

河流水体中重金属形态模型研究

林玉环 李琪

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要

本文提出了一种重金属形态模型, 用于模拟水体中的水溶态、颗粒态和底泥、悬浮物的活动态和非活动态。以乐安江水体中铜污染为背景, 计算结果与现场调查分析的数据比较表明, 两者基本吻合, 说明模型基本上是合理的, 概括了重金属污染的重要过程, 参数的选择反映了河流的实际情况。

关键词: 重金属污染模型, 重金属形态

重金属在河流水体中的毒性, 依赖于水质条件和它的形态分布。在过去的几年中, 应用重金属在水体中总浓度作为排放标准已不能满足环境管理的需要。因而, 期望研究各种重金属的形态分析方法, 以求在不同的水质条件下, 应用不同的水质标准, 合理地限制各种重金属排放及评价重金属对环境污染程度。

德兴铜矿是我国正在开采的最大露天铜矿。它每天开采矿石数万吨, 剥离围岩及废矿十余万吨, 日排放酸性矿山废水数千立方米。1987年前, 废水不经任何处理, 经大坞河排入乐安江, 1988年后, 部分未处理废水仍排入乐安江。水中含有大量风化形成的矿石碎屑及溶解态重金属。污染水体波及鄱阳湖入口。

本文提出一种模型, 把现行的重金属形态联系起来, 包括水中的溶解态、颗粒态及底泥中的形态^[1]。研究了江西省德兴铜矿及乐安江到鄱阳湖入口处矿山酸性废水对河流的污染。

1. 现场的水质和底泥重金属污染调查

自1988—1990年, 对矿区及河流各断面连续定点采样(图1)。水样在现场测量pH和 E_h , 并用 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤, 区分水溶态及颗粒态, 加入保护剂, 运回实验室冰箱保存。然后加入 HNO_3 消化, 用ICP和AAS测定重金属含量; 底泥和颗粒态中重金属分析按规范进行测定。铜在水中和底泥的浓度沿河分布列于图2, 图3。由结果所示, 水中溶解态及颗粒态浓度各为20—40%及60—80%, 以颗粒态为主。底泥中铜的总浓度分布表明: 在排污口下游50km河段内, 浓度可达3000—4000mg/kg, 后迅速下降到400—500mg/kg, 沿程变化不大, 在河口地区浓度略高于500mg/kg。洪水期底泥铜浓度略低于3000mg/kg, 枯水期高一些, 达4000—5000mg/kg。而水中铜的总浓度则正好相反, 洪水期水量大, 悬浮颗粒含量多, pH低, 总浓度高; 枯水期pH低, 浓度低, 这是矿山废水排放量不同引起的。

根据底泥形态的分析结果, 残渣态、硫化物或有机结合态约60—80%; 而水溶态、

离子交换态、碳酸盐结合态及铁、锰氧化物结合态占20—40% (表1)。按其化学活性,

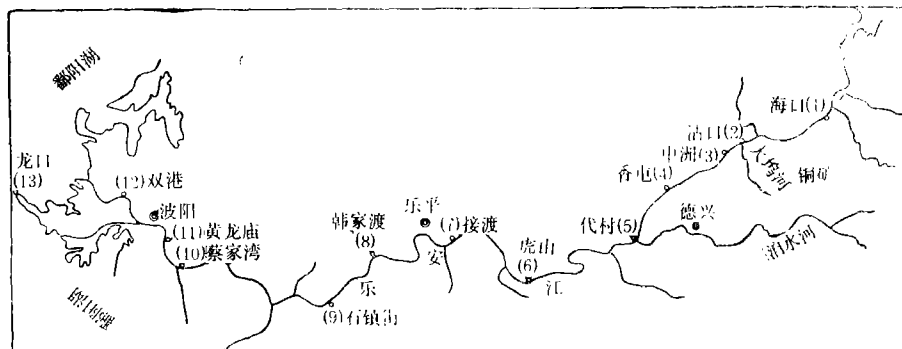


图 1 鄱阳湖及乐安江地区框图

Fig.1 Scheme of Lean river and Poyang lake area

前者结合的重金属在水体中是比较稳定的,不易释放入水体;后者在环境条件变化时,处于不稳定状态,易释放入水体。

表 1 乐安江底泥中铜的形态分析(%)

Table 1 The distribution of Cu in sediment of Lean river

地 点	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
形态										
活 动 态	7.99	25.85	10.97	19.24	47.66	38.34	37.14	38.37	29.70	26.62
稳 定 态	92.01	74.15	89.03	80.76	52.34	61.66	62.88	61.63	70.30	73.38

2. 重金属形态模型的结构

由现场调查和形态分析的结果可以认为:水体中(上层水及底泥)重金属大致可区分为两部分,一部分是稳定存在底泥和悬浮颗粒物中,称为稳定态;另一部分则是活动的,常受环境条件影响,不断地在水体各相间进行重新分配。因而,模型必须区分这两种过程。本模型是分别对上述两部分重金属进行模拟。众所周知,一般的河流水质模型如下(一维河流水质模型):

$$\frac{dC}{dT} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \bar{V} \frac{\partial C}{\partial X} - K_s C + R \quad (1)$$

式中, C ——水中重金属浓度,区分为稳定态和活动态(mg/l); D ——弥散系数(m^2/s); $\bar{V}$ ——平均流速(m/s); K_s ——沉降系数($1/\text{s}$); R ——点源或面源输入(g/s)。

根据悬浮颗粒物的质量守恒,水中颗粒物的浓度为:

$$SS_T = SS_i + SS_P - SS_O - SS_D \quad (2)$$

式中, SS_T ——某河段水中,悬浮颗粒物的总量(g); SS_i ——河段上边界输入的悬浮颗粒物量(g); SS_P ——河段侧边界输入的悬浮颗粒物量(g); SS_O ——由河段流出到下游河段悬浮颗粒物量(g); SS_D ——沉降到河床底的悬浮颗粒物量(g)。

$$C_{SS} = SS_T / V_{(s)} \quad (3)$$

式中, C_{SS} ——某河段内,悬浮颗粒物的浓度(g/m^3); $V_{(s)}$ ——某河段水的体积(m^3)。

通过方程(1),可求出水体中重金属的稳定态或活动态部分的浓度。方程(3)可求出颗粒物浓度,则悬浮颗粒物的重金属浓度可以求出。但把上述方程应用于活动部分金属的浓度时,还必须考虑水体中溶解态与悬浮颗粒上活动部分之间的相互作用,在大多数研究重金属迁移转化的热力学平衡模型中,常用各种吸附模型描述重金属在固-液两相间的分配,但在实际应用中,比较普遍使用的是分配系数或离子交换模型,本文使用分配系数来描述下述相互作用,但定义上稍作改进。其定义为:

$$K_P = \frac{C_{act}}{C_{dis}} \times 10^3 \quad (4)$$

式中, K_P ——分配系数(m^3/kg); C_{act} ——悬浮物上所含活动部分重金属浓度(mg/kg); C_{dis} ——水中溶解态重金属浓度(mg/l)。

由于上述定义,水中重金属的总浓度为:

$$C_T = C_{dis} + C_{act}^I + C_{inert}^I \quad (5)$$

式中: C_T ——水中重金属的总浓度(mg/l); C_{act}^I ——水中悬浮物所含活动态重金属浓度(mg/l); C_{inert}^I ——水中悬浮物所含稳定态重金属浓度(mg/l)。

$$C_{sus}^I = C_{act}^I + C_{inert}^I \quad (6)$$

式中: C_{sus}^I ——水中颗粒态重金属的浓度(mg/l)。

$$C_{act}^I = C_{act} \times C_{ss}; C_{inert}^I = C_{inert} \times C_{ss} \quad (7)$$

应用方程4—6,即可求出重金属在水中溶解态、颗粒态的浓度,以及水中重金属的总浓度,以便于与实测数据比较。此外,由于悬浮颗粒物在每一河段的沉降量可由方程(3)求出,则沉降到底泥中的重金属浓度亦可求得。

3. 河段的划分和水文数据需求

为了对上述方程进行求解,必须适当地划分河段。乐安江根据河流状况,可大体划分三段。根据上、中、下游三个水文站资料,对河流流量、流速作初步估算,水文分析表明,不同季节河流流量、流速等特性变化明显,因此,计算分别对洪水期、枯水期、平水期进行模拟。

在计算中,按采样断面的设置,把河段分为10段。对不同水期对水质方程进行稳态计算。

4. 方程参数的估算

4.1 沉降系数

$$K_S = \bar{H}/V_D \quad (8)$$

式中, $\bar{H}$ ——每一河段的平均深度(m); V_D ——悬浮颗粒物在水中的平均沉降速度(m/s)。

悬浮颗粒物在水中的平均沉降速度是依赖于颗粒物的粒径分布和河流流速等因素的,在泥沙动力学中^[2],有各种因素的分析。现场观察及悬浮物含量分析表明,乐安江在不同水期,泥沙含量有明显差异,在洪水期,含量明显增加,可达200—300mg/l,甚至1000mg/l,但平、枯水期,只有20—30mg/l,水流清彻。只在排污口附近30km,可以发现河水中明显的絮凝、沉淀。颗粒由数毫米至十几毫米。其余河段均小于1mm,所以沉速的估算是十分困难的。本文应用除去率的假设估算沉降系数;

$$K_s = \frac{[C_0Q_0 - C_1Q_1]}{C_0Q_0 \cdot \Delta t} \quad (9)$$

式中: C_0Q_0 ——某河段上游边界污染物通量 (mg); C_1Q_1 ——某河段下游边界污染物通量 (mg); Δt ——污染物通过某河段的时间 (s); K_s ——沉降系数 (s^{-1})。

根据各个水期中铜浓度变化, 计算的沉降系数列表 2。

表 2 乐安江各河段沉降系数

Table 2 The sedimentation coefficient of the Cu pollutants at different segments

地 点	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$K_s (\times 10^{-6} s^{-1})$	4.20	79.15	3.67	5.86	0.498	0.212	0.411	0.25	0.193	0.858

4.2 分配系数的计算

分配系数 K_p 是由现场测定的实验数据计算的, 计算中假设悬浮颗粒物含有与底泥相同比例的活动态金属, 水中溶解态浓度是通过 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤后, 直接测定的浓度值。

表 3 乐安江各河段铜的分配系数

Table 3 The partition coefficient of Cu between water column and sediment at different segments

地 点	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$K_p (\times 10^4 l/kg)$	0.0175	0.0187	0.408	9.19	1.19	1.308	1.35	1.11	1.13	1.03

4.3 弥散系数的估计

弥散系数可依据各种公式计算^[9], 但因为在本模型中不是主要因素, 粗略估计, 各河段取同一数值 ($D_0 \approx 100 m^2/s$)。

4.4 模型的输入需求

除上述参数外, 模型还需水文的输入和污染源的输入, 水文输入包括不同水期的径流量、流速、悬浮颗粒物含量、水质等数据。径流的估计比较困难, 本文采用的是固定断面水文记录流量, 按河流长度平均分配的方法, 估算每一河段的径流量, 悬浮颗粒物含量由实测得到, 颗粒物中污染元素的含量及形态分布, 依岸边土壤背景测定值, 数据列表 4。

表 4 乐安江沿岸土壤铜形态分布

Table 4 The distribution of Cu species of soil along bank of Lean river

地 点 \ 形 态	总浓度 (mg/kg)	活动态 (%)	稳定态 (%)
浮 溪 口	42.15	7.99	92.01
沽 口	232.93	24.79	75.21
中 州	64.64	7.92	92.08
蔡 家 湾	42.60	14.51	85.49

污染源输入根据铜矿环保部门提供的监测数据, 分水期估算得来, 悬浮物浓度及污染重金属含量由大坞河底泥值估算得到。

5. 结果和讨论

5.1 底泥中铜的总浓度分布

图 2 所示是铜在底泥中的总浓度变化趋势。计算的结果与现场调查结果两者基本吻合。误差基本上在监测浓度变化范围内, 与监测值相似, 显示出不同水期, 底泥中铜浓度分布的差别。一般而言, 排污口附近, 浓度高达3000—4000mg/kg, 距离大于50km之后, 浓度迅速降低, 到河口(10号位) 浓度降至300—400mg/kg。在平水期, 排污口附近河段浓度高于洪水期, 但污染物迁移的距离短于洪水期, 约在下游50—80km处, 污染物浓度降低到300mg/kg以下。枯水期, 排污口附近, 底泥铜的浓度更高, 大部分污染物沉积在不到30km河段。

由不同季节底泥铜的浓度分布比较表明: 河流的流量和流速对污染物的物理迁移起着重要作用。图 3 表明, 洪水期, 底泥中铜的浓度沿江变化是缓慢的, 输送距离较远, 排污口附近河段污染物浓度较低, 稀释和迁移过程起主要作用。污染物的沉降作用不明显。因而, 污染物能达到更大距离, 直到河口地区(大于200km), 仍可达数百 mg/kg。由水文资料分析可知, 洪水期河流流速迅速上升(流量2600m³/s), 大部分河段流速大于0.5m/s。由悬浮物和底泥的粒径分析表明, 底泥和悬浮物粒径小于0.05mm部分占80—90%, 这部分底泥是很容易冲刷和悬移的, 它们的重新悬移的速度阈值约为0.2m/s, 因而, 在流速大于这个速度时, 污染物能迁移很远的距离。

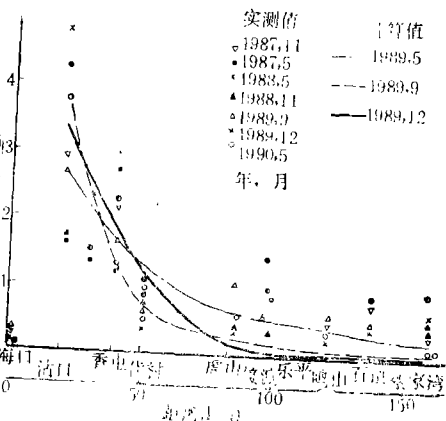


图 2 乐安江Cu在底泥中浓度
Fig.2 The distribution of Cu concentration in sediments of Lean river

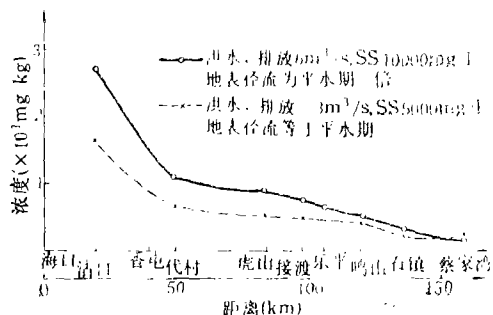


图 3 洪水期底泥中Cu浓度比较
Fig.3 The comparison of Cu concentration in sediment at different flood imputed load

50km), 洪水期浓度远大于枯水期。变化趋势说明, 枯水期浓度随距离下降的梯度远大于洪水期, 主要集中在排污口附近。

总之, 本模型能较好地模拟底泥中铜的总浓度分布, 阐明污染物迁移的主要机制, 洪水期, 悬移和冲刷起重要作用, 平、枯水期, 沉降作用起控制迁移的作用。

5.2 水中铜的浓度分布

图 4 是计算和现场监测的水中铜的总浓度分布, 两者也是基本吻合的。它的分布非常类似于底泥中铜的总浓度分布。枯水期排污口附近河段水中铜的总浓度高于洪水期, 但下游河段正好相反(大于

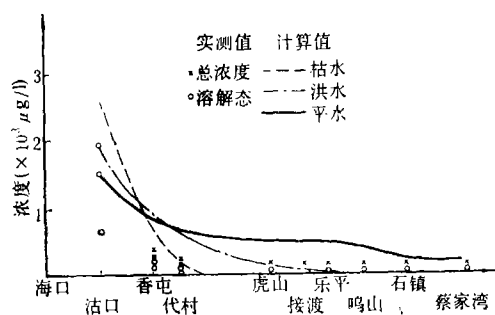


图4 不同水期水中Cu的浓度

Fig.4 The Cu concentration in water of Lean river at different seasons

和污染物排放负荷的监测误差引起的, 矿山酸性废水排放量是明显波动的, 尤其在洪水期。但洪水期监测资料不足, 无法对偏差作出统计分析。

由洪水期和平水期形态分布的比较(图5, 6), 可以发现, 两者是有明显差异的。在洪水期下游河段底泥中铜的稳定态明显升高, 是由于含有矿石残渣的悬浮颗粒物迁移所致, 主要来源于矿山废石, 废矿的风化和尾矿排放。在这些残渣中, 铜主要以硫化物为主要存在形态。然而, 在平、枯水期, 颗粒态铜大部分沉积在排污口附近, 只有溶解态或微小颗粒才向下游迁移, 导致底泥中活跃态大于洪水季节。

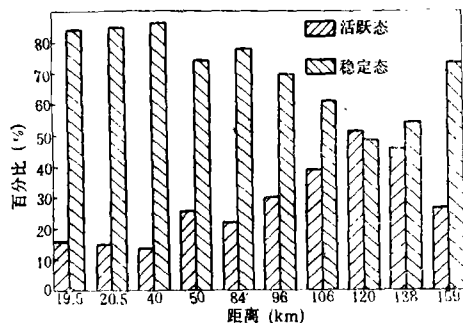


图5 平水期沉积物中铜的形态分布

Fig.5 The distribution of Cu species in sediment in normal season

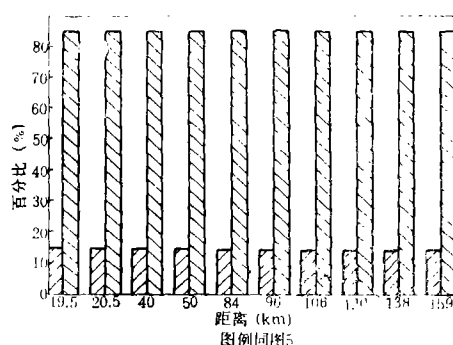


图6 洪水期沉积物中铜的形态分布

Fig.6 The distribution of Cu species in sediment in flood season

5.4 水中铜的形态分布

模型计算的水中铜的形态分布(图7), 包括总浓度、溶解态, 颗粒态(活跃态和稳定态), 图8所示为溶解态浓度分布。结果表明, 水中颗粒态铜占主要部分, 大于90%, 而颗粒态铜中, 稳定态约为80%, 活跃态小于10%, 浓度在50—100ppb之间。然而在平水季节, 溶解态浓度可达300ppb, 颗粒态与溶解态之比, 在不同水期几乎都接近9:1。

一般而言, 上述形态分布的趋势是合理的。Förstner^[4]在分析大量资料后指出, 在天然水体中重金属以悬浮颗粒的吸附和沉淀存在为主, 真正水中溶解的只占很小的部

由计算和监测数据比较说明, 水中铜的浓度分布主要是由径污比决定的。河流流量越大, 排污越多, 下游水中铜浓度越高。相反, 枯水期, 流量减少, 排污减少, 污染物集中在排污口附近, 水中的浓度越高。

5.3 底泥中铜的形态分布

图5是底泥中铜的活动态和稳定态浓度分布的计算结果。结果表明: 所含稳定态元素的百分比与连续浸提程序的结果趋势一致。其误差是由于非点源输入的假设

分,它的浓度由水体状态确定,水中pH, E_h 以及各种天然络合配体的存在,对其形态的分布有重要影响。由水质数据可知,乐安江在洪水期pH范围在6.5—7.5之间,略低于平,枯水期半个pH单位。平水期pH在7.0—8.0之间。上游河水,碳酸盐缓冲能力低,下游河口地区,虽有提高,但仍属于弱缓冲水体,原因是红壤地区缺乏石灰岩地层。在这样的水质条件下,大部分水溶态重金属是通过沉淀和吸附,而转入底泥和悬浮颗粒物上的。

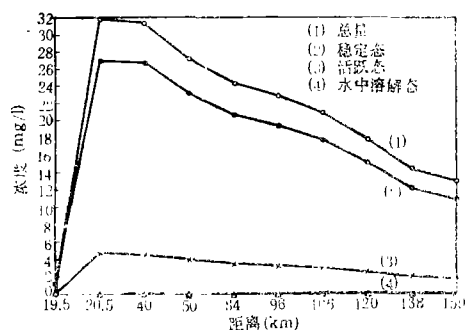


图7 洪水期水中铜的形态分布 (1990, 5)
Fig.7 The distribution of Cu species of water in flood season

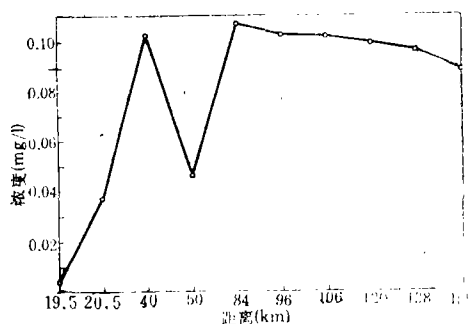


图8 洪水期水中溶解态铜的浓度 (1990, 5)
Fig.8 The dissolved Cu concentration of water in flood season

计算结果与监测数据比较表明,计算得到的颗粒浓度比现场测定值高,两者之差大约10—20%,溶解态浓度两者比较接近,误差来源于上面提到的同一假定,即在酸性废水排放中,颗粒态铜占总铜的90%。

从上述模拟结果看出,模型计算大体趋势是正确的,形态分布的计算与实测值比较接近,但由于输入的假设不尽合理,导致一些误差,必须进一步取得现场监测资料,对输入条件作出修正。

用一个比较简单的模型来模拟相当复杂的环境过程,是比较困难的,必须对每个环境过程充分研究,才能提出较完善的模式,描述各自的行为,才能建立合理的模型。此外,边界条件的输入需要更多水文、水质资料,这些都是下一步研究的内容。

6. 结论

(1) 在大量的资料和数据的基础上,分析了主要环境过程,选择和设计了一组实验条件,对重金属形态模型进行了研究和验证。结果表明,模型基本上是合理的,概括了河流主要迁移过程,沉降、吸附和水力迁移过程。模型计算出的总浓度变化趋势与实测结果比较接近,形态分布也符合一般规律。计算误差来源于污染源的输入和边界输入,需进一步取得现场资料,作出修正。

(2) 模型参数的选择基本上合理,流速、流量及河段划分等假设,反映了河流实际形态,有些资料需进一步收集,尤其水文资料的收集和分析,对判断模型的误差有重要意义。

致谢: 本文系联合国教科文组织人和生物圈委员会支持的CERP-2合作计划的一个子课题, 也得到国家自然科学基金委“多金属硫化矿开发中重金属水污染化学模型研究”项目的支持, 本文作者曾在Dr. Salomon指导下, 进行河流模型的部分计算, 对此表示衷心感谢. 感谢 Dr. Müller在 Heideberg的帮助, 和Dr. Schmith的有益讨论. 中方刘静宜教授和汤鸿霄教授曾多次指导和讨论本工作, 一并致以热忱感谢.

参 考 文 献

- [1] Tessier A, Campell P G C, Bisson M, 1979, Sequential Extration Procedure For The Speciation Of Particulate Trace Metals, *Anal. Chem.*, 51, :844—51
- [2] 武汉水利电力学院“泥沙动力学”, 高等教育出版社, 1979, 第三章, 泥沙起动
- [3] Louis J, 1979, THIBODEAUX, Chemodynamics, Environmental Movement Of Chemical In Air Water And Soil, pp 72
- [4] Föstner V, Salomos W, 1983, Trace Element Speciation In Surface Water, Proc. NATO, Adv. Res. Workshop, Nerri/Italy, Plenum Press, New York, pp. 245—73

1991年10月19日收到.

RESEARCH ON MODELING OF HEAVY METAL SPECIATION IN LEAN RIVER

Lin Yuhuan Li Qi

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese
Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

A model of heavy metal speciation in water system is proposed. It can be used to simulate dissolved, particulated species in water column and active, inert part in sediment and suspension. Comparison of calculation data and field data indicates that the changing tendency of metal concentration in sediment and water column is in accordance with each other, the model describes reasonably the main transport processes of heavy metal contamination between water column and suspension sediment. Estimation of model parameter is responsible for the situation of Lean river.

Keywords: modeling of metal, contamination heavy metal speciation