

Feasibility Study of Applying Daye Lake Bottom Sediment to Mine Reclamation

Yu Zhong, Lihua Xu, Ru Feng, Jizhen Lin, Pu Chen, Yuhua Li*

Faculty of Resources and Environmental Science, Hubei University, Wuhan Hubei
Email: *liyuhua@hubu.edu.cn

Received: Jul. 6th, 2020; accepted: Jul. 29th, 2020; published: Aug. 5th, 2020

Abstract

Bottom sediment of Daye Lake was selected as the study object of this investigation. The physical and chemical characteristics, and heavy metal elements of the sediment were analyzed to discuss the possibility of using the sediment as the soil for mine reclamation. The results indicated that the PH value and water content of the sediment were met the standard for reclamation. However, the organic matter was lower than the standard and needed an addition for the growth of the plants. The results of total content and the speciation analysis of Zn element in the sediment, as well as the value of Risk Assessment Code (RAC) and Ratio of Secondary Phase and Primary Phase (RSP) for Zn, implied that Zn would not cause environmental damage. However, the stabilization treatment of Pb, Cu, and Cd was necessary.

Keywords

Bottom Sediment of Lake, Mine Reclamation, Heavy Metal, Speciation Analysis, Bioavailability

大冶湖底泥应用于矿山复垦的可行性研究

钟 瑜, 徐丽桦, 冯 如, 林基桢, 陈 璞, 李玉华*

湖北大学资源环境学院, 湖北 武汉
Email: *liyuhua@hubu.edu.cn

收稿日期: 2020年7月6日; 录用日期: 2020年7月29日; 发布日期: 2020年8月5日

摘 要

本文以大冶湖底泥为研究对象, 拟通过对大冶湖底泥的理化特性及重金属元素的分析, 探讨将底泥应用于矿山复垦的可行性, 以实现变废为宝, 改善生态环境效应。研究表明, 以《农用污泥污染物控制

*通讯作者。

标准》为基准,大冶湖底泥PH值和含水率满足复垦要求,但有机质偏低,需额外添加营养物质以促进生物生长。底泥中Zn元素总含量及其存在形态,以及风险评价编码(RAC)和次生相与原生相分布比值(RSP)都表明Zn元素不会造成环境危害,但Pb、Cd和Cu元素需进行稳定化处理。

关键词

湖泊底泥, 矿山复垦, 重金属, 形态分析, 生物有效性

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国的矿产资源十分丰富,开发利用矿产资源历史最为悠久。尤其是进入改革开放后我国大力开发矿产资源发展经济,由此也引发了许多环境问题。矿山开采会形成大量废石场、尾矿坝,破坏了原有的生态环境。尾矿坝、废石场土壤贫瘠、含水性差,不适合植物生长。土壤基质问题已成为制约矿山复垦及生态恢复的关键问题之一。

同时,我国又是一个湖泊众多的国家,湖泊分布广泛,全国面积大于1平方公里的天然湖泊共有2943个,总面积达8.45万平方公里,约占全国国土面积0.9%。随着经济建设和城镇化发展,生活废水和工业废水长期不合理的排放导致湖泊污染严重,湖泊污染治理已成为社会关注热点[1][2]。湖泊清淤是湖泊污染治理的重要手段之一,但同时会产生大量清淤底泥[3][4]。

基于此,研究拟以湖泊清淤底泥为研究对象,以清淤底泥用于矿山复垦为目标,对湖泊底泥的理化性质、重金属含量及其形态进行分析,探讨清淤底泥应用于矿山复垦的可行性,以及其重金属成分可能造成的污染。为解决湖泊清淤底泥资源化利用及矿山复垦土壤缺乏问题,提供新思路,以达到变废为宝的目的,对矿山企业生态修复具有重要的现实意义。

2. 实验方法

2.1. 底泥样品预处理

将采集的大冶湖底泥样品中的石块和动植物残体清除,在室内避光条件下自然风干,碾磨通过2 mm尼龙筛(除去2 mm以上的砂砾),将样品混匀,继续研磨至通过2 mm尼龙筛的土样全部通过100目尼龙筛。放置于塑料袋中保存备用。

2.2. 底泥样品性质测定

2.2.1. PH值和含水率

底泥样品PH值的测定依据《土壤PH值的测定电位法》(HJ 962-2018)进行,首先称取干燥后过1 mm筛的底泥10 g放入50 ml的烧杯中,然后往烧杯里加入无CO₂的蒸馏水25 ml,用保鲜膜将烧杯口封闭后,将烧杯放在电磁振动搅拌器上搅拌2 min左右,再静置半个小时以后,用PH计进行酸碱度的测定。共取三个样品,进行平行样测定。

底泥样品含水率的测定依据《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T221-2005)应用重量法进行测定。测定过程共取三个过筛后的底泥样品,进行平行样测定。

2.2.2. 有机质的测定

土壤中有有机质参考《有机肥料标准》(NY525-2002)应用重铬酸钾容量法测定。称取过 0.15 mm 筛的底泥样品 0.3 g 放入消化管中, 消解后加入 3~5 滴邻菲罗啉指示剂, 用硫酸亚铁滴定。分析过程中, 空白和样品各取三个, 进行平行样测定。

2.2.3. 重金属测定

此次研究主要以底泥中 Pb、Cu、Zn、Cd 四种重金属为研究对象。对底泥中四种重金属总量的测定, 参考《土壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解法》(HJ 832-2017)应用微波消解仪对土壤样品进行消解提取; 重金属有效态参照《土壤 8 种有效态元素的测定二乙烯三胺五乙酸浸提 - 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ804-2016)进行土壤样品金属有效态的提取; 底泥中四种重金属形态的测定应用 Tessier 法对底泥样品进行分步提取[5]。对微波消解、有效态提取及重金属形态提取溶液使用原子吸收分光光度计(200 Series AA, Agilent Technologies, the USA)分别进行重金属浓度的测定。每一成分测定, 分别取空白和样品各三个, 进行平行样品测定。

2.3. 生物有效性评价方法

2.3.1. 风险评价编码法

风险评价编码(Risk Assessment Code, RAC)是基于土壤或沉积物中重金属形态学研究的评价方法, 将重金属中的可交换态和碳酸盐结合态作为活性形态, 计算这两部分含量在所有形态中的比例, 从而分析元素在环境中的活性、生物有效性和毒性[6]。RAC 值通过(1)式进行计算:

$$\text{RAC} = \text{元素活性形态(碳酸盐结合态 + 可交换态)} / \text{各形态含量之和} \quad (1)$$

2.3.2. 次生相与原生相分布比值法

次生相与原生相分布比值法(Ratio of Secondary Phase and Primary Phase, RSP)一般用来区分沉积物或土壤中重金属元素的自然来源和人为来源, 并且反应元素的化学活性和生物有效性[7]。RSP 的计算方法见式(2):

$$\text{RSP} = \text{次生相(除残渣态以外的其他形态之和)含量} / \text{原生态(残渣态)含量} \quad (2)$$

3. 结果与讨论

3.1. 大冶湖底泥的 PH 值、含水率和有机质含量

土壤的 PH 值对植物的生长以及养分的有效性有很大的影响。并且低 PH 可能会提高土壤中重金属的可利用性[8]。因此, 需了解土壤的 PH 值, 为土壤种植植物的选择, 以及后续的重金属分析提供参考。大冶湖底泥 PH 值测定结果为 7.47, 参考《农用污泥污染物控制标准》(GB4284-2018), 可用做农用污泥的 PH 范围为 5.5~8.5, 该湖泊底泥符合标准。底泥样品含水率为 25%, 参考《农用污泥污染物控制标准》(GB4284-2018), 要求含水率 $\leq 60\%$, 该样品符合标准。因此, 以大冶湖底泥的理化性质 - PH 值和含水率进行评价, 该底泥可作为农用污泥用于园地、牧草地的种植。

有机质是土壤肥力的标志性物质, 其含有丰富的植物所需要的养分, 调节土壤的理化性状, 使土壤变得松软, 是衡量土壤养分的重要指标。它是土壤中各种营养元素的重要来源, 它含有刺激植物生长的胡敏酸类等物质。由于它具有胶体的性质, 能吸附较多的阳离子, 因而使土壤具有保肥力和缓冲性。通过对有机质的检测, 大冶湖底泥的有机质含量为 37.02 g/kg, 约为 3.7%。该有机质含量若参考《农用污泥污染物控制标准》(GB4284-2018)中对有机质(以干基计)含量 $\geq 20\%$ 理化指标衡量, 大冶湖底泥有机质含量不符合要求; 以我国第二次土壤普查标准, 其为二级。说明将大冶湖底泥用于矿山复垦, 还需投加一定量的营养物质, 以促进种植植物的良好生长。

3.2. 大冶湖底泥重金属总含量

将湖泊底泥用于矿山复垦，底泥中的重金属是必须考虑的因素。大量的已有研究表明，工业废水和生活废水不合理直接排放使大量污染物进入湖泊，导致湖泊污染日益严重[9]。而废水中夹带的重金属，经过重力沉降作用沉降在湖泊底泥中，最终导致重金属在湖泊底泥中的富集。滑丽萍等搜集全国不同区域 21 个有关湖泊底泥重金属资料，对八种重金属元素(Cu, Cd, Pb, Zn, Hg, As, Ni, Cr)做出评估[10]。结果显示中国湖泊底泥中平均浓度最高的重金属是 Zn (160.64 mg/kg)，其次为：Cr (67.55 mg/kg) > Ni (53.02 mg/kg) > Cu (48.03 mg/kg) > Pb (38.03 mg/kg) > As (13.55 mg/kg) > Cd (0.94 mg/kg)，最小为 Hg (0.64 mg/kg)。戴秀丽等对太湖底泥进行采样研究，发现太湖 Cu 污染级别高于其它污染金属，且集中在太湖北部地区；Cr 的污染程度虽属轻度污染，但其空间分布较广且均衡[11]。李彦静等对大冶湖底泥重金属含量进行采样分析，结果表明整个大冶湖底泥所有采样点中，总铜、有效铜、总铅、总镉含量的变化范围分别为 500~3100、75~353、46~660、0~414 mg/kg [12]。因此，在将湖泊底泥用于矿山复垦的过程中，湖泊底泥中的重金属可能会进入种植植物，从而影响种植植物的后期应用和处理。考察湖泊底泥用于矿山复垦的可行性，必须对湖泊底泥重金属进行分析。

本研究主要以底泥中 Pb、Cu、Zn、Cd 四种重金属为研究对象，各元素总量测定结果如表 1 所示。

Table 1. Heavy metal content of the lake bottom sediment and its standard value from the “control standards of pollutants in sludge for agriculture use”

表 1. 湖泊底泥重金属含量及其《农用污泥污染物控制标准》限值

金属种类	样品测量值(mg/kg)	标准等级	标准值(mg/kg)
Pb	390.6	A	<300
		B	<1000
Cd	486.5	A	<3
		B	<15
Zn	2606.8	A	<1200
		B	<3000
Cu	1946.7	A	<500
		B	<1500

注：表 1 中参考标准为《农用污泥污染物控制标准》(GB4284-2018)。

由表 1 可知，本研究所测底泥中的四种重金属的总量均超过了《农用污泥污染物控制标准》(GB4284-2018)中污染物指标的 A 级浓度限值，其中 Cd 和 Cu 还超过了标准中污染物指标的 B 级浓度限值。因此，以污染物指标中的 Cd 和 Cu 为评价标准时，该底泥不能作为农用污泥用于园地、牧草地的种植，需对底泥中重金属进行稳定化处理后，才可在大冶湖底泥用于矿山复垦。

但底泥用于矿山复垦，底泥中的重金属元素并不会全部被生物吸收，这与重金属在底泥中存在的形态有关。因此，对底泥中重金属元素的有效态和 Tessier 形态分布进一步进行分析。

3.3. 大冶湖底泥有效态

土壤有效态元素是指在植物生长期内能够被植物根系吸收的元素。本研究中应用 DTPA 对底泥中重金属的有效态进行提取分析。四种金属有效态含量及其占重金属总量的比例如图 1 所示。

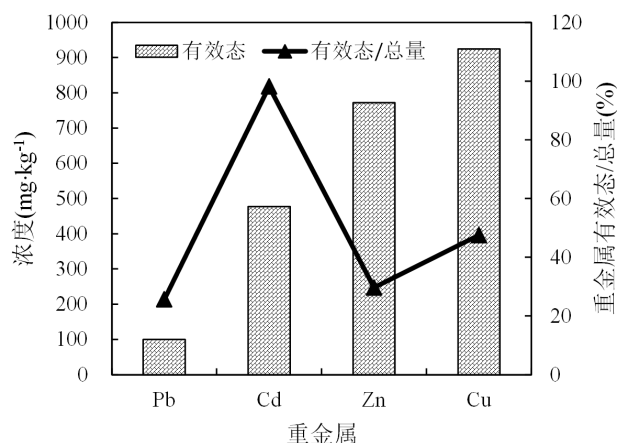


Figure 1. Bioavailable form content and its ratio in total content of Pb, Cd, Zn, Cu

图 1. Pb、Cd、Zn、Cu 有效态含量及其占总量的百分比

由图 1, 大冶湖底泥中 Pb 的有效态净含量最低, Cu 的有效态净含量最高。其中 Cd 的有效态在重金属总量中所占比重最大。其中 Pb 和 Zn 两种污染元素在本身满足农用污泥 A 级浓度限值的基础上, 其有效态的占比均低于 30%, 对种植植物的毒害性较低。底泥中 Cu 总量本身处于超出农用污泥 B 级浓度限值标准, 且有效态占比接近 50%, 易对种植植物造成毒害作用。而 Cd 在本身超出农用污泥 B 级浓度限值标准 31 倍的基础上, 还多为有效态存在, 这进一步增强了 Cd 对种植植物的毒害性, 应重点关注。

3.4. 大冶湖底泥形态分布

除应用国标方法对底泥样品进行提取测定有效态外, 本研究还应用 Tessier 法对底泥样品进行了分步提取, 以确定底泥中 Pb、Cd、Zn、Cu 四种金属元素的形态分布, 更深入的分析其危害性。Pb、Cd、Zn、Cu 四种金属元素的形态分布如图 2 所示。

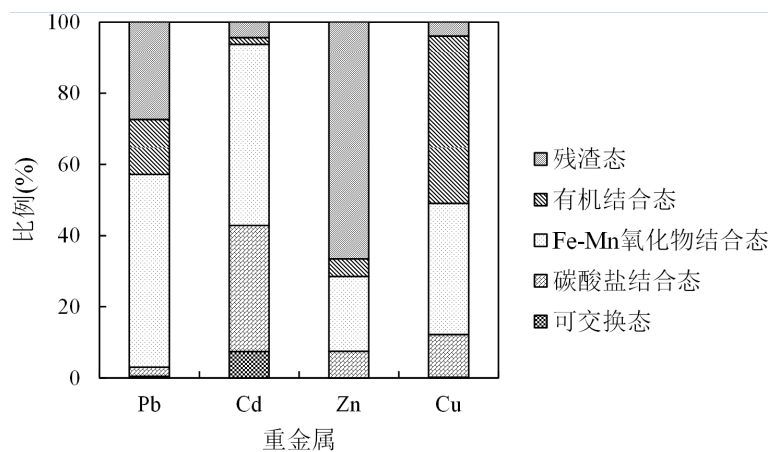


Figure 2. Speciation of heavy metals in the lake bottom sediment

图 2. 大冶湖底泥样品重金属形态分布

由图 2, 对于金属元素 Zn 残渣态占了很大的比重, 为 66%。残渣态以结晶矿物形式存在, 性质稳定, 不能被生物利用, 对环境的危害很小[13]。这与 DTPA 有效态提取分析的结果相一致。在 Pb 的形态分布

中, 残渣态占比 27%, Fe-Mn 氧化物结合态占了最大的比例, 达到 54.2%。说明在环境条件适宜的情况下, Pb 可能会释放, 被种植植物所利用。而 Cu 和 Cd 两种金属元素残渣态所占比例较低, 分别为 3.9% 和 4.4%。其中 Cu 以有机结合态和 Fe-Mn 氧化物结合态为主; Cd 以 Fe-Mn 氧化物结合态和碳酸盐结合态为主。说明 Cu 可部分为种植植物所吸收利用, 具有一定的毒害性, 而 Cd 在底泥中存在的形态则更易为种植植物所吸收利用, 具有较强的毒害性。这与 DTPA 有效态提取分析的结果也呈现一致性。进一步说明 Cd 元素的控制是大冶湖底泥应用于矿山复垦中的关键性问题。

3.5. 大冶湖底泥生物有效性评价

重金属形态中的可交换态和碳酸盐结合态被认为是金属元素的活性形态, 可作为表征元素在环境中活性、生物有效性和毒性的指标。通过对 Tessier 法分步提取得到的形态分布结果进行计算, 可得到各金属元素的 RAC 值。根据 RAC 值的范围, 可定性判定金属元素的生物有效性和毒性, 从而确定其环境风险。当 RAC 值 $\leq 1\%$ 时, 为无风险; $1\% < \text{RAC} \leq 10\%$ 为低风险; $10\% < \text{RAC} \leq 30\%$ 为中等风险; $30\% < \text{RAC} \leq 50\%$ 为高风险; $\text{RAC} > 50\%$ 为极高风险[14] [15]。

基于 3.4 中各金属 Tessier 法测得的形态分布, 计算各金属元素的 RAC 值。计算结果及根据 RAC 判定的风险等级见表 2。

Table 2. RAC value and risk grade of heavy metals in the lake bottom sediment

表 2. 大冶湖底泥重金属 RAC 值及其风险等级

金属	Pb	Cd	Zn	Cu
RAC 值	3.0	42.9	7.5	12.3
风险等级	低风险	高风险	低风险	中等风险

如表 2 所示, 四种目标金属元素中, Cd 的风险等级最高, 为高风险。Cu 为中等风险, Pb 和 Zn 为低风险。这与前面应用有效态和形态分布分析的结果完全一致。进一步应用各金属 Tessier 法测得的形态分布进行 RSP 的计算, 确定各金属元素的污染情况[14]。RSP 值可反映金属元素释放到环境中的可能性。当 $\text{RSP} \leq 1$ 时, 为无污染; $1 < \text{RSP} \leq 2$ 时, 为轻度污染; $2 < \text{RSP} \leq 3$ 时, 为中度污染; $\text{RSP} > 3$ 时, 为重度污染。计算结果如表 3 所示。

Table 3. RSP value and pollution grade of heavy metals in the lake bottom sediment

表 3. 大冶湖底泥重金属 RSP 值及其污染等级

金属	Pb	Cd	Zn	Cu
RSP 值	2.7	21.6	0.5	24.3
污染等级	中度污染	重度污染	无污染	重度污染

由表 3 可知, Zn 在研究的四种元素中是唯一处于无污染状态的, Pb 处于中度污染状态, Cd 和 Cu 均处于重污染状态。

综合对大冶湖底泥各参数的分析结果, 在将大冶湖底泥应用于矿山复垦过程中, 一方面需要添加一定的营养物质, 促进生物的生长; 另一方面也要对重金属 Cd 和 Cu 以及 Pb 进行稳定化处理[16]。虽然根据《农用污泥污染物控制标准》(GB4284-2018)大冶湖底泥中的 Pb 和 Zn 符合了 A 级标准浓度限值, 可作为园地、牧草地的种植。但进一步的分析发现, 底泥中的 Zn 的有效态占比很低, 形态分布也以残渣态为主, RAC 值表明其是低风险, RSP 值也表明其基本处于无污染状态, 说明在底泥应用于复垦过程中

Zn 污染基本可以忽略。而 Pb 的有效态在总量中占比虽然低于 30%，形态分布中残渣态也占到了 27%，但 Fe-Mn 氧化物结合态占了很大比例，在还原条件下，可被植物利用。后续的 RSP 值也将其列为中度污染等级，因此，Pb 的影响不可忽略，在应用过程中也需对其进行稳定化处理。

4. 结论

本文以大冶湖底泥为研究对象，通过对其理化性质以及重金属元素的分析，探究大冶湖底泥用作矿山复垦污泥的可行性。研究表明，大冶湖底泥用于矿山复垦的过程中，需额外添加营养物质，且需对重金属 Cd、Cu 和 Pb 进行稳定化处理。主要结论如下：

1) 大冶湖底泥 PH 值和含水率满足《农用污泥污染物控制标准》(GB4284-2018)，但有机质含量偏低。在应用于矿山复垦时，需添加营养物质，以促进生物生长。

2) 大冶湖底泥中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 四种金属元素总量均不符合《农用污泥污染物控制标准》(GB4284-2018) A 级标准，不可用作耕地。Pb 和 Zn 符合 B 级标准，可用作园地、牧草地的种植，但 Cd 和 Cu 总量超过 B 级污染元素浓度限值。

3) 大冶湖底泥重金属 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的有效态分析和 Tessier 法测得的形态分布结果表明，底泥中的 Zn 的有效态占比很低，形态分布也以残渣态为主；Pb 的有效态在总量中占比低于 30%，形态分布中虽然残渣态占到了 27%，但 Fe-Mn 氧化物结合态占了很大比例；Cu 和 Cd 有效态占总量比例较高，且 Cu 和 Cd 两种金属元素残渣态所占比例较低，分别为 3.9%和 4.4%。

4) RAC 值表明 Pb 和 Zn 为低风险元素，Cu 为中等风险，Cd 为高风险；RSP 值表明 Zn 处于无污染状态，Pb 为中等污染，Cu 和 Cd 为重污染。

基金项目

省级大学生创新创业训练计划项目《基于矿业复垦土壤基质的湖泊清淤底泥重金属稳定化实验研究》(201810512112)。

参考文献

- [1] 朱兰保, 盛蒂, 戚晓明, 刘祥和, 洪小璋. 蚌埠龙子湖底泥重金属污染及生态风险评估[J]. 安全与环境学报, 2013, 13(5): 107-111.
- [2] 胡兰文, 陈明, 杨泉, 陶美霞, 杨涛. 底泥重金属污染现状及修复技术进展[J]. 环境工程, 2017, 35(12): 115-118.
- [3] 章威. 底泥疏浚对城市浅水湖泊环境效应的影响[J]. 当代化工研究, 2018(12): 18-19.
- [4] 章晓飞, 梁峙, 马捷, 梁骁, 刘西坤, 赵海明, 魏童洁, 彭焕. 河流湖泊底泥处理方法的探讨[J]. 水电与新能源, 2014(1): 70-72.
- [5] Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- [6] 王鹏, 贾学秀, 涂明, 王崇臣. 北京某道路外侧土壤重金属形态特征与污染评价[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(6): 165-172.
- [7] 刘盼盼, 贾莲, 吕琳琳, 代芳芳, 陈旭. 鞍山某铁矿区土壤重金属形态分布及生物有效性分析[J]. 矿产保护与利用, 2018(6): 127-131+139. <https://doi.org/10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.06.039>
- [8] 许柏宁, 王鹏, 王建壹, 王崇臣. 北京某环路两侧土壤重金属污染风险评价[J]. 环境化学, 2014, 33(12): 2152-2161.
- [9] 王振, 肖宇伦, 胡倩, 肖文胜. 大冶红星湖重金属污染底泥固化/稳定化及浸出毒性的研究[J]. 湖北理工学院学报, 2016, 32(5): 22-27.
- [10] 滑丽萍, 华璐, 高娟, 张振贤, 尹逊霄, 朱风云, 王学东. 中国湖泊底泥的重金属污染评价研究[J]. 土壤, 2006, 38(4): 366-373.

- [11] 戴秀丽, 孙成. 太湖沉积物中重金属污染状况及分布特征探讨[J]. 上海环境科学, 2001, 20(2): 71-74.
- [12] 李彦静. 大冶湖底泥养分、重金属和砷、汞含量及空间分布特征研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 湖北大学, 2016.
- [13] 陈培珍, 刘缘, 叶宏萌, 杨涛, 江家荣, 刘明明. 武夷山茶园土壤 - 茶叶中镉、镍、砷分布特征及其生物有效性[J]. 武夷学院学报, 2019, 38(6): 21-25.
- [14] 杨少斌, 孙向阳, 张骏达, 傅振, 李婧. 北京市五环内绿地土壤 4 种重金属的形态特征及其生物有效性[J]. 水土保持通报, 2018, 38(3): 79-85.
- [15] 庞文品, 秦樊鑫, 吕亚超, 李英菊, 李刚, 李新丽. 贵州兴仁煤矿区农田土壤重金属化学形态及风险评估[J]. 应用生态学报, 2016, 27(5): 1468-1478.
- [16] Li, J., Hashimoto, Y., Riya, S., Terada, A., Hou, H., Shibagaki, Y. and Hosomi, M. (2019) Removal and Immobilization of Heavy Metals in Contaminated Soils by Chlorination and Thermal Treatment on an Industrial-Scale. *Chemical Engineering Journal*, **359**, 385-392. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.158>