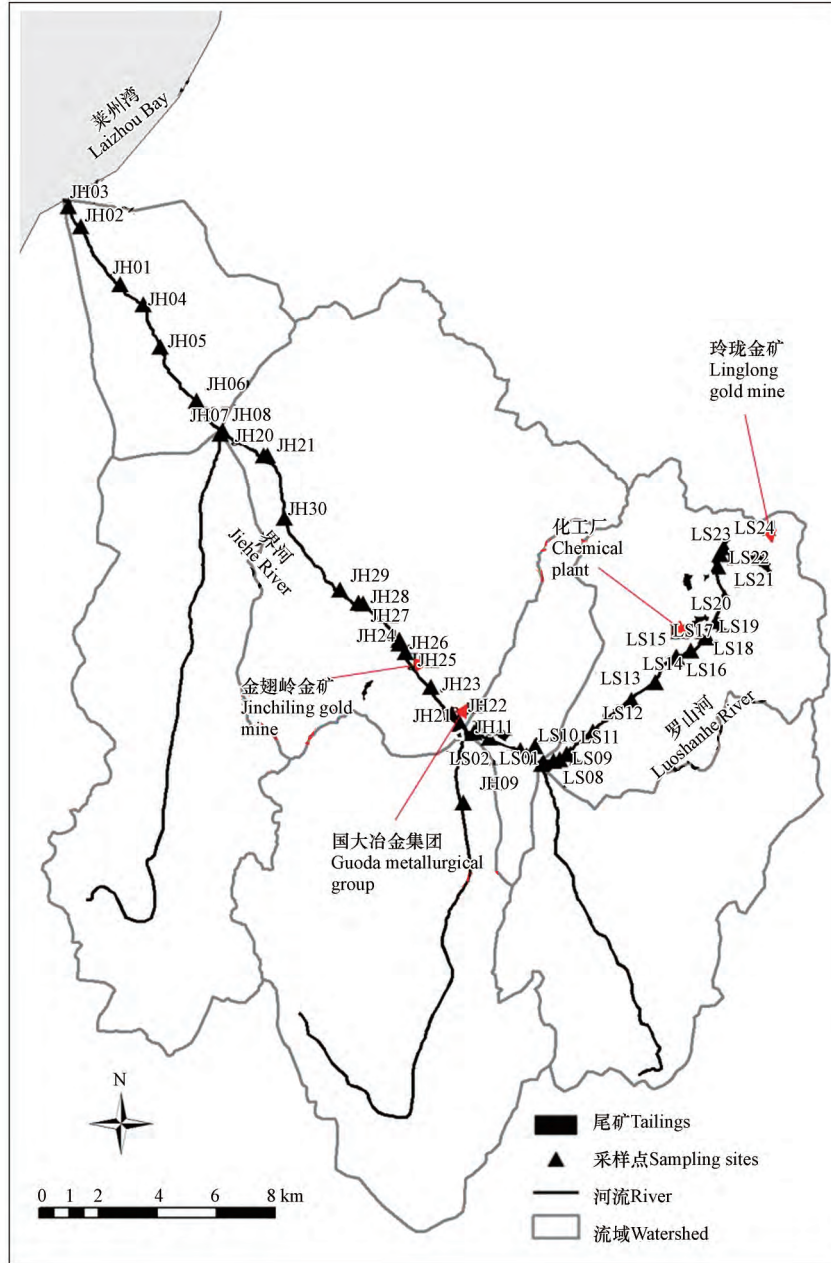


图 1 采样点分布示意图

Fig.1 Sketch map of the sampling sites

表 1 水样和沉积物样品采样点

Table 1 Sampling points of water and sediment samples

采样地点 Sampling sites	距离源头 Distance /km	水样 Water sample				沉积物 Sediment
		2014.03	2014.11	2015.03	2016.05	2014.03
水处理厂下游	0.2	—	—	LS23	LS23	—
大蒋家村	0.7	—	LS22	LS22	LS22	—
台上村桥下	1.8	—	LS21	LS21	LS21	—
高家村桥下	2.6	—	LS20	LS20	LS20	—
化工厂上游	3.2	LS19	LS19	LS19	LS19	LS19
化工厂围墙外	3.6	LS17	LS17	LS17	LS17	LS17
潘家集村桥下	4.5	LS16	LS16	LS16	LS16	LS16

续表1

采样地点 Sampling sites	距离源头 Distance/km	水样 Water sample				沉积物 Sediment
		2014.03	2014.11	2015.03	2016.05	2014.03
山前村小桥下	5.7	LS14	LS14	LS14	LS14	LS14
柳家村小桥下	8.4	LS12	LS12	LS12	LS12	LS12
玲珑轮胎厂外	10.1	—	LS08	LS08	LS08	—
单家河大桥上游	10.7	—	LS07	LS07	—	—
单家河大桥下	11.0	—	LS06	LS06	—	—
轮胎厂外排水渠	11.1	LS05	—	LS05	—	LS05
招金路桥排污口	11.3	—	LS04	LS04	—	—
招金路桥下	11.4	—	LS03	LS03	—	—
河东路桥下	13.3	—	LS01	LS01	LS01	—
城东河汇合口	13.6	—	—	JH10	—	—
城东河下游	13.8	JH11	JH11	JH11	—	JH11
十里铺村	14.2	—	—	JH22	—	—
国大路桥下	15.4	JH23	JH23	JH23	JH23	JH23
引界灌溉渠河闸	16.8	—	—	JH24	JH24	—
金翅岭矿下游	17.3	JH26	—	JH26	—	JH26
付家大桥下游	19.2	JH27	JH27	JH27	JH27	JH27
断桥下	20.0	—	JH29	JH29	JH29	—
杜家西村	25.6	—	JH20	JH20	JH20	—
中流河交汇处	27.4	—	—	JH08	—	—
中流河	27.9	—	—	JH07	—	—
界沟村河边	28.7	JH06	—	JH06	—	JH06
引水渠下	31.1	—	—	JH05	JH05	—
水盘村河边	32.7	—	—	JH04	JH04	—
国道大桥下	33.8	—	—	JH01	JH01	—
东良河	36.2	—	—	JH02	—	—
入海口	37.5	—	—	JH03	JH03	—

沉积物中重金属赋存形态采用改进的 BCR 法测定^[21-22], 具体提取步骤如表 2 所示. 重金属总量及残渣态含量采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 消解法^[18]. 所有水样中重金属 Zn、As、Cd 和 Pb 的浓度均采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS ,Perkin Elmer) 测定, 主要阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 等) 用离子色谱(IC , Dionex ICS-3000) 测定. 为进行质量控制, 实验过程中同时测定标准参考样品(土壤 GB-07404) , 测量误差小于 $\pm 10\%$, BCR 连续提取实验中各元素回收率为 90%—110%.

表 2 改进 BCR 提取法步骤

Table 2 Sequential extraction procedures used in this study

步骤 Steps	赋存形态 Speciation	试剂 Reagents	可提取形态 Nominal target phases
1	弱酸提取态	$0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ (20 mL); 25 °C 条件下振荡 24 h ($200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$).	可交换态(碳酸盐结合态)
2	可还原态	$0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (20 mL); 25 °C 条件下振荡 24 h ($200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$).	铁锰氧化物结合态
3	可氧化态	$30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ (10 mL) , 85 °C 条件下 1 h; $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONH}_4$ (25 mL) , pH 2 , 25 °C 条件下振荡 24 h ($200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$).	有机结合态(硫化物态)
4	残渣态	王水	矿物晶格中残留物

1.3 评价方法

(1) 内梅罗综合污染指数法

内梅罗综合污染指数法(Nemero comprehensive pollution index method, NI)是目前国内外常用的一种研究土壤和沉积物中多种重金属的综合污染程度的方法,是在单因子污染指数法的基础上发展起来的一种评价方法^[23],其计算公式为:

$$P_{\text{综合}} = \sqrt{(P_{\text{ave}}^2 + P_{\text{max}}^2) / 2} \quad (1)$$

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (2)$$

式中 $P_{\text{综合}}$ 表示综合污染指数值; i 表示沉积物中重金属种类; C_i 和 S_i 分别表示沉积物中重金属 i 的实测含量和评价标准 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。本研究的评价标准参考山东省东部地区土壤重金属地球化学背景值, Zn、As、Cd 和 Pb 的背景值分别为 56.1、6.3、0.108、25.4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[24]; P_{ave} 和 P_{max} 分别表示沉积物中各种重金属单项污染指数的平均值和最大值。重金属污染程度按内梅罗综合污染指数分为 5 个等级(表 3)。

(2) 风险评价编码法

风险评价编码法(Risk assessment coding method, RAC)是基于酸提取态重金属的含量划分重金属污染风险程度的一种风险评价方法^[21-25]。风险评价编码法将弱酸提取态重金属占沉积物重金属总量的比例作为评价沉积物中重金属的生物可利用性和生态风险的标准。弱酸提取态比例越大,说明沉积物中重金属的生物可利用性越高,生态风险越大。RAC 风险等级分类标准如表 3 所示。

表 3 内梅罗综合污染指数法和风险评价编码法分级标准

		$P_{\text{综合}} \leq 0.7$	$0.7 < P_{\text{综合}} \leq 1$	$1 < P_{\text{综合}} \leq 2$	$2 < P_{\text{综合}} \leq 3$	$P_{\text{综合}} > 3$
内梅罗综合指数法 Nemero pollution index method	阈值区间 Range					
	污染等级 Level	安全	警戒线	轻度	中度	重度
风险评价编码法 Risk assessment coding method	阈值区域 Range/%	$\text{RAC} \leq 1$	$1 < \text{RAC} \leq 10$	$10 < \text{RAC} \leq 30$	$30 < \text{RAC} \leq 50$	$\text{RAC} > 50$
	风险等级 Level	无风险	低风险	中等风险	高风险	极高风险

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 界河水理化性质的时空变化

界河水水质参数时空差异明显。4 次调查结果显示,河水 pH 值沿程变化范围分别在 3.5—7.7、3.9—8.1、2.7—8.6 和 3.6—8.3 之间,多数点位集中在 pH6—8 之间。pH 较低的采样点主要有两部分,一部分是最上游的 5 km 范围内,另一部分出现在 15 km 左右,最低 pH 值只有 3 左右。低 pH 位点主要分布在上游的化工厂外和中游国大路大桥附近,上游化工厂外河道中尾矿废石的风化氧化以及中游国大冶金集团尾矿库渗水和废水排放是这些点位 pH 降低的主要原因。阴离子分析发现在该位置 SO_4^{2-} 浓度远高于其他采样点(图 2)。界河河道的综合整治之后的调查发现,河水 pH 明显升高^[17]。自然环境中,一般清洁河水的电导率(EC)在 $100 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右。界河 4 次调查结果显示,河水的离子强度非常高,EC 值分别为 2.9—5.0、0.9—7.2、1.2—14.6、2.8—10.2 $\text{ms} \cdot \text{cm}^{-1}$,比一般河水高出约 1—2 个数量级。

第三次采集河水样品的主要阴离子浓度结果如图 3 所示。界河整个河道水样 SO_4^{2-} 浓度都很高,基本在 $2000 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,其中最大值出现在河道 15 km 附近,达到 $6000 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上。该采样点位于国大冶金集团尾矿库附近,尾矿库流出的酸性矿山废水造成附近河道 SO_4^{2-} 浓度的剧增。界河中游 17 km 以后 NO_3^- 浓度降低, NO_2^- 逐渐增高,反硝化作用增强,这与 17 km 以后各种粉丝加工厂有机废水排入河道有关。 Cl^- 浓度沿河分布明显呈现 3 个阶段,在 0—17 km 浓度基本小于 $300 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在 17—35 km 保持在 $500 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,而到达河口附近, Cl^- 浓度达到 $1000 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,界河河水与莱州湾海水交换明显。

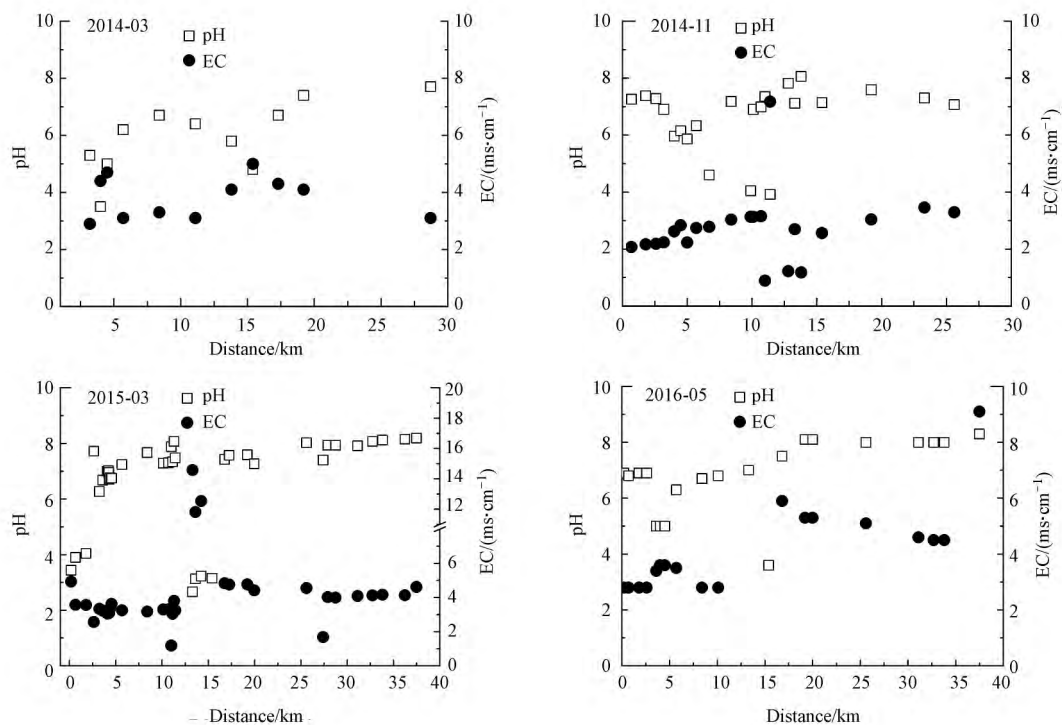


图2 界河水体 pH 和 EC 的时空变化

Fig.2 Temporal and spatial variations of pH and EC in Jiehe river

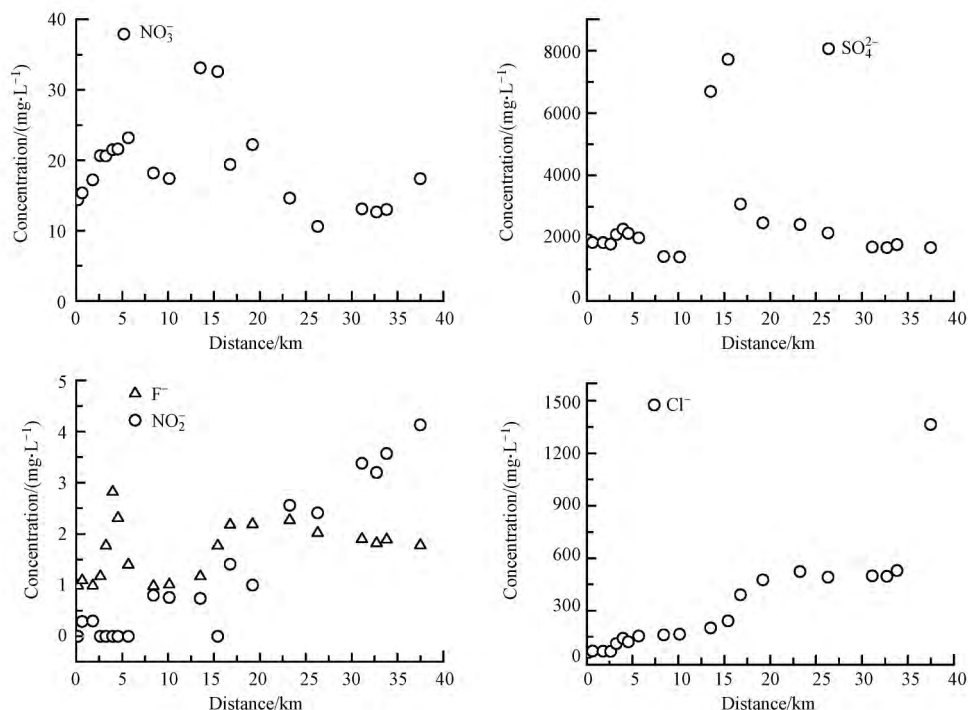


图3 界河河水中主要阴离子的空间分布

Fig.3 Spatial distribution of main anions in Jiehe river

2.2 界河河水中重金属的时空分布特征

从河水中 Zn 的时空和形态分布(图4)可以看出 Zn 在河水中主要以溶解态存在。4次采样 Zn 浓度空间差异明显,但沿程变化趋势一致。4次采样 Zn 的最高浓度在 5314—21740 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。Zn 最高浓度均出现在距离源头 3—4 km 的位点,该采样点位于化工厂外,与河水低 pH 出现的位点一致(图2)。这一采样点之后, Zn 的浓度逐渐降低,直到大概 20 km 左右时 Zn 的浓度才降低低于国家地表水环境质量标

准的Ⅲ类标准的限值 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (GB3838—2002)^[26]. 显然, 化工厂是 Zn 污染的最主要来源, 这就为界河河道 Zn 污染治理提供了数据支持.

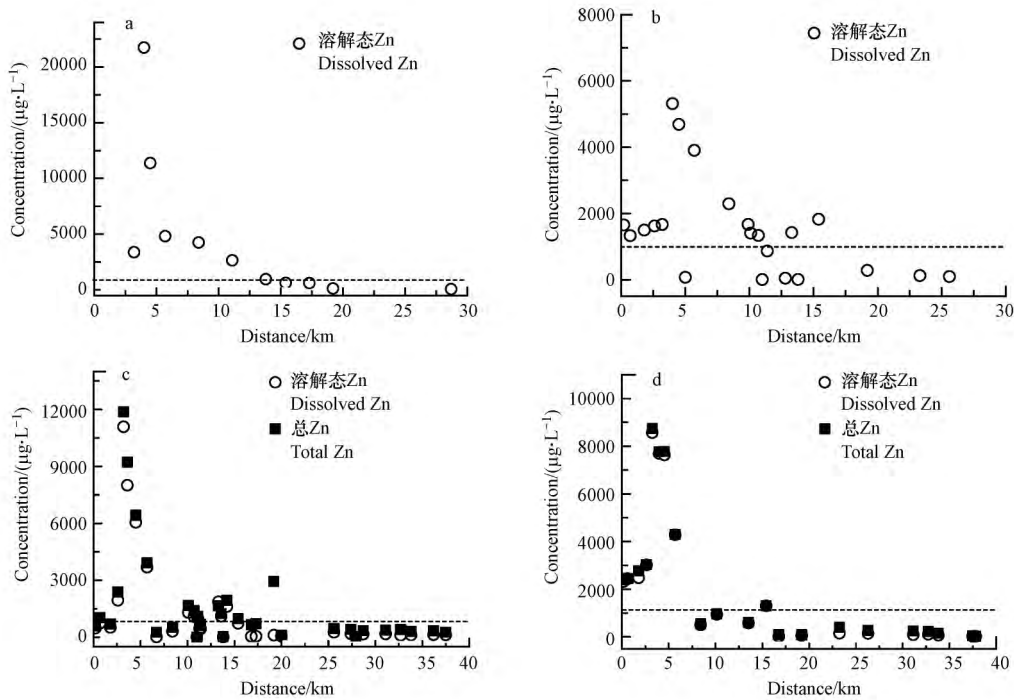


图 4 河水中 Zn 的时空和形态分布

(a: 2014 年 3 月; b: 2014 年 11 月; c: 2015 年 3 月; d: 2016 年 5 月; 虚线为地表水环境质量标准Ⅲ类标准限值)

Fig.4 Temporal, spatial and speciation distribution of zinc in the river water

(a: water sample of March 2014; b: water sample of November 2014; c: water sample of March 2015; d: water sample of May 2016; Dotted line represents the surface water environment quality standard III class standard limit)

地表水和地下水中 As 浓度一般在 $1\text{--}10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 河口地区水体中 As 浓度一般低于 $4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 海水中 As 浓度一般低于 $1.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[27-28]. 矿山开采往往造成地表水体受到严重的 As 污染^[27, 29]. 我们前期调查表明, 界河水体部分点位 As 浓度超过 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶解态 As 浓度达到 $833 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[17]. 4 次调查结果显示, 界河水体 As 的时空差异明显(图 5), As 浓度最高值均出现在离源头 3—4 km 的位置, 这与 Zn 的结果一致. 该采样点之后 As 浓度迅速降低到低于国家地表水环境质量标准Ⅲ类标准限值 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (GB3838—2002)^[26]. 在河流中游 17 km 以后, As 浓度又出现了高值, 该河段位于金翅岭金矿下游, 河道宽水流慢, 多年的污水排放造成底泥中 As 的积累, 而环境条件的改变可能造成了 As 的二次释放. Zn 并没有出现第二个高值(图 4), 可能是因为下游河段 pH 较高, Zn 很难发生解吸或溶解释放^[30-31]. 两个高值出现的位点是 As 界河的最主要的污染源. 第三次采样时, 正在进行河道整治, 下游水体偏碱性(图 2)且浑浊(悬浮颗粒较多), 在碱性环境和悬浮条件下, 沉积物中的 As 更容易发生释放迁移^[32-33]. 界河下游水体 As 浓度均超过了 $50 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 不断流入莱州湾, 严重威胁莱州湾水质. 第四次的调查结果显示(图 5d), As 的空间分布情况与整治过程中的调查结果仍然一致, 说明河道中污染沉积物中 As 的释放将持续发生, 仍需要采取有效措施进行修复. 第三、四次采集水样中溶解态 As 浓度分别是 $1\text{--}474 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\text{--}138 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 总 As 浓度分别为 $1\text{--}719 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\text{--}336 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 化工厂外 As 主要以颗粒态存在, 而在金翅岭矿下游以溶解态 As 为主.

图 6 为河水中 Cd 的时空和形态分布图, 可以看出, 与 Zn 形态分布类似, 界河水体中 Cd 主要以溶解态存在. 4 次采样 Cd 浓度范围分别为 $0.5\text{--}35.4$ 、 $0.1\text{--}10.2$ 、 $1.1\text{--}17.5$ 、 $0.5\text{--}8.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 空间差异明显, 但沿程变化趋势一致. Cd 浓度最高的两个位置分别为离源头大概 3—4 km 的化工厂附近, 另一位置在河流中游 15 km 左右的尾矿库附近. 源头到 15 km 采样点中大部分采样点 Cd 浓度都超过了国家地表水环境质量标准Ⅲ类标准限值 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (GB3838—2002)^[26].

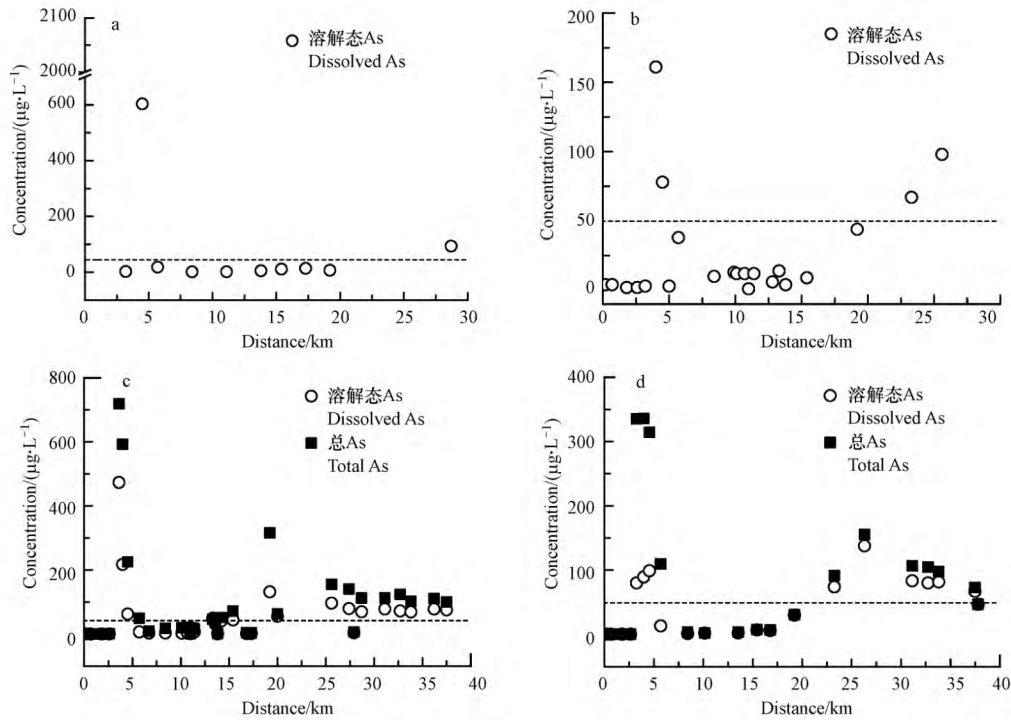


图5 河水中 As 的时空和形态分布

(a: 2014 年 3 月; b: 2014 年 11 月; c: 2015 年 3 月; d: 2016 年 5 月; 虚线为地表水环境质量标准 III 类标准限值)

Fig.5 Temporal, spatial and speciation distribution of arsenic in the river water

(a: water sample of March 2014; b: water sample of November 2014; c: water sample of March 2015; d: water sample of May 2016; Dotted line represents the surface water environment quality standard III class standard limit)

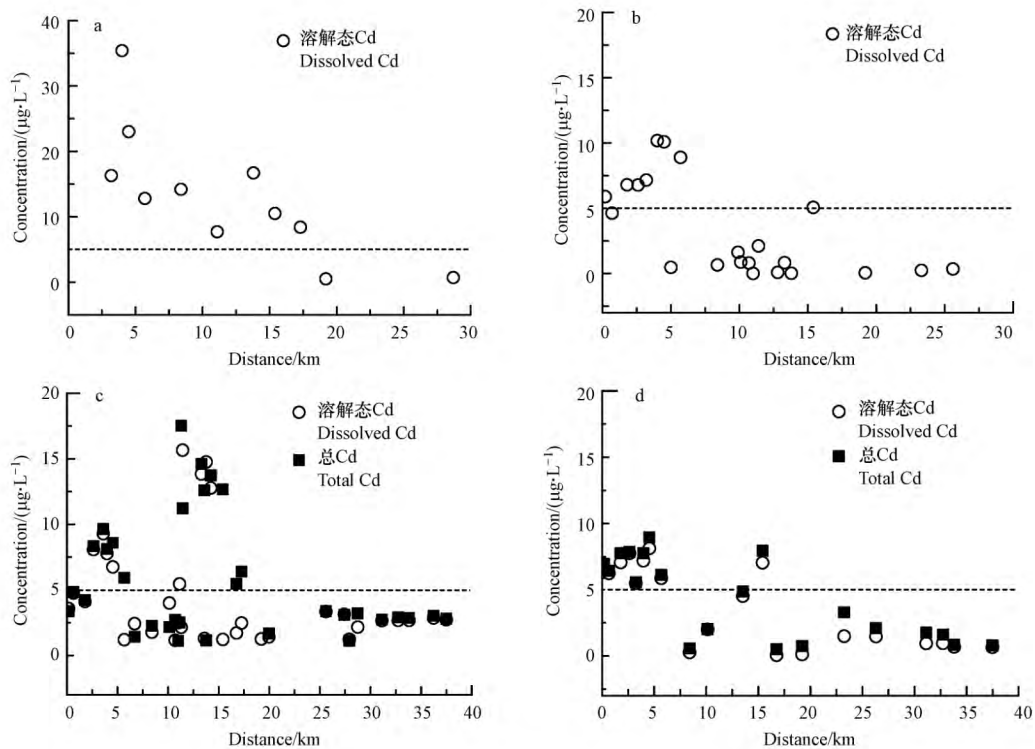


图6 河水中 Cd 的时空和形态分布

(a: 2014 年 3 月; b: 2014 年 11 月; c: 2015 年 3 月; d: 2016 年 5 月; 虚线为地表水环境质量标准 III 类标准限值)

Fig.6 Temporal, spatial and speciation distribution of cadmium in the river water

(a: water sample of March 2014; b: water sample of November 2014; c: water sample of March 2015; d: water sample of May 2016; Dotted line represents the surface water environment quality standard III class standard limit)

与 Zn、As 和 Cd 相比界河河水中 Pb 浓度相对较低(图 7) 4 次调查结果所有采样点位 Pb 的浓度均低于国家地表水环境质量标准 III 类标准限值 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (GB3838—2002) [26]。水体中以颗粒态存在的 Pb 相对较高,第四次调查结果更为明显。河道整治可能使深层沉积物中 Pb 发生二次释放,以颗粒态的形式向下游迁移,最终流入莱州湾。河道整治并没有真正将有毒有害元素清除出河道,反而促进了深层重金属的释放,所以,在进行污染河道整治和修复工作之前应做好相应的风险评估,防止二次污染的发生。

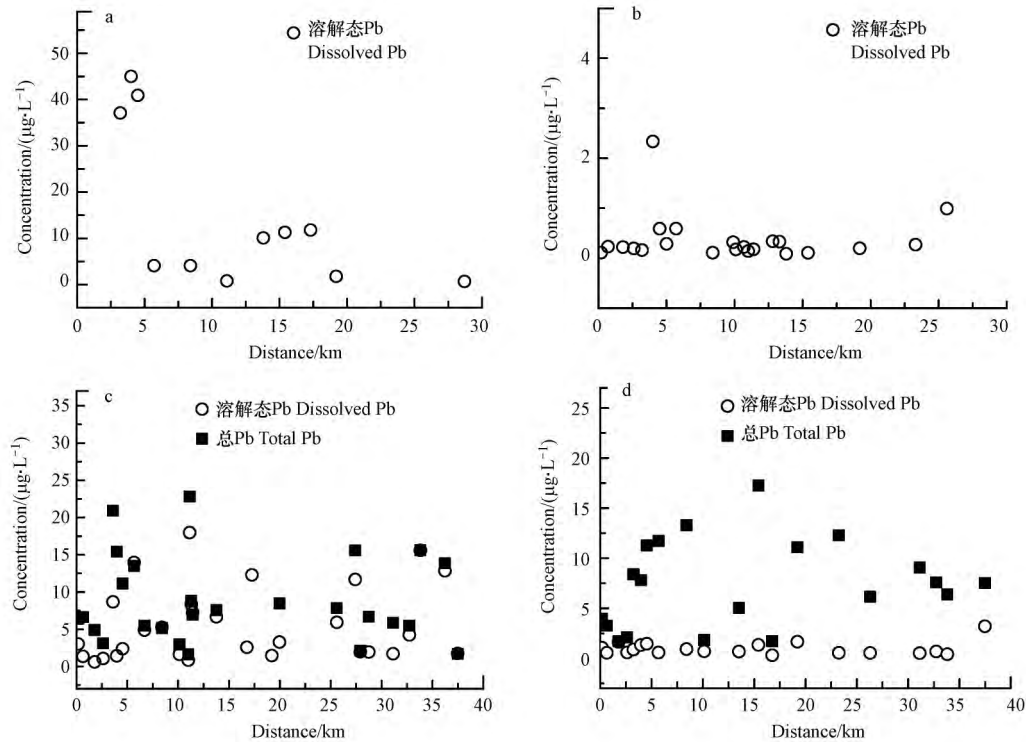


图 7 河水中 Pb 的时空和形态分布

(a: 2014 年 3 月; b: 2014 年 11 月; c: 2015 年 3 月; d: 2016 年 5 月)

Fig.7 Temporal, spatial and speciation distribution of lead in the river water

(a: water sample of March, 2014; b: water sample of November, 2014; c: water sample of March, 2015; d: water sample of May, 2016;

Dotted line represents the surface water environment quality standard III class standard limit)

2.3 沉积物中重金属含量及赋存形态

界河沉积物重金属 Zn、As、Cd 和 Pb 含量范围分别为 218—5878、17—4177、1—67、35—974 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均超过山东省东部地区土壤重金属地球化学背景值 [24], 这表明界河沉积物已经受到人为污染。11 个沉积物样点重金属含量差别较大(表 4), 其中上游的 LS17、LS16、LS12 和中游的 JH26、JH27 以及下游的 JH06 等 6 个样点污染最为严重。Zn 和 Cd 的空间分布类似, 上游河道 0—15 km 沉积物中 Zn 和 Cd 的含量相对较低, 在 15 km 之后的河流沉积物中 Zn 和 Cd 含量都很高, 这可能与 Zn 和 Cd 主要以溶解态存在, 可以随着河水发生长距离迁移并在下游 pH 较高的河段沉淀后固定在沉积物中。

表 4 沉积物中重金属含量分布 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 4 Heavy metal content in sediments of Jiehe River ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

重金属 Heavy metals	LS19	LS17	LS16	LS14	LS12	LS05	JH11	JH23	JH26	JH27	JH06
Zn	361	728	620	320	1920	218	142	410	5878	3701	3002
As	17	4177	2339	245	778	108	29	806	1426	3389	299
Cd	1	3	2	1	15	1	2	5	67	34	23
Pb	70	882	919	236	974	66	35	92	147	579	79

在采集的 11 个沉积物样品中选取 6 个污染严重的样品进行了连续提取实验。图 8 为沉积物中 Zn、

As、Cd 和 Pb 的不同赋存形态百分比。Zn 和 Cd 在 6 种沉积物中的形态分布及其沿程变化趋势相似,这两种元素的弱酸提取态含量都很高,特别是 LS12、JH26、JH27 和 JH06,弱酸提取态含量都高于 60%,有的甚至超过 80%。这表明 Zn 和 Cd 具有较强的活动性和迁移能力^[14, 34]。上游到下游沉积物样品中 As 的赋存形态空间分布差别较大,以可还原态和残渣态为主。上游的 3 个采样点沉积物中 As 的可还原态含量快速降低,而残渣态含量逐渐增大。可还原态和残渣态是沉积物中 Pb 的主要赋存形态,以这两种形态存在的重金属一般生物有效性较小,生态风险较小。

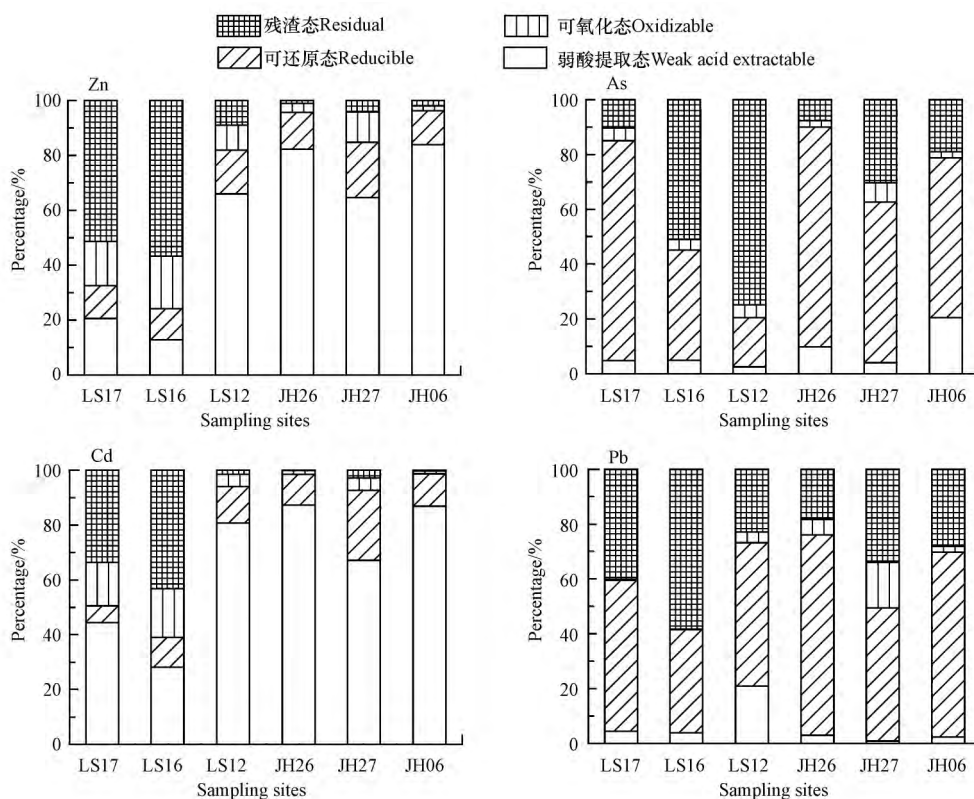


图 8 沉积物中重金属的赋存形态

Fig.8 Speciation of heavy metals in sediments

2.4 沉积物重金属污染分析及风险评价

内梅罗综合污染指数法评价结果见表 5.11 个采样点全部属于重污染水平,其中,综合污染指数最高的 LS17、LS16、JH26 和 JH27 等 4 个点正处于上游化工厂外和中游金翅岭金矿下游区域,与水体中重金属含量最高点位一致。这表明长期的金矿开采和金属冶炼是河流和沉积物重金属污染的最直接的原因。RAC 法的评价结果如表 6 所示,4 种重金属中风险等级最高的是 Zn 和 Cd,开展评价的 6 个采样点中有 4 个样点 Zn 和 Cd 处于极高风险水平。As 和 Pb 绝大部分样点处于低风险水平。对于 As 来说不能简单使用酸提取态评价其生态风险,因为 As 在碱性条件下的解吸附作用较强,碱性环境条件也会促进 As 的释放^[32-33],这与对水样中 As 的分析结果一致(图 5)。综合来看,4 种重金属风险评估指数等级顺序为 Cd>Zn>As>Pb。重金属污染分析及风险评价结果综合分析发现,虽然所有采样点均处于重污染水平,但由于重金属在不同沉积物样品中的赋存形态不同,所以不同沉积物样品的生态风险水平不同。在进行沉积物污染修复工作之前,应做好充分的风险评估工作,选取合适的污染修复方法。

表 5 内梅罗综合污染指数评价结果

Table 5 Evaluation results of Nemeru comprehensive pollution index

样品 Samples	LS19	LS17	LS16	LS14	LS12	LS05	JH11	JH23	JH26	JH27	JH06
$P_{综合}$	7.5	487	274	29.7	115	13.4	13.9	96.2	470	415	161
污染等级 Level	重度	重度	重度	重度	重度	重度	重度	重度	重度	重度	重度

表 6 风险评价编码法评价结果

Table 6 Evaluation results of risk assessment coding method

样品 Samples	Zn		As		Cd		Pb	
	RAC	风险等级 Level	RAC	风险等级 Level	RAC	风险等级 Level	RAC	风险等级 Level
LS17	20.6	中等风险	4.8	低风险	44.4	高风险	4.4	低风险
LS16	12.9	中等风险	4.9	低风险	28.2	中等风险	3.9	低风险
LS12	66	极高风险	2.6	低风险	80.7	极高风险	20.9	中等风险
JH26	82.3	极高风险	9.9	低风险	87.3	极高风险	2.9	低风险
JH27	64.7	极高风险	4.1	低风险	67.1	极高风险	0.9	无风险
JH06	83.9	极高风险	20.5	中等风险	86.9	极高风险	2.4	低风险

3 结论(Conclusion)

(1) 界河河水重金属 Zn、As 和 Cd 均有多个点位超过我国地表水环境质量标准 III 类标准限值, Pb 并未超标。界河存在 3 个主要的污染源, 分别是河道上游 3—4 km 附近的化工厂、界河中游 15 km 左右的国大冶金集团尾矿库和 17 km 处的金翅岭金矿。河道整治后, 界河河水水质并未得到有效改善, 甚至增加了 Pb 的释放风险, 需针对主要污染源采取相应措施进一步开展修复工作。

(2) 界河沉积物样品重金属 Zn、As、Cd 和 Pb 含量范围分别为 218—5878、17—4177、1—67、35—974 mg·kg⁻¹, 均超过山东省东部地区土壤重金属地球化学背景值。Zn 和 Cd 在 6 种沉积物中的形态分布及其沿程变化趋势相似, 其弱酸提取态含量都很高, 特别是 LS12、JH26、JH27 和 JH06, 弱酸提取态含量都高于 60%, As 和 Pb 的形态分布沿程变化较大, 主要是可还原态和残渣态。

(3) 污染程度和风险评价结果显示, 11 个采样点全部属于重污染水平。4 种重金属中 Zn 和 Cd 的风险等级最高, 开展评价的 6 个采样点中有 4 个样点 Zn 和 Cd 处于极高风险水平, As 和 Pb 绝大部分样点处于低风险水平。

参考文献(References)

- [1] YARAGHI N, RONKANEN A K, TORABI H A, et al. Impacts of gold mine effluent on water quality in a pristine sub-Arctic river[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 589: 125170.
- [2] ZHAO X L, HE B H, WU H Y, et al. A comprehensive investigation of hazardous elements contamination in mining and smelting-impacted soils and sediments[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 192: 110320.
- [3] CHEN M, LI F, TAO M, et al. Distribution and ecological risks of heavy metals in river sediments and overlying water in typical mining areas of China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 893-899.
- [4] 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 等. 半壁山金矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响[J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 5090-5097.
WEN Q Q, YAN X L, SHEN J F, et al. Mineral characteristics of arsenic in the active area of the banbishan gold mine and its effect on arsenic accumulation in farmland soil[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(11): 5090-5097(in Chinese).
- [5] 党志, 姚谦, 李晓飞, 等. 矿区土壤中重金属形态分布的地球化学机制[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(1): 1-11, 173.
DANG Z, YAO Q, LI X F, et al. Geochemical constraints on heavy metal speciation and distribution in contaminated soils of mining areas[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, 39(1): 1-11, 173(in Chinese).
- [6] 周艳, 万金忠, 李群, 等. 铅锌矿区玉米中重金属污染特征及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2020, 41(10): 4733-4739.
ZHOU Y, WAN J Z, LI Q, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment of corn grains from a Pb-Zn mining area[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(10): 4733-4739(in Chinese).
- [7] 余志, 陈凤, 张军方, 等. 锌冶炼区菜地土壤和蔬菜重金属污染状况及风险评价[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(5): 2086-2094.
YU Z, CHEN F, ZHANG J F, et al. Contamination and risk of heavy metals in soils and vegetables from zinc smelting area[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(5): 2086-2094(in Chinese).
- [8] WANG L, YIN X, GAO S, et al. In vitro oral bioaccessibility investigation and human health risk assessment of heavy metals in wheat grains grown near the mines in North China[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126522.
- [9] ARISEKAR U, SHAKILA R J, SHALINI R, et al. Human health risk assessment of heavy metals in aquatic sediments and freshwater fish caught from Thamirabarani River, the Western Ghats of South Tamil Nadu[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 159: 111496.
- [10] 王峰, 单睿阳, 陈玉真, 等. 闽中某矿区县茶园土壤和茶叶重金属含量及健康风险[J]. *中国环境科学*. 2018, 38(3): 1064-1072.
WANG F, SHAN R Y, CHEN Y Z, et al. Concentrations and health risk assessment of heavy metals in tea garden soil and tea-leaf from a mine county in central Fujian province[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3): 1064-1072(in Chinese).

- [11] DEACOMN J R. Distribution of trace elements in streambed sediment associated with mining activities in the upper Colorado River basin , Colorado , USA , 1995–1996 [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* , 1999 , 37(1) : 7–18.
- [12] GRAHAM B , BREWER P A , MACKLIN M G , et al. Heavy metal contamination in the Arie river catchment , western Romania: Implications for development of the Roia Montană gold deposit [J]. *Journal of Geochemical Exploration* , 2005 , 86: 26–48.
- [13] 余杨,吕雅宁,王伟杰,等. 乐安河中下游重金属时空分布特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2020 , 41(2) : 691–701.
YU Y , LU Y N , WANG W J , et al. Spatio-temporal distribution and risk assessment of heavy metals in middle and lower reaches of Le'an River [J]. *Environmental Science* , 2020 , 41(2) : 691–701(in Chinese) .
- [14] WANG P , SUN Z , HU Y , et al. Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact [J]. *Science of The Total Environment* , 2019 , 695: 133893.
- [15] PASCAUD G , BOUSSEN S , SOUBRAND M , et al. Particulate transport and risk assessment of Cd , Pb and Zn in a Wadi contaminated by runoff from mining wastes in a carbonated semi-arid context [J]. *Journal of Geochemical Exploration* , 2015 , 152: 27–36.
- [16] YAO Y , MI N , HE C , et al. Transport of arsenic loaded by ferric humate colloid in saturated porous media [J]. *Chemosphere* , 2020 , 240: 124987.
- [17] ZHANG H , YU J , ZHOU S. Spatial distribution of As , Cr , Pb , Cd , Cu , and Zn in the water and sediment of a river impacted by gold mining [J]. *Mine Water and the Environment* , 2014 , 33(3) : 206–216.
- [18] CAI Y , MI Y , YU J , et al. Arsenic speciation and kinetic release simulation of stream sediment contaminated by gold mining [J]. *Journal of Soils and Sediments* , 2016 , 16(3) : 1121–1129.
- [19] CAI Y , ZHANG H , YUAN G , et al. Sources , speciation and transformation of arsenic in the gold mining impacted Jiehe River , China [J]. *Applied Geochemistry* , 2017 , 84: 254–261.
- [20] 于靖,张华,蔡永兵,等. 金矿污染河流的水体和沉积物中重金属分布特征及生态风险评价[J]. *环境污染与防治*, 2015 , 37(12) : 1–9.
YU J , ZHANG H , CAI Y B , et al. Distribution and ecological risk of heavy metals in water and sediments of a river polluted by gold mining [J]. *Environmental Pollution & Control* , 2015 , 37(12) : 1–9(in Chinese) .
- [21] 姜时欣,翟付杰,张超,等. 伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2020 , 41(6) : 2653–2663.
JIANG S X , ZHAI F J , ZHANG C , et al. Speciation distribution and risk assessment of heavy metals in sediments from Yitong River city area [J]. *Environmental Science* , 2020 , 41(6) : 2653–2663(in Chinese) .
- [22] NEMATI K , BAKAR N K A , ABAS M R , et al. Characteristic and evaluation of soil pollution by heavy metal in different functional zones of Hohhot [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2011 , 192(1) : 402–410.
- [23] 郭伟,孙文惠,赵仁鑫,等. 呼和浩特市不同功能区土壤重金属污染特征及评价[J]. *环境科学*. 2013 , 34(4) : 1561–1567.
GUO W , SUN W H , ZHAO R X , et al. Characteristic and evaluation of soil pollution by heavy metal in different functional zones of Hohhot [J]. *Environmental Science* , 2013 , 34(4) : 1561–1567(in Chinese) .
- [24] 代杰瑞,庞绪贵,喻超,等. 山东省东部地区土壤地球化学基准值与背景值及元素富集特征研究[J]. *地球化学*, 2011 , 40(6) : 577–587.
DAI R J , PANG X G , YU C , et al. Geochemical baselines and background values and element enrichment characteristics in soils in eastern Shandong Province [J]. *Geochimica* , 2011 , 40(6) : 577–587(in Chinese) .
- [25] 陈明,李凤果,陶美霞,等. 赣南典型矿区河流上覆水与表层沉积物重金属分布特征及风险评价[J]. *环境化学*, 2019 , 38(7) : 1461–1469.
CHEN M , LI F G , TAO M X , et al. Distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in overlying water and surface sediments in rivers in typical mining areas of southern Jiangxi Province [J]. *Environmental Chemistry* , 2019 , 38(7) : 1461–1469(in Chinese) .
- [26] 中华人民共和国生态环境部. 地表水环境质量标准(GB 3838–2002) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
Ministry of Ecology and Environment , PRC. Environmental quality standards for surface water(GB 3838–2002) [S]. Beijing: China Environmental Science Press , 2002(in Chinese) .
- [27] SMEDLEY P L , KINNIBURGH D G. A review of the source , behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Applied Geochemistry* , 2002 , 17: 517–568.
- [28] SHARMA V K , SOHN M. Aquatic arsenic: Toxicity , speciation , transformations , and remediation [J]. *Environment International* , 2009 , 35: 743–759.
- [29] 张国平. 贵州典型矿山的水环境地球化学特征[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005.
ZHANG G P. Water environmental geochemistry characteristics of typical mines in Guizhou Province [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , 2005(in Chinese) .
- [30] PENG L , SHI Z , WANG P , et al. A novel multi-reaction model for kinetics of Zn release from soils: Roles of soil binding sites [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* , 2018 , 514: 146–155.
- [31] KROL A , MIZERNA K , BOZYM M. An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2020 , 384: 121502.
- [32] LOCKWOOD C L , MORTIMER R J G , STEWART D I , et al. Mobilisation of arsenic from bauxite residue (red mud) affected soils: Effect of pH and redox conditions [J]. *Applied Geochemistry* , 2014 , 51: 268–277.
- [33] WANG J , XU J , XIA J , et al. A kinetic study of concurrent arsenic adsorption and phosphorus release during sediment resuspension [J]. *Chemical Geology* , 2018 , 495: 67–75.
- [34] GAO X L , CHEN-CTUNG T A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay [J]. *Water Research* , 2012 , 46(6) : 1901–1911.