

# 三峡上游支流梁滩河底泥重金属分布及稳定化

柴晓利<sup>1,2</sup>, 侯琳琳<sup>1,2</sup>

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092;

2. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 以梁滩河河道底泥为研究对象, 对不同监测断面 39 个底泥样品的重金属含量及分布进行了测定, 同时选取其中 5 个底泥样品, 利用纳米铁粉对底泥中重金属进行了稳定化处理, 并通过 X 射线衍射仪 (XRD) 对其稳定化机理进行了探讨. 研究表明, 梁滩河底泥已经不同程度地受到了 Cu, Pb, As, Zn, Cd, Cr 等重金属的污染, 其中 As 的污染程度最严重, 最高值达到了土壤背景值的 110 倍. 添加纳米铁粉稳定化试剂后, As, Zn, Pb, Cr, Cu, Hg 等重金属的浸出浓度都得到了较大程度的降低; XRD 分析结果表明, 添加纳米铁后, 重金属的化学形态由游离态转变为稳定态是重金属浸出浓度降低的主要原因之一.

**关键词:** 底泥; 重金属; 浸出毒性; 稳定化

**中图分类号:** X522

**文献标志码:** A

## Heavy Metal Distribution and Stabilizing Effects Mechanism of Liangtan River Sediments

CHAI Xiaoli<sup>1,2</sup>, HOU Linlin<sup>1,2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse Research, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** This paper presents a study of Liangtan River sediments to measure heavy metal contents and distribution in 39 sediment samples of different monitoring sections. Nano-scale iron was chosen to determine its effects on heavy metal stabilization in five contaminated sediment, and its stabilization mechanism was analyzed by X-Ray Diffraction (XRD). The results show that the sediments in Liangtan River are polluted by Cu, Pb, As, Zn, Cd, Cr. As is polluted the most severely, the highest value reaches 110 times of the soil background value. After adding nano-scale iron, the concentrations of As, Zn, Pb, Cr, Cu, Hg are highly reduced. XRD analysis shows that the chemical form of heavy metals changing from the free state to steady-state is one of the main reasons for the reduction of the leaching toxicity

after adding nano-scale iron.

**Key words:** sediments; heavy metal; leaching toxicity; stabilization

梁滩河发源于重庆市九龙坡区白市驿廖家沟水库, 是三峡水库库尾的一条主要次级河流, 流经重庆市九龙坡、沙坪坝、北碚 3 区的 15 个集镇, 干流长 88 km, 流域面积达 491.27 km<sup>2</sup>, 共有 55 条支流. 长期以来梁滩河沿岸环境基础设施薄弱, 由于长期受乡镇生活垃圾、生活污水、禽畜养殖及农业面源等污染的影响, 梁滩河流域水体污染程度逐年加剧, 曾经清澈透明的“母亲河”成了一条腥臭难闻、黑水横流的“排污沟”, 特别是河流中的重金属在随水流的迁移过程中, 其负荷量超过搬运能力, 最终进入底泥. 因此, 底泥成为梁滩河重金属的主要蓄积库和归宿, 重金属不能被生物降解, 且具有生物积累的特性, 可以通过水体食物链产生生物富集和浓缩效应, 最终影响到沿岸居民的生产、生活和身体健康. 因此如何有效地对底泥中的重金属稳定并实现资源化利用具有重要的理论和实际意义.

底泥的重金属稳定化技术包括水泥固化技术<sup>[1]</sup>、石灰固化技术<sup>[2]</sup>、药剂稳定化技术<sup>[3-4]</sup>等. Alberto 等<sup>[5]</sup>研究发现采用水泥作为固化剂, 可以有效降低重金属的浸出毒性. 孙颖等<sup>[6]</sup>利用石灰来固化污泥中的重金属, 试验结果表明加入质量分数为 10%~20% 的石灰可将污泥中的 Zn 稳定, 溶出率小于 10%, 其形态由不稳定态转化为稳定状态, 溶出量低于污泥农用标准. Wong 等<sup>[7]</sup>研究工业污泥和生活污泥用于酸性土壤时也发现用石灰添加到污泥中可以有效地减少重金属的浸出率. Knox 等<sup>[8]</sup>研究发现, 磷酸盐矿石特别是磷灰石可以与土壤中重金属离子形成复杂的化合物, 可以有效清理土壤重

金属污染. Basta 等<sup>[9]</sup>认为利用磷酸氢二铵进行重金属的固定化最为有效. Garcia 等<sup>[10]</sup>研究表明,黏土可因其吸附作用而降低底泥中 Cd, Cu, Zn 的浸出浓度,但 Zn, Cu 的浸出浓度减少率仅为 8%~37%,而研究表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  可因其吸附作用有效降低底泥中 Cd, Cu, As 等的浸出浓度达 40%~55%. Enzo 等<sup>[11]</sup>发现由于红泥、棕闪粗面岩等含有铁和铝氧化物的碱性矿物可有效降低底泥中 Cd, Zn, Pb, Cu 等重金属的浸出浓度,而红泥因其更高含量的铁铝氧化物可更有效地降低重金属的浸出浓度.

石灰、水泥等固化剂对底泥中的重金属的固化效果单一,在多种金属同时存在的情况下,只对个别重金属,如 Zn, Cu, 有较好的稳定化效果. 纳米氧化铁可有效降低 Cd, Zn, Pb, Cu 等重金属的浸出浓度,其浸出毒性降低效率可达 60%以上,而石灰、水泥等固化剂对个别金属的浸出浓度降低效率仅在 30%左右. 此外与石灰、水泥等固化剂相比,纳米铁由于添加量小,在使底泥无害化的同时,污泥增容比较小.

本文在对梁滩河底泥中重金属的含量及分布进行详细调查分析的基础上,得到梁滩河底泥中重金属的污染状况,并采用底泥中添加纳米铁粉稳定化试剂的方法对底泥中的重金属进行固化以降低底泥中重金属的浸出毒性,为底泥的资源化利用提供有效的方法.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集及预处理

(1)样品采集. 根据梁滩河的水文条件、排污口分布及支流汇水状况等在梁滩河全程布置了 9 个监测断面,采样点分布如图 1 所示,并按照上游至下游的顺序进行编号,其中  $R_1$  为梁滩河右支的源头、 $R_2$  为河流进入机场和白市译镇前、 $R_3$  为河流结束白市译镇段、 $R_4$  为旁边机场段河流结束处且在汪家坝之前、 $R_5$  为汪家坝中段与 X319 道路交汇处、 $R_6$  为黄角嘴段结束处、 $R_7$  为成渝高速公路旁进入含谷镇之前、 $R_8$  为含谷镇段河流结束处、 $R_9$  为远离上游污染源,作为消解断面. 使用北京新地标公司的 XDB0202 型沉积物采样器,在各监测断面采集多年淤积河沙下 30~50 cm 的底泥,并每 5 cm 对底泥样品进行分层. 每个断面采 6~8 个点,共制备底泥样本 39 个,底泥样本按监测断面的顺序依次编号.

(2)稳定化处理. 将底泥样品烘干后研磨并混合

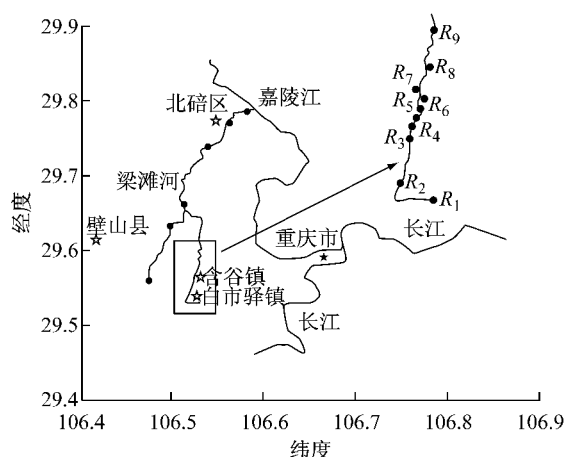


图1 梁滩河沉积物采样点分布

Fig. 1 Sampling points profile of Liangtan River sediments

均匀,向 100 g 底泥样品中添加 60 ml 纳米铁粉试剂,搅拌均匀后避光放置 20 d.

### 1.2 稳定化试剂选择

试验所用稳定化试剂含有质量分数为 10% 纳米铁粉的溶剂,该溶剂由美国 Toda 公司生产,其中,纳米铁粉的结晶相包括  $\alpha\text{-Fe}$  以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,颗粒平均粒径为 70 nm,平均活性表面积为  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,纳米铁粉中的 Cd, Pb,  $\text{Cr}^{6+}$ , Hg, Se 等杂质的含量远低于环境质量标准.

### 1.3 分析方法

(1)重金属形态测定:取 100 mg 干固体至聚四氟乙烯坩埚内,加入 4 ml 质量分数为 65% 浓硝酸、2 ml 质量分数为 40% 氢氟酸和 2 ml 质量分数为 30% 过氧化氢进行消解. 待固体消解完全后,将消解液转移至 50 ml 量筒进行定容. 重金属浓度测定采用美国 PerkinElmer 产 Optima 2100 DV 等离子体发射光谱仪. 同时,取 80~100 mg 干固体至样品舟内,放入 DMA-80 直接汞分析仪(意大利 Milestone Srl. 公司生产)进行测定即可直接得知底泥中汞含量.

(2)底泥样品中重金属的浸出毒性试验参照文献[12]中的方法进行. 根据样品的含水率,按液固比为 20 L、质量为 1 kg 计算所需浸提剂的体积,加入浸出液进行振荡浸出.

(3)底泥样品添加稳定化试剂前后重金属结构的变化:将底泥样品烘干磨匀后过 120 目筛,用 D8 Advance X 射线衍射仪(Bruker AXS Inc., Germany)进行分析. 管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速率  $0.2^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ . 衍射图谱使用 MDI Jade 5.0 软件进行分析.

2 试验结果与分析

2.1 底泥样品中重金属含量

从研究区域的重金属含量(表 1)来看,各重金属的含量均已普遍高于重庆市城区的土壤重金属含量(表 2),更是远远超过土壤背景值,重金属含量严重

超标. 在平均水平上,As,Pb,Mn 的含量高于 Cu. 超标重金属的污染程度由大到小依次为:As,Pb,Cu,Cd,Zn. 另外,从  $R_1 \sim R_9$  这 9 个采样点的分布来看,梁滩河从上游至下游重金属含量变化不大,污染程度相似,仅在第 9 个采样点处各重金属含量略高于其他采样点平均水平,可能与它即将与支流汇合有关,因而汇合后重金属的沉降速率加大.

表 1 各底泥样品中重金属含量

Tab.1 The heavy metal contents in sediment samples								(mg · kg <sup>-1</sup> )
样品编号	As	Pb	Cd	Ni	Mn	Cr	Cu	Hg
R <sub>1</sub> -3-1	96.50	35.50	2.01	40.03	137.02	73.00	44.50	15.51
R <sub>1</sub> -3-2	79.50	27.50	1.07	40.50	408.02	63.05	50.02	13.43
R <sub>1</sub> -3-4	44.20	14.00	0.80	16.80	165.01	40.80	17.40	3.33
R <sub>1</sub> -3-6	197.20	11.00	3.80	3.50	20.45	3.20	0.90	119.88
R <sub>2</sub> -1-1	69.21	22.20	1.60	38.60	949.60	66.60	41.20	14.53
R <sub>2</sub> -1-2	38.40	20.40	0.60	39.80	934.41	68.80	40.80	28.59
R <sub>2</sub> -1-4	50.50	19.03	0.00	44.02	760.03	66.04	34.50	12.45
R <sub>3</sub> -2	40.01	211.02	1.50	29.01	556.00	68.02	65.05	29.91
R <sub>3</sub> -3	82.50	461.00	3.50	56.50	978.50	130.03	187.01	64.23
R <sub>3</sub> -4	61.50	105.50	1.03	29.03	599.50	56.00	46.02	21.84
R <sub>3</sub> -6	73.02	101.06	1.02	27.01	545.04	50.10	41.51	13.49
R <sub>4</sub> -2	77.03	95.03	2.00	32.52	410.50	51.00	35.02	18.99
R <sub>4</sub> -3-2	181.50	72.02	2.50	23.51	416.10	44.01	34.03	15.91
R <sub>4</sub> -4	80.01	174.00	1.50	25.50	438.03	65.02	62.50	28.41
R <sub>4</sub> -5	44.50	62.00	1.00	21.55	285.00	50.50	27.52	4.16
R <sub>4</sub> -6	42.60	25.80	0.80	22.20	275.20	36.80	28.82	9.30
R <sub>4</sub> -7	107.60	12.02	1.81	3.80	50.80	2.00	2.60	1.36
R <sub>5</sub> -2	50.02	26.03	0.00	26.52	512.00	38.50	24.50	12.60
R <sub>5</sub> -3	53.04	26.03	0.00	24.51	383.03	33.00	21.52	13.97
R <sub>5</sub> -4	66.01	30.02	1.02	25.51	325.50	49.50	39.04	11.63
R <sub>6</sub> -2	65.40	16.40	1.61	56.40	1 248.80	97.01	76.62	3.82
R <sub>7</sub> -2	100.50	21.00	1.04	25.51	713.50	41.50	16.01	17.17
R <sub>7</sub> -3	440.50	87.05	7.50	32.52	541.50	36.51	17.07	4.80
R <sub>7</sub> -4	50.50	28.03	0.00	27.01	574.50	45.03	19.52	10.18
R <sub>7</sub> -5	128.50	68.01	2.52	70.50	1 298.02	138.00	78.50	14.94
R <sub>8</sub> -2	56.80	68.60	5.41	31.20	494.40	71.80	68.01	24.45
R <sub>8</sub> -4	60.50	81.01	0.50	20.03	425.50	42.50	34.02	17.78
R <sub>8</sub> -5	57.00	103.07	1.00	44.01	429.50	168.50	76.03	88.17
R <sub>9</sub> -4-1	41.20	16.60	0.40	29.20	850.60	45.80	25.06	3.72
R <sub>9</sub> -4-2	1 196.50	124.50	20.01	239.03	306.05	33.10	15.50	2.85
R <sub>9</sub> -4-3	883.00	235.50	18.02	43.50	368.50	32.04	15.00	3.43
R <sub>9</sub> -4-4	550.05	84.50	9.03	25.02	206.50	25.00	14.50	2.88
R <sub>9</sub> -4-5	1 258.00	93.50	19.01	32.00	379.50	29.50	13.50	7.04
R <sub>9</sub> -4-6	3 301.01	303.50	52.03	51.05	302.50	37.01	26.50	1.33

表 2 重庆市土壤重金属含量

Tab.2 The heavy metal contents of Chongqing soil							(mg · kg <sup>-1</sup> )
项目	As	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Hg
最大值	18.93	53.9	1.93	38.35	35.67	54.28	0.89
最小值	4.12	13.47	0.24	9.62	18.41	4.26	0.04
平均值	8.02	32.61	0.98	25.64	26.58	24.63	0.31
土壤背景值	6.99	23.52	0.14	37.38	49.08	22.87	0.04

地积累指数( $I_{geo}$ )常用于评价沉积物中重金属的污染状况.  $I_{geo}$ 是德国海德堡大学沉积物研究所的

科学家 Muller 提出的一种研究水环境沉积物中重金属污染的定量指标,在欧洲被广泛采用. 其公式为

$$I_{\text{geo}} = \log_2 [C_n (1.5 \times B_n)]$$

式中:  $C_n$  为元素  $n$  在沉积物中的质量分数实测值;  $B_n$  为沉积岩(即普通页岩)中的地球化学背景值; 常数 1.5 是由于考虑到成岩作用可能会引起背景值的

变动。  $I_{\text{geo}}$  共分为 7 级, 0~6 级表示污染程度由无至极强。最高一级(6 级)的元素含量可能是背景值的几百倍。表 3 是 Muller 的沉积物  $I_{\text{geo}}$  分级标准与污染程度之间的相互关系。

表 3 地积累指数与污染程度

Tab.3 Geoaccumulation index and pollution degree

指标	$I_{\text{geo}} \leq 0$	$0 < I_{\text{geo}} \leq 1$	$1 < I_{\text{geo}} \leq 2$	$2 < I_{\text{geo}} \leq 3$	$3 < I_{\text{geo}} \leq 4$	$4 < I_{\text{geo}} \leq 5$	$I_{\text{geo}} > 5$
污染程度	清洁	轻度污染	偏中度污染	中度污染	偏重度污染	重度污染	严重污染
$I_{\text{geo}}$ 分级	0	1	2	3	4	5	6

根据计算, 梁滩河底泥中 8 种重金属元素的地积累指数见表 4。

表 4 梁滩河底泥重金属元素的地积累指数

Tab.4 Geoaccumulation index of Liangtan River sediments

样品编号	As	Pb	Cd	Ni	Mn	Cr	Cu	Hg
R <sub>1</sub> -3-1	2.52	-0.14	3.78	-0.01	-2.64	-0.32	0.39	-2.64
R <sub>1</sub> -3-2	2.24	-0.49	2.78	0.00	-1.09	-0.54	0.56	-2.84
R <sub>1</sub> -3-4	1.40	-1.47	2.45	-1.25	-2.40	-1.15	-0.97	-5.06
R <sub>1</sub> -3-6	3.55	-1.84	4.70	-3.47	-5.64	-5.06	-5.06	0.29
R <sub>2</sub> -1-1	2.04	-0.81	3.45	-0.06	0.12	-0.45	0.29	-2.74
R <sub>2</sub> -1-2	1.20	-0.94	2.04	-0.01	0.10	-0.42	0.26	-1.79
R <sub>2</sub> -1-4	1.59	-1.03	—	0.12	-0.20	-0.47	0.03	-2.94
R <sub>3</sub> -2	1.25	2.44	3.36	-0.47	-0.64	-0.43	0.94	-1.69
R <sub>3</sub> -3	2.30	3.56	4.58	0.49	0.16	0.51	2.46	-0.60
R <sub>3</sub> -4	1.87	1.44	2.78	-0.47	-0.54	-0.71	0.44	-2.18
R <sub>3</sub> -6	2.12	1.37	2.78	-0.58	-0.69	-0.86	0.29	-2.84
R <sub>4</sub> -2	2.20	1.29	3.78	-0.30	-1.09	-0.84	0.04	-2.40
R <sub>4</sub> -3-2	3.43	0.89	4.10	-0.79	-1.06	-1.06	0.00	-2.64
R <sub>4</sub> -4	2.25	2.16	3.36	-0.67	-1.00	-0.49	0.88	-1.79
R <sub>4</sub> -5	1.41	0.67	2.78	-0.92	-1.60	-0.86	-0.30	-4.64
R <sub>4</sub> -6	1.34	-0.60	2.45	-0.86	-1.69	-1.32	-0.23	-3.47
R <sub>4</sub> -7	2.68	-1.69	3.62	-3.47	-4.06	-5.64	-3.64	-6.64
R <sub>5</sub> -2	1.58	-0.58	—	-0.60	-0.76	-1.25	-0.47	-2.94
R <sub>5</sub> -3	1.66	-0.58	—	-0.71	-1.18	-1.47	-0.67	-2.84
R <sub>5</sub> -4	1.97	-0.38	2.78	-0.67	-1.43	-0.89	0.20	-3.06
R <sub>6</sub> -2	1.96	-1.25	3.45	0.49	0.52	0.08	1.18	-4.64
R <sub>7</sub> -2	2.58	-0.89	2.78	-0.67	-0.29	-1.15	-1.09	-2.47
R <sub>7</sub> -3	4.71	1.16	5.68	-0.30	-0.69	-1.32	-1.00	-4.32
R <sub>7</sub> -4	1.59	-0.47	—	-0.58	-0.60	-1.03	-0.79	-3.32
R <sub>7</sub> -5	2.94	0.80	4.10	0.81	0.57	0.59	1.21	-2.74
R <sub>8</sub> -2	1.76	0.82	5.21	-0.38	-0.81	-0.36	1.01	-2.00
R <sub>8</sub> -4	1.85	1.06	1.77	-1.00	-1.03	-1.12	0.00	-2.47
R <sub>8</sub> -5	1.76	1.40	2.78	0.12	-1.03	0.88	1.16	-0.15
R <sub>9</sub> -4-1	1.29	-1.22	1.45	-0.47	-0.04	-1.00	-0.43	-4.64
R <sub>9</sub> -4-2	6.15	1.67	7.10	2.57	-1.51	-1.47	-1.12	-5.06
R <sub>9</sub> -4-3	5.72	2.59	6.95	0.11	-1.25	-1.51	-1.18	-4.64
R <sub>9</sub> -4-4	5.03	1.12	5.95	-0.69	-2.06	-1.89	-1.22	-5.06
R <sub>9</sub> -4-5	6.23	1.26	7.02	-0.34	-1.22	-1.64	-1.32	-3.84
R <sub>9</sub> -4-6	7.62	2.96	8.48	0.33	-1.51	-1.32	-0.36	-6.64

表 5 是  $I_{\text{geo}}$  分级。从表 5 可知, 梁滩河 As, Cd 元素都达到中度污染以上, Pb 元素达到偏中度污染, Ni, Mn, Cu 达到轻度污染, 而 Hg 元素没有造成污染。

R<sub>1</sub> 处 As, Cd, Cu 的  $I_{\text{geo}}$  分级最高分别为 4, 5, 1,

尤以第 4 断面 R<sub>1</sub>-3-6 处重金属污染程度最为严重。各断面 As 的浓度均较高, 并且随着取样深度的增加各重金属含量呈现下降趋势, 然而其第 6 层样品中 As 和 Hg 的含量比浅层底泥高出很多。

R<sub>2</sub> 处不同层次的 Pb 和 Cd 的含量呈现下降趋

表 5 地积累指数分级

Tab.5 Classification of Geoaccumulation index

样品编号	As	Pb	Cd	Ni	Mn	Cr	Cu	Hg
R <sub>1</sub> -3-1	3	0	4	0	0	0	1	0
R <sub>1</sub> -3-2	3	0	3	0	0	0	1	0
R <sub>1</sub> -3-4	2	0	3	0	0	0	0	0
R <sub>1</sub> -3-6	4	0	5	0	0	0	0	1
R <sub>2</sub> -1-1	3	0	4	0	1	0	1	0
R <sub>2</sub> -1-2	2	0	3	0	1	0	1	0
R <sub>2</sub> -1-4	2	0	—	1	0	0	1	0
R <sub>3</sub> -2	2	3	4	0	0	0	1	0
R <sub>3</sub> -3	3	4	5	1	1	1	1	0
R <sub>3</sub> -4	2	2	3	0	0	0	1	0
R <sub>3</sub> -6	3	2	3	0	0	0	1	0
R <sub>4</sub> -2	3	2	4	0	0	0	1	0
R <sub>4</sub> -3-2	4	1	5	0	0	0	1	0
R <sub>4</sub> -4	3	3	4	0	0	0	1	0
R <sub>4</sub> -5	2	1	3	0	0	0	0	0
R <sub>4</sub> -6	2	0	3	0	0	0	0	0
R <sub>4</sub> -7	3	0	4	0	0	0	0	0
R <sub>5</sub> -2	2	0	—	0	0	0	0	0
R <sub>5</sub> -3	2	0	—	0	0	0	0	0
R <sub>5</sub> -4	2	0	3	0	0	0	1	0
R <sub>6</sub> -2	2	0	4	0	1	1	1	0
R <sub>7</sub> -2	3	0	3	0	0	0	0	0
R <sub>7</sub> -3	5	2	6	0	0	0	0	0
R <sub>7</sub> -4	2	0	—	0	0	0	0	0
R <sub>7</sub> -5	3	1	5	0	1	1	1	0
R <sub>8</sub> -2	2	1	6	0	0	0	1	0
R <sub>8</sub> -4	2	2	2	0	0	0	1	0
R <sub>8</sub> -5	2	2	3	0	0	1	1	0
R <sub>9</sub> -4-1	2	0	2	0	0	0	0	0
R <sub>9</sub> -4-2	7	2	7	3	0	0	0	0
R <sub>9</sub> -4-3	6	3	7	1	0	0	0	0
R <sub>9</sub> -4-4	6	2	6	0	0	0	0	0
R <sub>9</sub> -4-5	7	2	7	0	0	0	0	0
R <sub>9</sub> -4-6	7	3	7	1	0	0	0	0

势, Ni 含量呈现上升趋势, 其余重金属变化规律不明显. As, Cd, Mn, Cu 的  $I_{geo}$  分级最高分别为 3, 4, 1, 1, 均略低于  $R_1$  处的  $I_{geo}$  分级, 污染程度较轻.

$R_3$  取样位置位于机场段的中间, 河宽 4 m, 一侧是军事飞机场, 另一侧是居民楼、菜地, 各金属含量变化规律性不明显, 但是相比其他采样点, 该点处 Pb 和 Cu 含量很高, Pb 的  $I_{geo}$  分级最高位为 5, 属于重度污染, 军用飞机场的存在可能对该处土壤中 Pb 污染造成了一定程度的影响.

$R_4$  取样位置为旁边机场段河流结束处且在汪家坝之前, 底泥翻在河道两侧, 一侧是林地, 一侧是中国管理科学研究院创新基地, 所取样品为岸边的底泥. 其 As, Pb, Cd, Cu 的  $I_{geo}$  分级最高为 4, 3, 5, 1. As, Cd 的污染程度较为严重, 而造成 As 含量较高的原因可能是林地含 As 农药的使用.

$R_5$  取样位置为汪家坝中段与 X319 道路交汇处; 一侧是加油站, 一侧是住房. 底泥翻在岸边, 所取样品为岸边的底泥.  $R_5$  处 As 元素各断面的  $I_{geo}$  均为 2, 其污染程度相同. 由表 1 可知, 不同地点 As, Pb, Cu 含量有上升趋势, 这与采样处离加油站的远近可能有一定关系.

$R_6$  取样位置为黄角嘴段结束, 前后为河漫滩, 两侧是林地, 一侧有生活污水的直排口, 流量约为  $50 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ . 取样点上游 200 m 处有一家铝合金机械厂, 直排入河道, 流量约为  $100 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ . 该采样点明显特点是 Cu 的含量比其他点高, 若该家铝合金机械厂生产铜铝合金, 则该厂的存在即为 Cu 含量高的原因.

$R_7$  处的 As, Cd 的  $I_{geo}$  分级最高分别为 5, 6, 污染程度较严重, As 元素的浓度普遍偏高. 由表 1 可知,  $R_7$  各采样点 Cr, Cu 和 Ni 含量有上升趋势, 但污染程度较轻.

$R_8$  取样位置为含谷镇段河流结束处, 一侧是工厂, 不同位置重金属含量变化不明显, 但是 Hg 的含量相比其他采样点高, 可能与附近工厂有一定关系.  $R_8$  第 1 断面的 Cd 的  $I_{geo}$  分级为 6, 污染程度为极其严重, 可能与周遭工厂污水排放有关.

$R_9$  取样位置为远离上游污染源, 作为消解断面, 周边是庄稼地、玉米地、白菜地, 水深 30 cm, 河宽 5 cm, 流速较快, 生活污水污染严重. 该点处 As, Cd 的  $I_{geo}$  分级约为 7, 属于严重污染, 因附近为农用田地, 猜测造成 As 严重污染的原因是含 As 农药及除草剂的使用. 含 As 雨水或灌溉水沉积引起该处土壤 As 含量超标.

总之, 该地重金属潜在的生态风险主要为 As 超标, 参照《土壤环境质量标准 (GB15618—1995)》, 9 个采样点几乎都存在 As 含量超标的问题, 最大值为土壤背景值的 110 倍, 初步分析主要原因为农药和除草剂的使用. 第 9 采样点处潜在生态危险最为严重. 另外, 第 3 采样点由于离军用飞机场较近, Pb 和 Cu 的污染也较为严重. 部分地方 Cd 的含量值偏高, 而其余重金属生态危险程度均较为轻微. 重金属的污染程度由大到小为 As, Cd, Pb, Cu, Zn.

## 2.2 纳米铁粉对底泥的稳定化效果

由表 6 可知, 纳米铁粉可有效固定底泥中的重金属离子, 特别是对 Pb, Cr 等危害性较大的重金属离子有较好的固定效果, 其中 As, Zn, Pb, Cr, Cu, Hg 浸出浓度最高分别降低了 81.6%, 99.2%, 88.9%, 100.0%, 86.8%, 72.8%. 底泥样品中添加纳米铁粉进行稳定化后, 各重金属的浸出毒性均远

远低于《危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别》中要求的标准。

表 6 底泥样品添加稳定剂前后浸出质量浓度与浸出质量分数对比

Tab.6 Sediment samples' leaching toxicity before and after adding stabilizer

样品编号	添加稳定剂	浸出质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )					Hg 浸出质量分数/ (μg · kg <sup>-1</sup> )
		As	Zn	Pb	Cr	Cu	
R <sub>1</sub> -3-6	添加前	0.075 0	0.010 0	0.045 0	0.170 0	0.047 5	23.725 0
	添加后	0.080 0	0.070 0	0.005 0	0.007 5	0.012 5	34.625 0
R <sub>3</sub> -2	添加前	0.190 0	2.112 5	0.122 5	0.037 5	0.027 5	60.150 0
	添加后	0.035 0	0.345 0	0.040 0	0.015 0	0.010 0	16.675 0
R <sub>3</sub> -6	添加前	0.217 5	0.975 0	0.065 0	0.072 5	0.022 5	104.875 0
	添加后	0.222 5	0.340 0	0.070 0	0.017 5	0.025 0	28.525 0
R <sub>8</sub> -2	添加前	0.152 5	0.420 0	0.047 5	0.040 0	0.012 5	25.925 0
	添加后	0.080 0	0.132 5	0.035 0	0.002 5	0.007 5	38.250 0
R <sub>8</sub> -5	添加前	0.175 0	9.705 0	0.067 5	0.050 0	0.095 0	75.950 0
	添加后	0.120 0	0.075 0	0.055 0	—	0.012 5	24.900 0

同时,由表 2 及表 6 可知,添加稳定剂后的底泥样品中的重金属含量均低于重庆市土壤背景值,可直接用于填埋等资源化利用. Zn, Cr 的浸出浓度降低率均在 60% 以上,而 As, Pb, Cu 等重金属的浸出浓度降低率变化差异较大,平均降低率约为 50%, Hg, Cd 等重金属的浸出毒性降低率也在 60% 以上,但仅对个别样品有效.

### 2.3 底泥样品添加稳定化试剂前后的结构

通过仪器 X 射线衍射仪(XRD)分析后,得出 5 个底泥样品添加稳定化试剂前后的衍射图谱,其中 R<sub>8</sub>-5 添加稳定化试剂前后的衍射图谱如图 2 所示.

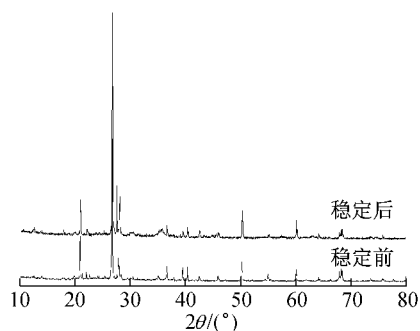
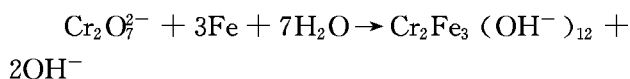


图 2 样品 R<sub>8</sub>-5 稳定前后 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of R8-5 before and after stabilization

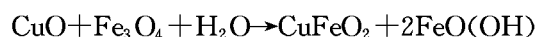
通过 MDI jade5.0 软件分析所得出的 10 个衍射图谱可得到稳定前后底泥中重金属元素的物相变化. 通过对 XRD 衍射图谱的分析, Cr 的浸出毒性降低的原理可分析如下:



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  易溶于水, 对底泥进行二次利用造地时, 其可在土壤中溶出, 使其毒害性增强, 通过添加纳米铁粉稳定剂后,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  变成了稳定的  $\text{Cr}_2\text{Fe}_3$

$(\text{OH}^-)_{12}$ , 重金属的浸出毒性大大降低.  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  反应生成稳定的  $\text{PbFe}_2\text{O}_4$ , 其浸出毒性降低. 在未添加稳定剂前底泥样品中 As 多以  $\text{As}_2\text{O}_3$  存在, 加入纳米铁粉进行稳定后多以  $\text{Fe}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$  存在, 后者较为稳定, 其浸出毒性减少.

经稳定剂固化后的底泥中重金属 Cu 的浸出毒性降低, 其原理分析如下:



经测定, 底泥样品中 Cu 元素多以 CuO 形式存在, 而 CuO 在酸性条件下形成  $\text{Cu}^{2+}$ , 若不经稳定剂固化直接利用会对土壤造成危害, 添加稳定化试剂后, 其浸出毒性大大降低.

通过 XRD 检测及其衍射图谱的分析, 未添加稳定剂纳米铁粉的底泥样品中 Zn 多以  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的形式存在, 加入一定量稳定剂稳定后, 其多以  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  形式存在, Zn 的浸出毒性降低.

## 3 结论

(1) 通过对样品中重金属含量的测定, 发现由于周边农田含 As 农药和除草剂的使用使梁滩河底泥中重金属 As 超标较为严重, 而且 R<sub>9</sub> 处潜在生态危险最为严重. 由于农药、加油站等周边地形的影响, 梁滩河底泥中各种重金属的污染程度由大到小为 As, Pb, Cu, Cd, Zn.

(2) 纳米铁粉可有效固定底泥中 Pb, Cr 等危害性较大的重金属离子, 其中 As, Zn, Pb, Cr, Cu, Hg 浸出浓度最高分别降低了 81.6%, 99.2%, 88.9%, 100.0%, 86.8%, 72.8%.

(3) 底泥经纳米铁粉试剂稳定化处理后, Zn, Cu, Cr, Pb 的重金属形态均发生变化, 稳定态含量增

加,导致重金属迁移能力减弱。

## 参考文献:

- [1] 阿伦 R J, 贝尔 A J. 水和沉积物中有毒污染物评估[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.  
Allen R J, Bell A J. Toxic pollutants evaluation in water and sediments [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2003.
- [2] Chapman PM, HoKT, Wayne R, et al. Issues in sediment toxicity and ecological risk assessment [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 44(4): 271.
- [3] Lin C F, Lo S S, Lin H Y, et al. Stabilization of cadmium contaminated soil using synthesized zeolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, 60: 217.
- [4] Cheng K Y, Bishop P, Isenburg J. Leaching boundary in cement-based waste forms [J]. Journal of Hazardous Materials, 1990, 30(3): 298.
- [5] Alberto Coz, Ana Andres, Angel Irabien. Ecotoxicity assessment of stabilized/solidified foundry sludge [J]. Environment Science & Technology, 2004, 38: 1897.
- [6] 孙颖, 吕彦, 陈玲. 污泥农中重金属性质分析及稳定化初步实验研究[C]//中国土壤学会第十次全国会员代表大会暨第五届海峡两岸土壤肥料学术交流研讨会文集. 沈阳: 中国土壤学会, 2004: 475-479.  
SUN Ying, LÜ Yan, CHEN Ling. Preliminary experimental study of the properties analysis and stabilization of heavy metals in agriculture sludge[C]//Corpus of the Tenth Congress of Soil Society of China & the Fifth Seminar of Soil Fertilizer Across the Taiwan Straits. Shenyang: Soil Science Society of China, 2004: 475-479.
- [7] Wong J W C, Lai K M, Su D S, et al. Availability of heavy metals for brassica chinensis grown in an acidic loamy soil amended with a domestic and an industrial sewage sludge[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2001, 128: 339.
- [8] Knox A S, Kaplan D I, Paller M H. Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils [J]. Science of the Total Environment, 2006, 357(1/3): 271.
- [9] Basta N T, McGowenb S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil [J]. Environmental Pollution, 2004, 127(1): 73.
- [10] Garcia S A, Alastuey A, Querol X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils[J]. Science of the Total Environment, 1999, 242: 179.
- [11] Enzo L, Zhao F J, Zhang G Y, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment [J]. Environment Pollution, 2002, 118: 435.
- [12] 中国环境科学研究院. HJ/T300—2007 固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.  
CREAS. HJ/T300—2007 Acetic acid buffer solution method of solid waste leaching toxicity [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007.
- [13] GChabbo, M. C, Gromaire et al. Production and transport of urban wet weather pollution in combined sewer systems; the “Marais” experimental urban catchment in Paris [J]. Urban Water, 2001(3): 1.
- [14] Gasperi J, Gromaire C M, Kafi M, et al. Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems[J]. Water Research. 2010, 44: 5875.
- [15] 赵磊, 杨逢乐, 王俊松, 等. 合流制排水系统降雨径流污染物的特性及来源[J]. 环境科学学报, 2008, 28(8): 1561.  
ZHAO Lei, YANG Fengle, WANG Junsong, et al. Characterization of storm-water pollutant sources in a combined sewer network [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(8): 1561.
- [16] 国家环境保护总局.《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
State Environmental Protection Administration of China, Editorial Committee of the Method of Monitor and Analyses on Water and Wastewater. The method of monitor and analyses on water and wastewater[M]. 4th ed. Beijing: China Environment Science Press, 2002.
- [17] 王溯, 李田, 冯沧, 等. 排水系统地下水渗入量的水力学模型辅助评估[J]. 中国给水排水, 2010, 26(10): 13.  
WANG Su, LI Tian, FENG Cang, et al. Hydraulic model-assisted evaluation of groundwater infiltration rate into drainage systems [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(10): 13.
- [6] Gromaire M C, Garanud S, et al. Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers[J]. Water Research, 2001, 35(2): 521.
- [7] Soonthornnonda P, Christensen R E. Source apportionment of pollutants and flows of combined sewer wastewater[J]. Water Research, 2008, 42: 1989.
- [8] McPherson N T, Burian J S, Turin J H, et al. Comparison of the pollutant loads in dry and wet weather runoff in a southern California urban watershed [J]. Water Science and Technology, 2002, 45(9): 225.
- [9] 李立青, 尹澄清. 雨、污合流制城区降雨径流污染的迁移转化过程与来源研究[J]. 环境科学学报, 2009, 30(2): 368.  
LI Liqing, YIN Chengqing. Transport and sources of runoff pollution from urban area with combined sewer system [J]. Environmental Science, 2009, 30(2): 368.
- [10] Michelbach S. Origin, resuspension and settling characteristics of solids transported in combined sewage [J]. Water Science and Technology, 1995, 31(7): 69.
- [11] Marie-Christine Gromaire-Mertz, et al. Origins and characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems; the experimental urban cathment “Le Marais” in Paris [J]. Water Science and Technology, 1998, 37(1): 35.
- [12] Mounira Kafi, Gasperi J, Moilleron R, et al. Spatial variability of the characteristics of combined wet weather pollutant loads in Paris [J]. Water Research, 2008, 42: 539.

(上接第 1518 页)