

矿山不同片区土壤中 Zn、Pb、Cd、Cu 和 As 的污染特征

廖国礼, 吴超

(中南大学资源与安全工程学院, 长沙 410083)

摘要: 根据某典型有色金属矿山生产过程的污染状况, 将受污染的矿区土壤分为尾矿污染区、坑道废水污染区、污风降尘污染区和精矿运输污染区 4 种类型。选择该矿区受污染土壤样本 28 个, 用等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)等方法分析了土壤重金属含量和形态特征。结果表明, 该矿区土壤重金属 Zn、Pb、Cd、Cu 和 As 污染较为严重, 土壤 Zn、Pb、Cd、Cu 和 As 平均含量分别达 $508.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $384.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $7.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $356 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $44.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。不同片区间存在明显差别, 污染强度以尾矿污染区最高, 内梅罗综合指数为 17.3, 其次是精矿运输污染区和坑道废水污染区, 污风降尘污染区污染较轻; 各片区土壤的重金属元素以残余态为主, 有机结合态比例最小, 不同元素之间、不同片区土壤之间各形态所占比例差别不大。

关键词: 矿山; 重金属污染; 不同片区; 土壤污染; 重金属形态

中图分类号: X53; TD78 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0157-05

Polluted Characteristics of Zn, Pb, Cd, Cu and As in Soil of Different Mining Activity Zones

LIAO Guo-li, WU Chao

(School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Depending upon the polluted features of various mining activities in a typical nonferrous metal mine, the contaminated soil area was divided into four zones which were polluted by tailings, mine drainage, dust deposition in wind and spreading minerals during vehicle transportation respectively. In each zone, soil samples were collected. Total 28 soil samples were dug and be analyzed by ICP-AES and other relevant methods. The results indicated that the average contents of Zn, Pb, Cd, Cu and As in soils were $508.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $384.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $7.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $356 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $44.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. But the contents of heavy metals in different zone have distinct differences. The pollution intension of tailing was the heaviest which Nemero index was 17.3. Ranking of pollution intension of different zones from heavy to light is in the sequence of tailing zone, mineral transportation zone, mine drainage zone, and dust deposition zone. The original phase of heavy metals and minerals is the main pollution ingredient of each zone. The proportion of oxidizing association with organic substance is small. Difference of the association of heavy metals is small in different polluted zones.

Key words: mine; heavy metals pollution; various zones; soil pollution; metal form

近年来, 国内外学者对矿产资源开发的重金属污染评价、重金属污染机理和矿区环境重金属污染特征进行了大量的研究, 并取得了丰硕的成果^[1-5, 8-14]。但目前为止, 对于矿区环境不同片区的重金属污染的差异特点极少有文献报道。重金属污染伴随着矿产资源开发的全过程, 每一过程都呈现不同的污染特性, 笼统地对其进行研究不利于充分掌握重金属的污染信息。本文以湖南某铅锌矿山为例, 对矿山不同片区土壤重金属污染进行系统的调查, 充分了解矿产资源开发环境不同片区土壤中重金属污染特征, 为清除或削减土壤重金属污染、修复和改良已污染土壤提供科学依据。

1 矿山概况

1.1 基本情况

该矿山位于湖南省郴州市桂阳县境内, 采用地

下开采方法。1967 年建成投产, 目前的日采选综合生产能力 1 500t, 年采出矿量为 $3.9 \times 10^5 \text{ t}$, 属中型规模矿山。矿石以 Pb、Zn 为主, 伴有 Cu、Ag、W、Sn、Mo、Fe 等多种金属, 局部含 U、Ra。矿岩中游离 SiO_2 含量 5%~10%。矿区平均海拔 310m 标高, 占地面积 50 km^2 。年平均气温 19.3°C 。常年风向北, 平均风速 $2.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。尾砂坝占地面积 1 km^2 , 累计储存尾砂 $5 \times 10^6 \text{ m}^3$ 。尾矿坝处于两座山体之间的天然洼地, 下游为大片农田, 井下坑道废水排量 $1 400 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 废水经 24 台水泵扬至地面 4 000t 水池, 经简单处理后排放到流经矿区的河流。排风井位于被灌木所覆盖的宝岭山腰, 宝岭下为矿体赋存区, 山脚为农田。原矿铁路运输线从山腰通过, 两边全为灌木, 海拔高

收稿日期: 2004-06-30; 修订日期: 2004-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50474050)

作者简介: 廖国礼(1967~), 男, 湖南郴州人, 博士生, 研究方向为环境规划与评价。

于矿山生活区 21 m. 矿区示意图见图 1.

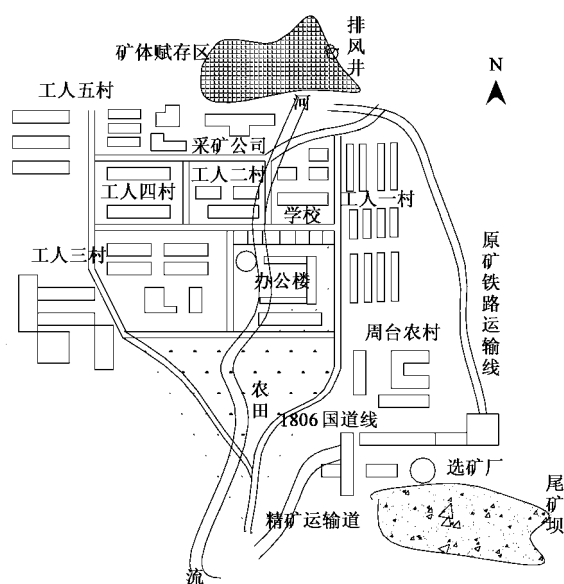


图 1 矿区平面示意图

Fig.1 Overview sketch of mining activity zones

1.2 片区划分

有色金属矿业活动包括采矿、运输和选冶,每一活动过程都会产生含有重金属元素的固体、液体和气体废弃物。首先,矿物在破碎时,一部分重金属随着井下凿岩和爆破所产生的污风,通过通风系统排至地表,然后通过大气扩散沉降到土壤和水体中;一部分通过坑道废水进入地下水或地面水环境。矿物在井下或地面搬运过程中,也因洒落、扬尘进入附近的水体或土壤中。然后,选矿产生大量的尾矿,存放在尾矿库,选矿废水以及尾矿沉淀后的废液经简单处理后循环使用或用于周边农田灌溉,部分废液经尾矿坝泄水孔直接外排至周边水体,同时,大量的选矿药剂多为重金属的络合剂或整合剂,它们络合 Cu、Zn、Hg、Mn、Pb 和 Cd 等有害重金属,形成复合污染。选矿后所得精矿外运,由于散落和扬尘,部分重金属进入道路两边土壤。由此可见,矿产资源开发的重金属污染主要有以下 5 种来源:①井下坑道废水纳污河流;②污风排风井;③尾矿库;④原矿运输铁路;⑤精矿运输道。由于原矿铁路运输处于半山腰,两边为灌木所覆盖,其重金属污染对矿区居民影响不大,本研究不予考虑。

根据以上分析,矿山生产的每一道工序都产生重金属污染,因此,应以矿山生产工序为划分原则,将矿区土壤分为尾矿污染区(W_1)、坑道废水污染区(W_2)、污风降尘污染区(W_3)、精矿运输污染区(W_4)

4 个土壤污染类型。由于 4 个污染区面积不同,取样点数量也应有所区别。 W_1 污染面积最广,选取 10 个取样点进行分析。 W_2 污染比较集中,主要在矿区南端的小片三角带,面积约为 4 500 m²,选 6 个取样点进行分析。 W_3 污染更为集中,污染面积更小,选择了 4 个取样点。 W_4 与农田有一定的距离,中间为灌木所隔开,由于季节差异,风力大小的不同,污风中的重金属对农田造成污染呈季节性的变化,但总的来说,排风井下风向的农田仍然受到一定程度的重金属污染,因此选择了具有代表性的 6 个取样点进行分析。

2 研究方法

2.1 样本采集与处理

每一片区样点采取正对污染源方向 3~5 条蛇形交错、多点混合方式进行取样,采样样品共 28 个。另取相邻地区土壤样品 2 个作为参考的土壤环境背景值,取样深度 100 cm,样本土壤风干后磨碎,分别过 10 目和 20 目塑料土筛保存备用,用四分法取部分土样进一步用玛瑙研钵研磨,过 100 目塑料筛用于重金属全量和化学形态的分析。

2.2 分析测定

样本土壤过 100 目塑料筛后作如下处理:称取 0.1000 g 样品放于聚四氟乙烯塑料坩埚中,加 5 mL HNO₃、10 mL HF、12 mL HClO₄,低温加热至白烟冒尽,冷却后,加入 10 mL 1:1 HCl 低温加热溶解后,移入 50 mL 容量瓶中待测定。仪器型号:美国 Baird 公司生产的 PS-6 真空型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)。测定条件:射频发生器频率:40.68 MHz,功率 1 100 W,冷却气:10 L·min⁻¹,载气:0.3 L·min⁻¹,等离气:0.4 L·min⁻¹,积分时间:5 s,积分次数:3 次。采用标准:国家一级标准 GSS-1、GSS-5。

重金属化学形态测试方法为:矿质元素和重金属元素全量分析采用 HNO₃-HClO₄-HF 消化,用等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定。重金属元素分级采用欧共体参比司的三步连续提取程序,共分为酸可提取态、氧化物结合态、有机结合态和残余态 4 种组分。提取步骤简述如下^[11-14]。

第 1 步,称土样 1.0000 g,用 40 mL 0.1 mol·L⁻¹ HoAc 在 20℃下振荡 16 h 提取酸可提取态元素;第 2 步,酸可提取态元素提取后的残物用 40 mL 0.5 mol·L⁻¹ 盐酸羟胺加 0.05 mol·L⁻¹ HNO₃ 在 20℃下振荡 16 h,提取氧化结合态元素;第 3 步,在

第2步提取后的残物中,加 H_2O_2 (pH 为 2~3) 10 mL 在 20℃下放置 1 h 后,加热至 85℃(1 h),再加 10 mL H_2O_2 ,继续在 85℃下加热 1 h,之后用 50 mL pH 为 2 的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵振荡 16 h 提取有机结合态元素.残余态元素含量用全量与以上 3 种可提取态总和的差值计算.提取物中金属元素浓度均用 ICP-AES 测定.

环境质量综合指数、重金属元素平均值、标准差和元素之间的相关分析等统计分析均在 MATLAB 软件上进行.

3 结果与讨论

3.1 不同片区土壤重金属的分布

通过以上采样与测定,不同片区土壤 pH 值、重金属元素含量的范围和平均值见表 1.可见 4 个不同片区土壤重金属全量存在显著差异性.其差异性主要表现在 Pb、Zn 两种元素上,在精矿运输污染区 Pb、Zn 污染尤为突出,土壤 Pb、Zn 最高含量达

$926\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $976\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而各片区土壤 Cd、As、Cu 含量差异不明显.用内梅罗污染综合指数 P_{ij} 评价各片区重金属污染强度^[15]:

$$P_{ij} = \sqrt{\frac{(\max c_i / S_{ij})^2 + (1 + n \sum c_i / S_{ij})^2}{2}} \quad (1)$$

式中, j 为污染片区编号, i 为重金属元素种类, c_i 为 i 种重金属元素的实测浓度, S_{ij} 为参考的土壤环境背景值, n 为重金属种类总数 ($n=5$).

背景值对内梅罗综合指数的影响较大.关于背景值,国内外尚未统一.何孟常等^[15]用污染区背景样点重金属含量作参比, Hakanson^[16]和陈静生等^[17]取现代工业化以前的最高背景值作参比.本论文用对照样点土壤重金属含量作参比.

计算的内梅罗综合指数(P_{ij})见表 1,表明矿山各片区都受到了重金属的严重污染,各片区土壤重金属污染程度递降的顺序为:尾矿污染区污染 > 精矿运输污染区污染 > 坑道废水污染区污染 > 污水沉降污染区污染.

表 1 不同片区土壤重金属含量比较¹⁾

Table 1 Comparison of heavy metal contents in soil samples of different polluted zones

污染片区	样本数/个	pH	重金属元素含量范围/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$					P_{ij}
			Zn	Pb	Cd	Cu	As	
W_1	10	5.6~7.8	447.0~821.0	162.0~568.4	5.3~11.5	164.3~417.9	80.5~207.0	17.3
W_2	8	7.09~8.2	59.7~768.1	46.1~167.5	4.9~11.5	318.9~561.0	18.9~82.6	16.9
W_3	4	6.65~7.1	52.1~234.1	16.8~78.9	1.6~8.9	318.1~351.2	38.4~114.1	13.1
W_4	6	7.56~8.4	864.0~976.0	741.0~926.0	4.1~11.0	316.9~377.9	37.2~167.1	17.0
M		7.50	508.6	348.3	7.53	356	44.6	16.1
S			96	81.6	0.5	27.3	66.54	
M/S			5.30	4.27	15.06	13.04	0.67	

1) 表中 M 为平均值, S 为参考的土壤环境背景值.

对所测的土壤重金属含量进行两两对比,得图 2.很明显,各片区都以 Pb、Zn 强污染为特征.这与该矿山以 Pb、Zn 矿石为主有关,该矿山原矿 Pb 加 Zn 平均品位为 10.63%, Pb、Zn 精矿品位分别为 70.91%、44.6%,所以各片区 Pb、Zn 污染最为严重,特别是精矿运输污染区,只要洒落一点点矿石,其相对污染程度就比较严重.重金属元素之间都存在一定的正相关性, Pb 与 Zn 之间相关性尤为显著, As 与 Cu、Cd 之间也存在较大的相关性,污染重金属元素之间的相关性在一定程度上反映了元素污染程度的相似性或污染元素有相似的来源.

相对来说尾矿污染区土壤 pH 较低, pH 5.6~7.8,一般呈弱酸性,这可能与尾矿中的硫化物的氧化作用释放一定量的酸进入尾矿的孔隙水中,进而进入下游农田有关.其它 3 个污染区的 pH 在中性

上浮动不大,这说明进入土壤的外源重金属氧化作用还未影响土壤的酸碱度,当然,这也与土壤中的重金属的总量和化学形态等有关.精矿运输污染区土壤之所以表现出较高的 Pb、Zn 含量,经调查,是由于长期以来,精矿运输未采取任何防护措施,汽车运输洒落、汽车加水和雨天淋洗所造成的结果.根据本论文的研究成果,建议该矿山对精矿运输卡车进行了全面改装,并加雨篷遮盖,精矿运输的重金属污染将会得到控制.

3.2 不同片区土壤重金属形态分异

将不同类型污染土壤 Zn、Pb、As、Cu 和 Cd 各形态含量百分比进行比较,得图 3.可见,总的来说各片区土壤的重金属元素以残余态为主,有机结合态比例最小,不同元素之间、不同片区土壤之间各形态所占比例差别不大. Pb 以残余态占绝对优势,平均

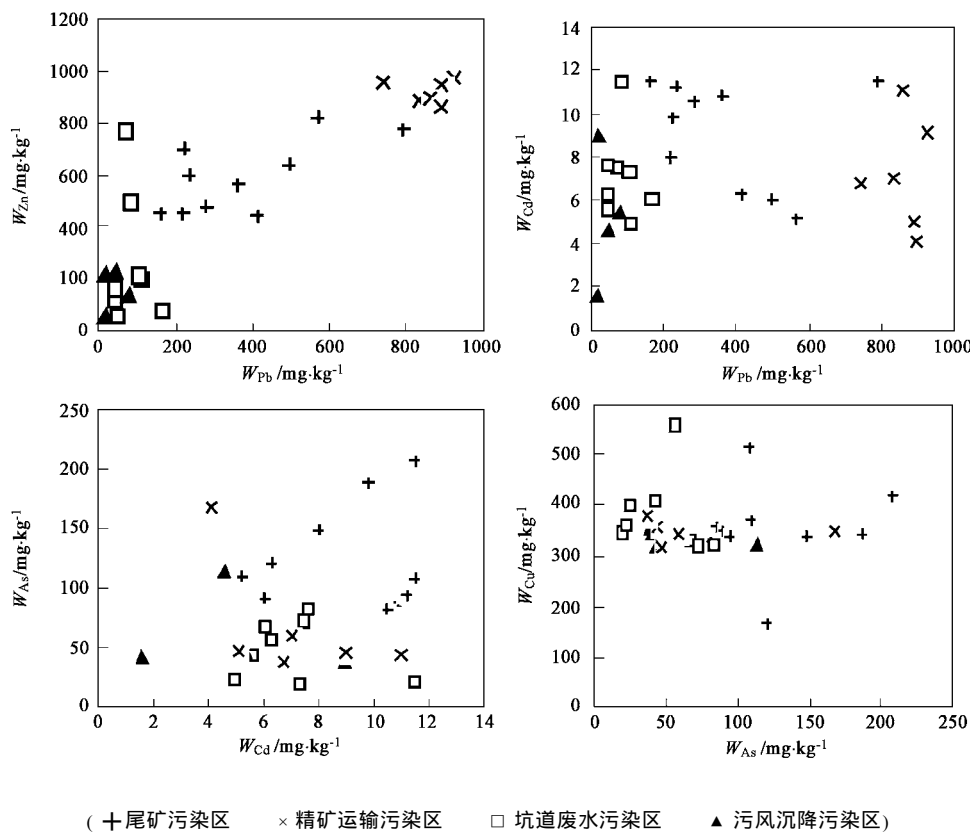


图 2 不同片区土壤重金属元素含量间的关系

Fig. 2 Correlation of heavy metal contents in soil samples of different polluted zones

占总量的 61.5 % 以上,含量最高的是 W_1 污染区,其残余态比例占总量的 70.8 %,最低的是 W_4 污染区,残余态比例占总量的 49.9 %。酸可提取态和有机结合态所占比例相对较低,其中酸可提取态平均占总量的 13.03 % 左右,氧化结合态平均占总量的 17.25 %。Zn 除有机结合态比例较低外(仅占 2.95 %),其它 4 种形态平均比例相差相对不大,但除了 W_4 污染区残余态比酸可提取态和氧化结合态所占比例均小外, W_1 、 W_2 、 W_3 污染区其残余态比例均最高。Pb 的酸可提取态和氧化物结合态比例虽然相对不高,但因土壤 Pb 的绝对含量高,具有较大的潜在危害。植物对铅的吸收量和土壤铅含量呈正相关趋势。据报道^[18],一个常年污灌区,当土壤有效铅达 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上时,多数小麦籽粒含铅可达 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可见,对于某些常年污灌区,对铅敏感的大豆、水稻籽粒中铅含量有可能超过食品卫生标准。而本文研究的矿山污染区土壤 Pb 含量平均达 $384.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,可见其对生物的毒性。Zn 虽然是生物必需元素,但土壤中含量过高将会有较高的生物有效性,同样也会引起较大的危害。

4 结论

该矿山各片区都受到了重金属的严重污染,土壤 Zn、Pb、Cd、Cu 和 As 平均含量分别达 $508.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $384.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $7.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $356 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $44.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,分别为参考的土壤环境背景值的 5.3、4.27、15.06、13.04 倍和 0.67 倍。按内梅罗综合指数评价,各片区土壤重金属污染程度递降的顺序为:尾矿污染区污染 > 精矿运输污染区污染 > 坑道废水污染区污染 > 污风沉降污染区污染,其内梅罗指数分别为 17.3、17.0、16.9 和 13.1。这说明尾矿是重金属向环境释放迁移最重要的场所,矿业活动中治理和控制重金属污染重点应放在尾矿污染区。就土壤重金属形态来说,各片区土壤的重金属元素以残余态为主,有机结合态比例最小,不同元素之间、不同片区土壤之间各形态所占比例差别不大。Pb 以残余态占绝对优势,平均占总量的 61.5 % 以上,酸可提取态和有机结合态所占比例相对较低,其中酸可提取态平均占总量的 13.03 % 左右,氧化结合态平均占的 17.25 %,有机结合态平均占的

7.7 %;Zn 同样以残余态所占比例最大,平均占总量的 43 %,酸可提取态和氧化结合态平均占总量分别

为 21.95 % 和 32.2 %,有机结合态比例仅占 2.95 %.

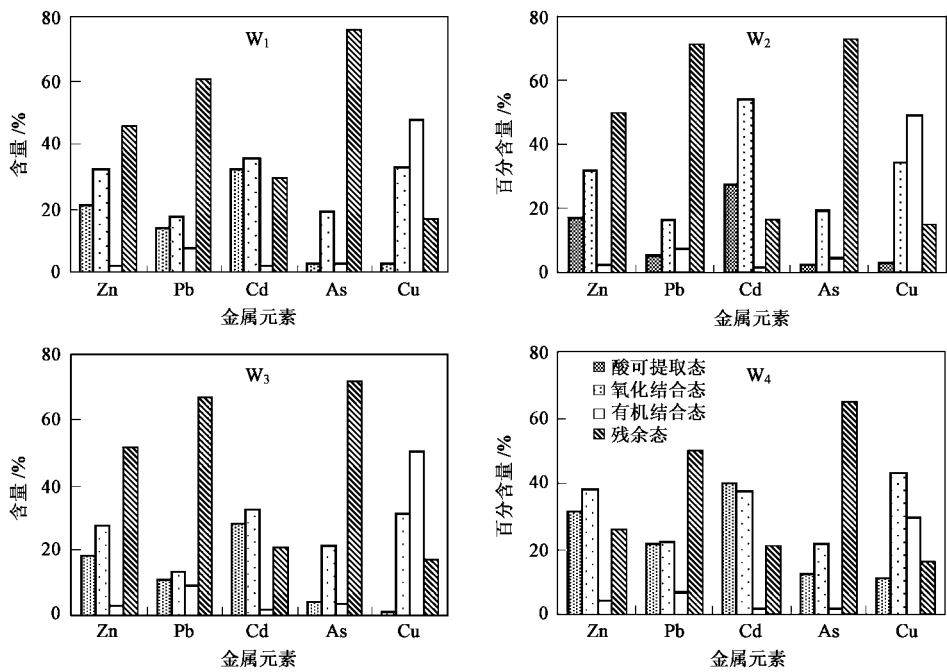


图 3 不同片区各形态重金属元素占其总量的百分比 (n=28)

Fig.3 Various fractions of Zn, Pb, Cd, As and Cu as percentages of the total contents in different polluted zones(n=28)

参考文献:

[1] 廖国礼,吴超,冯巨恩.矿坑废水污灌区河流重金属离子污染综合评价实践[J].矿冶,2004,13(1) :86 ~ 90 .

[2] Hochella M F, White A F. Mineral water interface geochemistry: an overview [J]. Review in Mineralogy, 1990 , 23(1) : 1 ~ 16 .

[3] Castro-Larrgoitia J, Kramar U, Pucheh H. 200 years of mining activities at La Paz/ San Luis Potosi/ Mexico consequences for environment and geochemical exploration [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1997 , 58(2) : 81 ~ 91 .

[4] Merington G. The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine in the UK [J]. Applied Geochemistry, 1994 , 9(3) : 677 ~ 687 .

[5] Fridland A J. Trace metal accumulation distribution fluxes in forests of the northeastern USA[D]. Doctoral Dissertation, 1990 .

[6] Graney J R, Sherlock E J, Lawrence R W, et al. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995 , 59(9) : 1751 ~ 1728 .

[7] 孙华,孙波,张桃林.江西省贵溪冶炼厂周围蔬菜地重金属污染状况评价研究[J].农业环境科学学报,2003,22(1) :70 ~ 72 .

[8] 王美青,章明奎.杭州市城郊土壤重金属含量和形态的研究[J].环境科学学报,2002,22(5) :603 ~ 609 .

[9] 王庆仁,刘秀梅,崔岩山,等.我国几个工矿与污灌区土壤重金

属污染状况及原因探讨[J].环境科学学报,2002,22(3) :354 ~ 359 .

[10] 卢瑛,龚子同,张升霖,等.南京市土壤中重金属的化学形态分布[J].环境化学,2003,22(2) :132 ~ 138 .

[11] 滕应,黄昌勇,龙健.铅锌银尾矿污染区土壤酶活性研究[J].中国环境科学,2002,22(6) :551 ~ 555 .

[12] 韦冠俊.矿山环境工程[M].北京:冶金工业出版社,2001 .

[13] 束文圣,张志权,蓝崇钰.广东乐昌铅锌尾矿的酸化潜力[J].环境科学,2001,22(3) :113 ~ 119 .

[14] 吴新民,李恋卿,潘根兴,等.南京市不同功能区土壤中重金属 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的污染特征[J].环境科学,2003,24(3) :105 ~ 111 .

[15] 何孟常,王子健,汤鸿霄.乐安江沉积物重金属污染及生态风险性评价[J].环境科学,1999,20(1) :7 ~ 11 .

[16] Hakanson L. An ecological risk index for quality pollution control: a sedimentological approach[J]. Water Res,1980,(14) : 975 ~ 1001 .

[17] 陈静生,周家义.中国水环境重金属研究[M].北京:中国环境科学出版社,1992 .

[18] Benvenuti M, Mascaro I, Corsini F, et al. Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano [J]. Environmental Geology, 1997 , 30(3/4) : 238 ~ 243 .

[19] Kwong Y T J, Roots C F, Roach P, et al. Post-mine metal transport and attenuation In the Kenno Hill Mining district, central Yukon, Canada [J]. Environmental Geology, 1997 , 30(1/2) : 98 ~ 106 .