

· 调查与评价 ·

大宝山采矿活动对环境的重金属污染调查

杨振, 胡明安

(中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 调查了大宝山铁铜多金属矿床固体废弃物 - 水相互作用对环境的重金属污染, 结果表明, 矿床固体废弃物导致了水、土壤的重金属污染, 污染元素主要有 Cd、Cu、Pb、Zn 等; 重金属元素的水迁移强度由大至小顺序为 Cr、Cu、Zn、Ni、Cd、As、Pb、Hg; 元素的生物吸收系数由大至小顺序为 Cd、Zn、Hg、Ni、Cu、Cr、As、Pb, 虽然水稻糙米中的重金属含量未超过国家标准, 但 Cd、Cr 两种元素含量已远远超出了植物中毒量的下限值。

关键词: 重金属污染; 采矿环境; 大宝山

中图分类号: X822 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2006)06-0021-04

Environment Investigation of Heavy Metal Pollution from Mining in Dabaoshan

YANG Zhen, HU Ming-an

(Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: Large amounts of tailings were produced during mining in the Fe - Cu polymetallic Deposit at Dabaoshan. The interaction of solid waste with water has caused the release and migration of heavy metals in solid waste and contamination of surface water, soils and rice. The contamination depends on discarded mineral in the deposit. The main elements are Cd, Cu, Pb, Zn. The water migration coefficients of heavy metals in solid waste tend to be decreased in the order: Cr, Cu, Zn, Ni, Cd, As, Pb, Hg. The biological absorption coefficients of heavy metals are: Cd > Zn > Hg > Ni > Cu > Cr > As > Pb. Although the heavy metals in rice is under the standard limitations, elements of Cd and Cr are greater than the low limits of poisoning dose of plants.

Key words: Heavy metal pollution; Mining environment; Dabaoshan

大宝山矿床属大型铁铜多金属矿床。矿石矿床主要有褐铁矿、黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、方铅矿和闪锌矿等, 其铁铜多金属矿床有 40 多年的开采历史。在长期的采、选过程中产生了大量的固体废物, 包括 1 个尾砂库和 2 座废石堆, 前者是由矿石经破碎和选矿后的尾砂堆积而成, 后者是由矿石围岩、低品位矿石和矿石夹矸堆积而成, 其堆存总量达数百万吨, 占地几十万平方米。废石堆因受到雨水的淋滤, 其中含有的金属元素溶解在水中, 其水并流到下游水体中, 被当地居民用来灌溉和饮用; 而从尾矿库流出的废水为下游灌溉和饮用水的来源。因此调查粤北大宝山铁铜多金属矿床固体废弃物与水相互作用对环境的重金属污染, 对保护矿区附近的生态环境, 具有重要意义。

1 样品采集与分析

根据矿山周围居民聚居及水稻种植的范围, 将矿区周围分为 3 个区域, 每个区域采集水、土壤和水稻颗粒样品各若干。区位于矿山北部下游, 区位于矿区西南部, 废石堆下游, 区位于矿区东南部, 尾矿库下游。选取位于矿山北部, 远离矿山位置的梅子坑水系上游一点作为背景点。采样区域见图 1。

分析项目为 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn。As 和 Hg 采用原子荧光光谱法 (AFS) 测试, 其他元

收稿日期: 2005 - 12 - 13; 修订日期: 2006 - 08 - 10

基金项目: 中国地质调查局地质调查基金资助项目 (200220190002)

作者简介: 杨振 (1979—), 男, 湖北武汉人, 在读博士, 现从事矿山环境方面的研究。

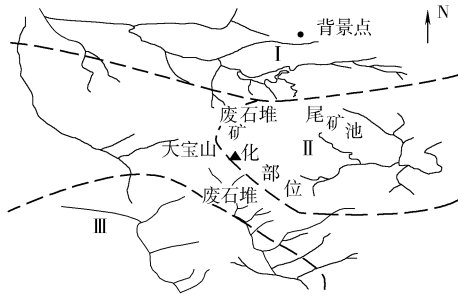


图 1 采样区域

素采用等离子体质谱法 (ICP - MS) 分析。

2 结果及讨论

2.1 水的化学组成

大宝山矿床不同水体的平均化学组成见表 1。

表 1 大宝山矿床不同水体的平均化学组成 mg/L

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	pH
Ⅰ区	1.17	19	42	747	0.01	86	6	1 597	5.2
Ⅱ区	1.3	22	37	2 148	0.13	90	82	1 650	3.7
Ⅲ区	1.3	31	108	352	0.01	224	3	226	4.7
背景值	1.1	0.5	26	12	0.006	37	3.2	21	
标准值	50	5	50	1 000	0.10	—	50	1 000	5.5~8.5

《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) Ⅲ类标准; 《农田灌溉水质标准》(GB 5084 - 1992)。

由表 1 可见, Ⅰ区位于尾矿坝以下, 直接受到尾矿坝流出废水的影响, 多种元素的含量超过了标准值; 其他两区因受到被雨水淋滤的废石堆的影响, 污染相对较轻。表明该处在高温多雨的强氧化环境下, 固体废弃物中的重金属活化迁移造成了下游水体的重金属污染, 主要污染元素为 Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn。

2.2 土壤中各元素质量比

土壤中各元素平均质量比见表 2。

表 2 土壤中各元素平均质量比 mg/kg

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Ⅰ区	27.8	0.9	28.36	151	0.16	8.6	103	136
Ⅱ区	24.0	1.5	56.13	433	0.15	11.1	360	391
Ⅲ区	27.7	1.7	76.66	31	0.17	26.5	92	193
背景值	7.1	0.04	34.8	11.4	0.056	8.8	28.9	35.8
标准值	30	0.3	250	50	0.3	40	250	200

《土壤环境质量标准》(GB15618 - 1995) Ⅱ级标准。

由表 2 可见, 受污水灌溉影响的 Ⅰ区各元素质量比均大于背景值^[1]。说明大宝山矿山的固体废弃物已对周围土壤造成了一定的污染, 主要污染元素为 Cd、Cu、Pb、Zn。

重金属元素在土壤中的积累, 主要受土壤的酸碱度、有机质含量、重金属元素在矿山的含量及其特性以及多种元素综合作用的影响^[2-8]。Cu、Pb、Zn 在该矿山都已形成单独的矿床, 质量比较大, 因而下游土壤中其质量比也很高, Cd 在该矿山主要以类质同像的形式存在于闪锌矿之中, 质量比不是很高, 但由于其产生危害的下限值较低, 因而相对污染也比较严重, 其他元素因为本身质量比较低, 而环境污染下限值又相对较高, 所以污染相对较轻。

2.3 水稻中各元素质量比

水稻籽粒中各元素平均质量比见表 3。

表 3 水稻籽粒中各元素平均质量比 mg/kg

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Ⅰ区	0.20	0.42	1.02	8.08	0.01	0.51	0.25	18.37
Ⅱ区	0.21	0.11	0.53	4.61	0.01	0.27	0.34	10.71
Ⅲ区	0.21	0.14	0.69	5.80	0.01	0.27	0.36	15.13
背景值	0.12	0.1	0.92	4.6	0.01	0.24	0.32	14
标准值	0.7	0.2	—	10	0.2	—	0.4	50

《粮食卫生标准》(GB 2715 - 2005)。

由表 3 可见, 除了 Cd 在 Ⅰ区超过《粮食卫生标准》(GB 2715 - 2005) 2 倍外, 其他元素在水稻籽粒中的质量比均未超标。但相对于背景值, 除了 Hg 的质量比几乎没有变化之外, 其他所有元素的质量比均比背景值要高, 说明重金属元素在水稻籽粒中有累积的趋势。

各重金属元素在水稻植株中的富集程度为根 > 茎叶 > 糙米, 而且各部位相差较大^[2], Cd 在水稻各部位的质量比随着其在土壤中质量比的增加而增加, 而且在土壤中质量比越高, 其各部位质量比比值越大。如在土壤中质量比为 29.6 mg/kg 时, Cd 在根、茎叶、糙米中的比值约为 320:40:1^[2]; 如 Cu 在水稻根、茎叶、糙米的质量比比值约为 10:3:6^[2], Ni 为 107:9:1^[3], 由此可以推断, 此处水稻的根部以及茎叶中的重金属质量比将会更高, 如各区水稻茎叶中的 Cd 的质量比将分别达到 16.8 mg/kg、4.4 mg/kg、5.6 mg/kg, 这远远超过了背景值和国家标准。

2.4 矿山固体废弃物的环境化学及迁移规律

分析表明,该区尾矿与水的相互作用比较强烈,其作用的结果是引起了尾矿中元素的迁移和对该区水体、土壤及农作物的部分重金属元素的污染。某些重金属元素在土壤和植物中的污染可产生植物毒性,从而造成植物的变态症状、农作物的死亡或减产,甚至不可食用^[9]。各元素在土壤与水稻中使植物体中毒下限值见表 4^[3],土壤和水稻污染系数见表 5。

表 4 各元素在土壤与水稻中使植物体中毒下限值

		mg/kg							
元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
土壤	5		150	20	0.01	46	10	80	
水稻	0.2	0.005	0.05	20	0.01	1	10	50	

表 5 土壤和水稻污染系数

元素		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
土 壤	区	5.6	4.5	0.2	7.6	16.0	0.2	10.3	1.7
	区	4.8	7.5	0.4	21.7	15.0	0.2	36.0	4.9
	区	5.5	8.5	0.5	1.6	17.0	0.6	9.2	2.4
水 稻	区	1.0	84.0	20.4	0.4	1.0	0.5	0.0	0.4
	区	1.1	22.0	10.6	0.2	1.0	0.3	0.0	0.2
	区	1.1	28.0	13.8	0.3	1.0	0.3	0.0	0.3

由表 4 和表 5 可见,土壤中以 Hg、Pb、Cu、As 和 Cd 的污染系数最大,其次为 Zn,而 Ni 和 Cr 的污染系数小于 1,各区污染略有差别,但总体上区各元素污染系数均较高。对于水稻糙米以 Cd、Cr 污染系数最大,远远超出了植物中毒的下限值;其次为 As 和 Hg,污染系数大约为 1;其他元素的污染系数均低于 1,Pb 的污染系数几乎为 0。各元素在糙米中的污染系数与土壤中的污染系数没有明显的相关性,如 Cr 在土壤中的污染系数较小,而在水稻中污染却很严重,而 Pb 在土壤中污染较重,在水稻中却几乎没有造成污染。

水稻从土壤中吸收重金属元素受多种因素的影响^[4],土壤的酸碱度、有机质含量和重金属元素的有效态质量比,以及其他元素的复合作用等都会对重金属在植物体中的吸收产生影响,另外,各种重金属对植物产生危害的最低质量比值也相差很大,在植物体的不同部位,重金属质量比相差很大,重金属元素在水稻根和茎叶的质量比要远远大于糙米中。在各种综合因素的作用下,土壤与水稻糙

米的污染表现出比较复杂的关系。

矿山固体废物 - 水相互作用强度及引起元素迁移的程度可用元素的水迁移系数来表征。元素的水迁移系数可用下式^[3]表示:

$$K_x = \frac{m_x}{an_x} \times 100 \quad (1)$$

式中: K_x —— x 元素的水迁移系数;

m_x —— x 元素在水中的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

a —— 水中矿物质质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

n_x —— 元素 x 在岩石中平均含量, $\times 10^{-6}$ 。

K_x 值愈大,该元素在岩石中的淋失和水迁移能力愈强烈。从 区废石堆流出的水是导致废石堆中金属迁移以及土壤和河水污染的主要载体,最能反映该区废石堆与水相互作用和金属迁移特征。现利用该区水样和废石堆中的分析数据计算尾矿中重金属元素的水迁移系数,结果见表 6。

表 6 各元素水迁移系数

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
K_x	3	9	1 449	386	0.1	75	1.2	117.2

由表 6 可见,以 Cr 的水迁移系数最大,达到 1 449,其次为 Cu、Zn、Cd、As、Pb 等元素,Hg 几乎没有迁移。其原因主要是因为废石尾矿中含有大量的硫化物,长期暴露于地表,且粒度较小,在该区高温多雨的气候条件下发生强烈的氧化生成各种硫酸盐,其中除 PbSO_4 难溶雨水而难以迁移外,其他均易溶于水而迁移。Hg 因为易被底质吸附而富集于沉积物中,因此也难以迁移。

元素的生物吸收系数(或称元素的生物聚积率)为研究植物从土壤吸收富集元素的能力提供了一个有用的指标^[10],其计算公式为:

$$A_x = \frac{L_x}{n_x} \quad (2)$$

式中: A_x —— 元素 x 的生物吸收系数;

L_x —— 元素 x 在生物中质量比, mg/kg ;

n_x —— 元素 x 在植物生长土壤中的质量比, mg/kg 。

水稻的元素吸收系数计算结果列于表 7。

由表 7 可见,所有元素的吸收系数均小于 1,Cd、Zn 的吸收系数最高,其次为 Hg、Ni、Cr、As 和 Pb 最小,吸收系数大小与污染系数和水迁移系数不完全一致。水稻中的元素吸收系数与土壤中

表 7 各元素在水稻中的吸收系数

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
区	0.007	0.467	0.036	0.054	0.063	0.059	0.002	0.135
区	0.009	0.073	0.009	0.011	0.067	0.024	0.001	0.027
区	0.008	0.082	0.009	0.187	0.059	0.010	0.004	0.078

的金属质量比有关,土壤中元素质量比高,则水稻中的吸收系数小。如总体污染最为严重的 区,其各元素的吸收系数大多小于第 区,这些特征说明水稻对土壤中元素的吸收作用是有限度的,其吸收主要与元素的质量比和元素种类有关。

3 结论

(1)大宝山矿山固体废弃物与水的相互作用比较强烈,并引起了尾矿中金属元素的释放和迁移,元素的水迁移强度由大至小顺序为 Cr、Cu、Zn、Ni、Cd、As、Pb、Hg。

(2)固体废弃物导致了对水、土壤的重金属污染,主要污染元素为 Cd、Cu、Pb、Zn 等,其在土壤中的污染程度主要与其在矿山的总体质量比有关;虽然水稻糙米中的重金属质量比没有超过国家标准,但是 Cd、Cr 两种元素质量比已远远超出了植物中毒量的下限值。

(3)生物吸收系数较大的元素主要有 Cd、Zn 等,其大小与元素的污染强度和水迁移系数不完全一致。影响水稻中金属元素浓度的主要因素为土壤中元素质量比和元素种类。

(4)因为此区水体被直接用于灌溉和饮用,水

稻茎叶等用于喂养家畜或施肥,所以此地存在较大的环境风险。

[参考文献]

[1] 陆书玉. 环境影响评价 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 160 - 161.

[2] 廖自基. 环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986.

[3] 林炳营. 环境地球化学简明原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.

[4] 韩爱民, 蔡继红, 屠锦河, 等. 水稻重金属含量与土壤质量的关系 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14 (5): 27 - 28.

[5] SHOMAR B H, MULLER G. Geochemical features of topsoils in the Gaza Strip: Natural occurrence and anthropogenic inputs [J]. Environmental Research, 2005 (98): 372 - 382.

[6] CAEIRO S, COSTA M H. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach [J]. Ecological Indicators, 2005 (5): 151 - 169.

[7] WONG H K T, GAUTHIER A. Dispersion and toxicity of metals from abandoned gold mine tailings at Goldenville, Nova Scotia, Canada [J]. The Science of the Total Environment, 1999 (228): 35 - 47.

[8] WILSON B, LANG B. The dispersion of heavy metals in the vicinity of Britannia Mine, British Columbia, Canada [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2005 (60): 269 - 276.

[9] MADEJON P, MURILLO J M. Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcollar mine spill (SW Spain) [J]. The Science of the Total Environment, 2002 (290): 105 - 120.

[10] ALLOWAY B J. Heavy metals in soils [M]. London: Blackie Academic and Professional, 1995.

(上接第 12 页)

[30] 秦俊法, 李增禧. 镉的人体健康效应 [J]. 广东微量元素科学, 2004, 11 (6): 1 - 10.

[31] 康如彤, 钟燕, 刘康香. 学龄儿童血铅与身高、体重发育等级的关系 [J]. 实用预防医学, 2005, 12 (3): 610 - 611.

[32] 徐衍忠, 秦绪娜, 刘祥红, 等. 铬污染及其生态效应 [J]. 环境科学与技术, 2002, 25 (增刊): 8 - 9, 28.

[33] 万双秀, 王俊东. 汞对人体神经的毒性及其危害 [J]. 微量元素与健康研究, 2005, 22 (2): 67 - 69.

[34] 周青, 张辉. 镉对 Cd 胁迫下菜豆幼苗生长的影响 [J]. 环境科学, 2003, 24 (4): 48 - 52.

[35] 牛世全, 宁应之, 马正学, 等. 重金属复合污染土壤中原生动物的群落特征 [J]. 甘肃科学学报, 2002, 14 (3): 44 - 48.

[36] 杨元根, PATERSON E, CAMPBELL C. 城市土壤中重金属元素的积累及其微生物效应 [J]. 环境科学, 2001, 22 (3): 44

- 48.

[37] 和文祥, 黄英锋. 汞和镉对土壤脲酶活性影响 [J]. 土壤学报, 2002, 39 (3): 412 - 416.

[38] RUBY M V. Advances in evaluation the oral bioavailability using a physiological based extraction test [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33: 3697 - 3705.

[39] GRANEY J R. Isotopic record of Lead pollution in lake sediments from the northeastern United States [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59 (9): 1728 - 1751.

[40] 王亚平, 鲍征宇. 土壤及沉积物中重金属的环境地球化学研究 [J]. 环境科学与技术, 1998 (1): 18 - 21.

[41] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖. 城市土壤磁化率特征及其环境意义 [J]. 华南农业大学学报, 2001, 22 (4): 26 - 28.

本栏目责任编辑 姚朝英