

# 大红山铜矿周围河流沉积物中铜、镉和铅的分布特征\*

本文对云南省大红山铜矿周围 5 条河流沉积物中 Cu、Cd 和 Pb 的总量及形态分布特征进行分析, 考察矿区周围重金属污染状况及潜在生态危害。

## 1 样品的采集和分析

于 2007 年 5 月在矿区内 5 条河流(枯水期)上布设采样点。其中离铜矿较近的曼干河、老厂河和浑龙河布点较多, 离铜矿较远的戛洒江和肥外河布点较少, 并在远离人为干扰的铜矿上游设对照采样点。将每个采样点采集的表层沉积物(表层 15 cm)置于塑料袋中。

样品经风干后, 过 2 mm 塑料土筛。取部分样品进一步用玛瑙研钵研磨, 过 0.125 mm 塑料土筛, 供元素全量及形态分析。

重金属元素全量分析采用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$  消化, 重金属元素形态分析按 Tessier 连续提取方法分成可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣晶格态。待测液中的重金属用 ICP-MS Agilent 7500C 电感耦合等离子体质谱分析测试。

## 2 沉积物中铜、镉和铅总量

鉴于我国尚无专门用于评价河流沉积物质量的有关标准, 而目前大红山铜矿周围河流多处河段河床底部改造为农田, 河流沉积物与周围农田土壤物质交换比较紧密, 考虑矿区周围河流现状, 本文用《GB 15618-1995 土壤环境质量》进行对比评价。对比结果表明: 几条河流沉积物中几种重金属元素的含量与国家土壤环境质量相比(表 1), 铜矿周围几条河流沉积物中, Cu 含量除肥外河为国家土壤标准二级以外, 其余 4 条河流均为国家三级标准, 老厂河沉积物中的 Cd 达国家土壤二级标准, 其余河流沉积物均达一级, Pb 在 5 条河流沉积物中含量均在国家土壤一级标准内。表明铜的开采等一系列生产活动对当地河流沉积物中 Cu 含量有着较大的影响, 呈现出明显高于 Cd 和 Pb 伴生元素含量的趋势, 并造成了矿区周围河流沉积物中 Cu 污染程度高于 Cd、Pb 对周围环境的影响, 应引起当地有关部门的重视。

5 条河流的沉积物采样点均位于铜矿的下游。与取自位于铜矿上游位置的人为干扰较少的对照点比较, 可以明显地看出河流沉积物中 Cu、Cd 和 Pb 的含量高于对照值, Cu 为对照值的 1.43—8.25 倍, Cd 为 1.12—9.25 倍, Pb 为 5.04—10.04 倍, 可见矿区活动对周围河流沉积物中 Cu、Cd 和 Pb 含量均有着较大的干扰, 已造成位于铜矿下游的河流沉积物中几种元素明显的积累。

表 1 沉积物样品中 Cu、Cd、Pb 的含量及国家土壤标准 (GB 15618-1995)

	沉积物中重金属含量						国家土壤标准		
	曼干河	老厂河	浑龙河	戛洒江	肥外河	对照	一级	二级(pH < 6.5)	三级
Cu/mg·kg <sup>-1</sup>	235.36	193.48	128.47	100.31	40.83	28.52	35	50	400
Cd/mg·kg <sup>-1</sup>	0.18	0.32	0.16	0.13	0.15	0.12	0.2	0.3	1.0
Pb/mg·kg <sup>-1</sup>	8.68	7.26	12.91	11.51	14.47	1.44	35	250	500

进一步分析表 1 可以看出, 曼干河沉积物中 Cu 均值含量最高为 235.36 mg·kg<sup>-1</sup>, 老厂河 Cd 均值含量最高为 0.32 mg·kg<sup>-1</sup>, 肥外河 Pb 含量最高为 14.47 mg·kg<sup>-1</sup>。由此可见, 5 条河流沉积物中 Cu、Cd 和 Pb 含量分布均表现出极大的空间异质性。整体来看, Cu 和 Cd 分布特征较一致, 离矿区较近的曼干河、老厂河及浑龙河沉积物中 Cu 和 Cd 含量较高, 离矿区较远的戛洒江, 肥外河含量较低。而 Pb 含量分布则表现出相反的趋势。这表明 Pb 与 Cu 和 Cd 元素的来源不同。距离铜矿愈近的河流, 其沉积物中 Cu 和 Cd 含量愈高。Pb 含量分布则受铜矿的干扰较 Cu 和 Cd 小, 受其它因素干扰较大。

## 3 沉积物中铜、镉和铅的形态分析

进一步分析 5 条河流沉积物样品中 Cu、Cd 和 Pb 不同的地球化学结合形态, 各形态质量百分比结果见表 2

从表 2 可见, 5 条河流沉积物中, Cu、Cd 和 Pb 均以残渣态为主。I—IV 4 个形态中, Cu 可交换态含量很低, 主要

2008 年 9 月 26 日收稿。

\* 国际铜业协会 (ICA) 项目资助; \*\* 责任作者: E-mail hua\_hd@sina.com.cn

以有机结合态形式存在, 这可能与 Cu 易于形成难分解的有机络合物和硫化铜等难分解矿物的性质有关. Cd 铁锰氧化物结合态的百分比含量最大, 可交换态含量最低. Pb 的有机结合态含量与铁锰氧化物结合态含量较高, 其次是碳酸盐结合态, 可交换态含量最低. 此外, 从 Cu, Cd 和 Pb 可交换态百分比含量对比来看, Cd 可交换态百分比含量为 8%, 较 Cu 和 Pb 高, 活性较强. 从 II—IV 3 个形态百分比含量加和来看, Cu 加和值为 58%, 其次为 Pb 占 50%, 再次为 Cd 占 42%, 说明目前 Cd 可利用性较高, 毒性较大, 而 Cu 和 Pb 的生物潜在可利用性较大, 尤其在铜矿周围南方弱酸性土壤环境下, 活性较容易激活, 对环境安全的威胁较大.

表 2 Cu, Cd 和 Pb 各形态的质量百分比

元素	形态 I %	形态 II %	形态 III %	形态 IV %	形态 V %
Cu	0	11	12	35	42
Cd	8	12	18	12	50
Pb	1	4	19	27	49

注: I. 可交换态, II. 碳酸盐结合态, III. 铁锰氧化物结合态, IV. 有机结合态, V. 残渣态.

综上所述, 铜矿周围 5 条河流沉积物中 Cu 含量达国家土壤标准二级和三级, 大部分河流沉积物中 Cd 和 Pb 达国家土壤标准一级. 沉积物中的重金属元素含量分布表现出极大的差异性. Cu 和 Cd 含量分布受铜矿影响较大, 距离铜矿愈近的河流, 其沉积物中 Cu 和 Cd 含量愈高, Pb 含量分布受铜矿的干扰较 Cu 和 Cd 小. Cu, Cd 和 Pb 的形态分布特征为, 均以残渣态为主, 但非残渣态的含量比例均较高, 元素毒性的生物可利用性及潜在可利用性均较高. 由此可见, 应加强对离矿区较近的老厂河及曼干河的监测、管理, 防止沉积物中重金属元素有效态大量迁移、释放到水相对河流水体造成污染. 对离铜矿远, 受干扰小的河流也应该加强保护, 限制人为活动的干扰, 防止河流环境恶化.

李晓燕 华 珞\*\* 王学东 王立群 供稿  
(首都师范大学, 北京, 100048)