

铅锌矿区耕地重金属污染土壤环境磁学监测方法研究

付云华, 郭雪莲*, 曹蕊, 周礼海, 黎卓明

(兰州大学地质科学与矿产资源学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 用环境磁学方法对甘肃徽县铅锌矿区典型耕地污染土壤、自然土壤和修复土壤进行监测研究, 结果表明: 污染土壤的磁化率(χ_{if})与频率磁化率(χ_{fd})呈显著的负相关, 表明污染土壤磁性增强主要由铅锌厂在选矿冶炼过程中释放的含铁矿物所致; 污染土壤 χ_{if} 值在0 cm~30 cm深度范围内最高, 污染严重; χ_{if} 值在30 cm~60 cm深度范围内明显降低, 污染程度减弱; 在60 cm~70 cm深度范围内与自然土壤的 χ_{if} 值接近, 污染基本消失。土壤污染程度随深度增加而降低, 污染深度范围为0 cm~60 cm; 从污染土壤、修复土壤到自然土壤 χ_{if} 值依次降低, 且污染土壤 χ_{if} 值与重金属元素Pb、Zn等的变化趋势一致。

关键词: 重金属污染; 环境磁学监测; 耕地土壤; 铅锌矿区

中图分类号: X833; X123

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2023)03-0053-04

Study on Environmental Magnetic Monitoring of Heavy Metal Contaminated Farmland Soil in Lead-Zinc Mining Area

FU Yun-hua, GUO Xue-lian*, CAO Rui, ZHOU Li-hai, LI Zhuo-ming

(School of Earth Sciences, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract: The typical contaminated farmland soil, natural soil and remediated soil in a lead-zinc mining area in Hui County, Gansu Province were monitored by environmental magnetic method. The results showed that there was a significant negative correlation between magnetic susceptibility(χ_{if}) and frequency magnetic susceptibility (χ_{fd}) of contaminated soil, indicating that the magnetic enhancement of contaminated soil was mainly caused by the release of iron-bearing minerals during the beneficiation and smelting process. The χ_{if} of contaminated soil was the highest in 0 cm ~ 30 cm soil depth, indicating serious pollution, it decreased significantly in the depth from 30 cm to 60 cm, showing the pollution level was weakened, and in 60 cm ~ 70 cm depth, the χ_{if} was close to that of natural soil, showing the pollution was basically disappeared. The soil pollution level decreased with increasing depth ranging from 0 cm to 60 cm. The χ_{if} decreased sequentially from contaminated soil, remediated soil to natural soil. The change trend of χ_{if} of contaminated soil was consistent with the content of heavy metal elements such as Pb, Zn.

Key words: Heavy metal pollution; Environmental magnetic monitoring; Farmland soil; Lead-zinc mining area

环境磁学方法因测试简单、快速, 且对样品不具有破坏性, 已被广泛应用于土壤重金属污染的监测研究^[1]。国际上许多学者对发电厂和钢铁厂附近的土壤进行磁性监测, 发现磁性矿物含量明显高于自然土壤^[2-6]。国内学者们通过磁化率、频率磁化率、饱和等温剩磁等参数研究土壤的污染特征^[7-9]。磁性参数与污染土壤的重金属含量密切

相关, 磁学方法已成为监测土壤污染的手段之一。

收稿日期: 2022-06-18; 修订日期: 2023-05-04

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划基金资助项目(202110730173); 甘肃省自然科学基金项目资助(20JR5RA272)

作者简介: 付云华(2000—), 女, 河南卢氏人, 本科, 研究方向为环境磁学。

* 通信作者: 郭雪莲 E-mail: xlguo@lzu.edu.cn

土壤重金属污染及其对生态平衡的影响是全球普遍关注的一个严峻问题。中国矿产工业在生产、冶炼和尾矿处理方面的技术不够完善,生产活动过程中产生了大量重金属污染物,如铅(Pb)和锌(Zn)等,主要通过大气沉降及废渣渗滤的方式进入土壤,使土壤污染严重,影响生态健康,造成土地资源的浪费^[10-12]。因此,阐明矿区土壤的重金属污染现状、分布、程度和污染源问题具有现实意义。今采用环境磁学方法监测甘肃徽县铅锌矿区污染土壤、自然土壤和修复耕地土壤,比对磁学特征,确定矿区耕地土壤重金属的污染程度、污染范围,以期为耕地土壤污染监测和治理及环境保护提供科学依据。

1 研究区概况与研究方法

1.1 研究区域概况

甘肃省徽县铅锌矿床是西成矿田最具有代表性的矿床之一,位于昆仑—秦岭褶皱区、西秦岭海西—印支地槽褶皱带西部。矿田由数个大型铅锌矿床及十多个中小型矿床和矿(化)点组成。该区域出露有三叠系、泥盆系、第三系及第四系地层,主要出露泥盆系地层,其沉积环境主要为浅海陆棚相,为成矿有利元素的淀集提供了良好的环境。区域构造控制着成矿物质的运移和富集,并由此控制着不同类型矿床的形成,该地区主要受到海西期、印支期及燕山期构造活动的影响,呈 EW 向带状分布^[13]。矿区位于 E106°10'16"~E106°11'08", N33°51'47"~N33°52'28"(见图 1),属亚热带边缘湿润气候区,为典型的大陆季风气候。地层特征^[13]如下:

(1)上新统。零星出露于永宁河河谷两侧,构成河谷基底,岩性为棕红色泥岩、砂质泥岩和砂砾岩,据物探资料,其厚度为 60 m~250 m。

(2)第四系。第四系地层在区内仅发育有全新统,有机质含量较高,按其成因可进一步细分为①洪积物,分布于永宁河河谷两侧谷坡地带,主要为:含砾红土层,结构松散,具微层理,厚度为 6 m~10 m;②坡、洪积物,分布于永宁河两侧较大支沟中,上部为含砾粉砂土,结构松散,下部为砂碎石,总厚度 3 m~6 m;③冲、洪积物,分布于永宁河河谷地带,上部为粉质黏土,结构松散,厚度 2 m~4 m,下部为砂砾沉积物,砾石含量占 60%~70%,分选性较差,磨圆度较好,厚度一般为 15 m~30 m,下部土层泥

质含量普遍较高,透水性较差。

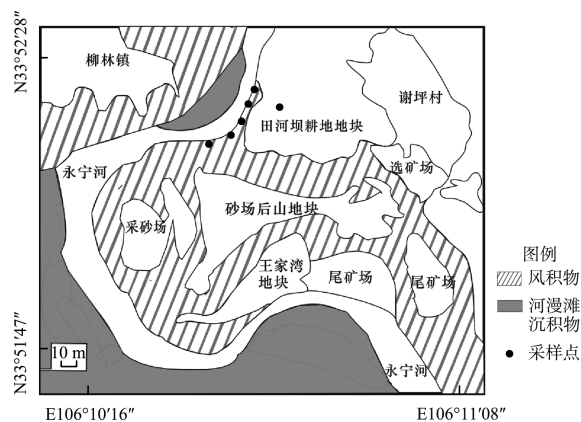


图 1 徽县田河坝耕地污染土壤位置

Fig. 1 Location of contaminated farmland soil in Tianhe Dam in Hui County

1.2 样品采集

样品采自徽县柳林镇田河坝耕地,分别从污染土壤、修复土壤、远离矿区的自然土壤 3 种区域采样。选取田河坝耕地、永宁河岸污染土壤剖面(P1、P3),空间上根据距选矿厂由近及远的路线设置两类土壤样品采集:第 1 类为沿永宁河岸污染土壤,种植黄豆,以 100 m 间距采样,采集 9 个样品,距离长度计 800 m;第 2 类为污染耕地土壤,设置两条路线,6 个采样点,以 10 m 间距采样,共采集污染土壤样品 32 个,采样区域面积为 1 500 m²。剖面 P2 为田河坝修复试验田修复土壤,种植小麦,平面上以 10 m 间距采样,采样区域 2 000 m²,纵向上 4 个剖面从地表向下以 10 cm 间距采样,共采集修复土壤样品 26 个。剖面 P4 为母质相同且几乎不受尾矿污染或未污染的远源区自然土壤,采集自然土壤样品 18 个,采样区域 600 m²。耕地土壤样品采集区域面积约 4 100 m²。

1.3 测定

磁化率测定:样品自然晾干,用研钵磨成粉末,将样品装入 5.83 cm³ 磁学专用立方体样品盒中并压实、称重。用 Bartington MS2 型磁化率仪测量 470 Hz 低频磁化率(χ_{lf})和 4 700 Hz 高频磁化率(χ_{hf}),每组样品测量 3 次,取其平均值,以消除样品磁化率空间各向异性带来的误差,最后计算频率磁化率 $\chi_{fd} = (\chi_{lf} - \chi_{hf}) / \chi_{lf} \times 100\%$ ^[1,14-15]。

微量元素分析:微量元素 Pb、As、Cd、Zn、Cu 用美国 Agilent 公司 7900 型电感耦合等离子体质谱

仪(ICP-MS)测定。清洗聚四氟乙烯(PTFE)材质的样品管,将酸溶后的残渣样品磨碎,准确称取样品于 Teflon 容器中,加硝酸和氢氟酸超声后置于加热板上 150 °C 下蒸干,放入不锈钢罐中消解。冷却后加热至近干,重复操作两次,取出,定容至样品质量的 2 000 倍。实验仪器使用美国地质调查岩石基准材料 AGV-2 和 BCR-2 进行质量控制^[16-18]。根据测试结果计算出微量元素含量,保证测定结果的 RSD < 10%。该试验在西部矿产资源甘肃省重点实验室完成。

2 结果与讨论

2.1 徽县铅锌矿区耕地土壤磁学特征

通过矿区不同类型土壤环境磁学参数 χ_{fd} 、 χ_{if} 、 χ_{hf} 的测量结果,可以确定污染土壤的磁化率值较高。 χ_{hf} 范围为 $8.8 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 3.72 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, 均值为 $1.36 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, 标准误差为 $5.82 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$; χ_{if} 范围为 $8.9 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 3.73 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, 均值为 $1.39 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, 标准误差为 $5.82 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$; χ_{fd} 范围为 0~13%, 均值为 1.88%, 标准误差为 1.70%。修复土壤的 χ_{hf} 范围为 $3.4 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 1.11 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, 均值为 $7.70 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$, 标准误差为 $1.73 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$; χ_{if} 范围为 $3.8 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 1.14 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, 均值为 $8.12 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$, 标准误差为 $1.74 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$; χ_{fd} 范围为 0.13%~11%, 均值为 5.36%, 标准误差为 3.65%。远源区自然土壤的 χ_{hf} 范围为 $3.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 5.8 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$, 均值为 $4.61 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$, 标准误差为 $6.36 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$; χ_{if} 范围为 $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 6.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$, 均值为 $4.99 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$, 标准误差为 $7.27 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$; χ_{fd} 范围为 4.6%~10.6%, 均值为 7.45%, 标准误差为 1.63%。综上,从污染耕地土壤、修复耕地土壤到自然土壤,其 χ_{hf} 、 χ_{if} 平均值逐渐减小; χ_{fd} 平均值虽然在污染土壤中低,但范围大,在修复土壤和自然土壤中依次增加。磁化率高低反映了土壤污染程度。

2.2 耕地土壤磁化率时空变化特征

土壤剖面 χ_{if} 和 χ_{fd} 的变化趋势见图 2(a)~(d)。由图 2(a)~(d) 可见,在纵向上,污染区剖面深度为 0 cm~30 cm 的表层土壤 χ_{if} 平均值高,污染较为严重;30 cm~60 cm 深度 χ_{if} 值显著降低,土壤污染程度明显降低;60 cm~70 cm 深度土壤中 χ_{if}

平均值变化趋于平缓且接近自然土壤 χ_{if} 平均值,污染基本消失,表明该地区土壤污染深度范围在 0 cm~60 cm 之间。

矿区永宁河水携带污染物,永宁河从近矿区尾矿位置随流水向下 9 个不同位置处,其土壤 χ_{if} 和 χ_{fd} 在空间上远离矿区方向整体呈现降低趋势(见图 3),土壤污染程度整体减弱。

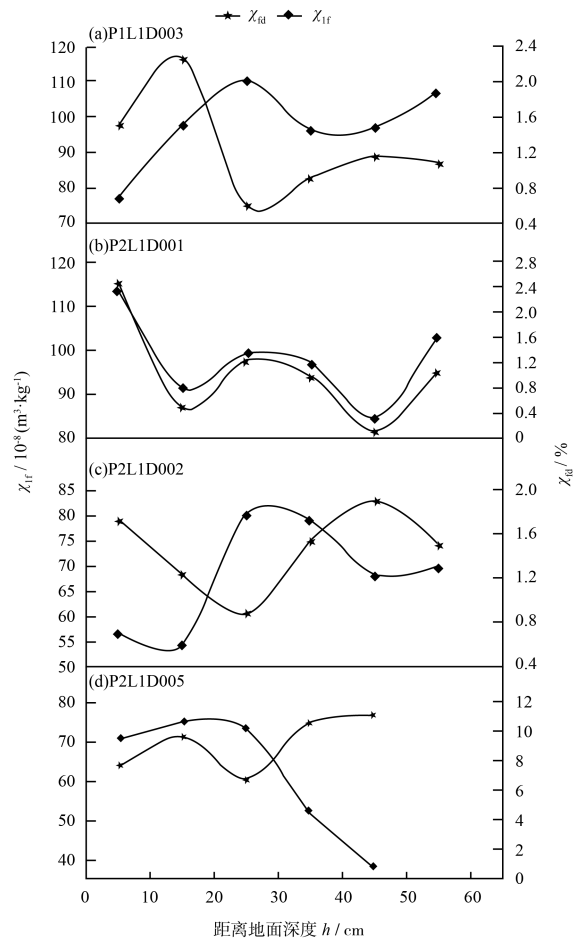


图 2 土壤剖面 χ_{if} 和 χ_{fd} 的变化

Fig. 2 Variation of χ_{if} and χ_{fd} in soil profiles

2.3 污染耕地土壤重金属元素与磁化率关系探讨

田河坝耕地土壤主要农作物为黄豆、小麦、玉米、蔬菜等,采集 3 组黄豆粒样品进行分析,并对比《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762—2022),黄豆籽粒重金属 Pb 超标率为 100%,Cd 超标率为 66.7%,As 超标率为 22.2%。根据数据分析黄豆对 Pb 的吸收较为敏感,故主要采取替代种植和叶面阻隔技术,筛选低积累的适合本地生长的农作物开展修复^[19-20],修复后土壤中

生长的农作物小麦中 Cd 不高于 0.1 mg/kg、Pb 不高于 0.2 mg/kg、As 不高于 0.2 mg/kg,基本满足筛选值标准。

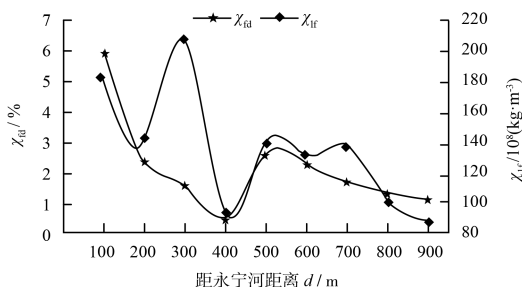


图 3 土壤 χ_{ir} 和 χ_{id} 空间变化特征

Fig. 3 Spatial variation characteristics of χ_{ir} and χ_{id} of soil

污染土壤重金属元素 Pb、Zn、Cu 含量较高,而 Pb、Zn、Cu 等元素在处理尾矿时随水排出,灌溉时又富集于土壤中,这也反映出徽县铅锌矿床 Pb、Zn 等元素富集的特点。对比磁化率与重金属元素 Zn、Cu 等,二者变化趋势基本一致,说明土壤磁性增强与重金属富集相关。土壤磁性主要取决于成土母质、成土过程、气候及人类活动等因素。Dearing^[14] 研究认为,当磁化率值为 $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时,磁化率变化主要受到磁性矿物浓度的控制;当磁化率值为 $0.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时,磁化率变化主要受到磁性矿物组成的影响;当磁化率值低于 $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时与矿物晶体大小和形状有关。由 2.1 测定结果可知,污染土壤磁化率值为 $0.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 3.72 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$,说明研究区污染土壤磁性主要受磁性矿物浓度和组成的影响。

研究区自然土壤 χ_{ir} 和 χ_{id} 呈正相关,随着土壤成壤程度增强, χ_{ir} 和 χ_{id} 增大,与干旱-半干旱区黄土-古土壤的变化特征相同。而污染土壤 χ_{ir} 、 χ_{id} 值较高,且 χ_{ir} 和 χ_{id} 呈极显著负相关,表明超顺磁颗粒(SP)对污染土壤磁性贡献较少^[12],其磁性变化主要来自人为因素^[5,21-22],磁性增强主要来源于铅锌矿厂在选矿冶炼过程中释放出的含铁矿物。由于铅锌矿区尾矿处理厂位于柳林镇田河坝村后山处,Fe 与尾矿污染物质(如 Pb、Zn、Cu 重金属元素)流入永宁河,在极端气候条件下永宁河水灌溉周围耕地,使耕地土壤受到不同程度的污染。污染土壤中磁化率与重金属元素 Pb、Zn、Cu 等变化趋

势基本一致,磁化率高低可反映污染土壤中重金属元素的含量。研究发现,化石燃料燃烧产生的烟尘中大多数金属元素与铁锰氧化物密切相关,重金属元素可通过表面吸附作用和同晶替换作用与磁性矿物共存^[8-9]。

3 结语

甘肃徽县铅锌矿区污染土壤 χ_{ir} 和 χ_{id} 呈极显著负相关,表明成壤形成的 SP 对矿区土壤磁性贡献很少,铅锌矿厂在选矿冶炼过程中释放的含铁矿物导致矿区土壤磁性增强。污染土壤农作物中 Pb、Cd、As 等元素均有不同程度超标,经生物固化法修复后基本符合标准要求。垂向上,污染土壤的磁化率值随深度的增加逐渐降低,表明土壤污染程度随深度增加而降低,污染深度范围为 0 cm ~ 60 cm;空间上,远离矿区方向磁化率值逐渐减小,污染程度减弱。从污染土壤、修复土壤到自然土壤磁化率值依次降低,且污染土壤磁化率与重金属元素 Pb、Zn、Cu 含量纵向变化趋势基本一致。综上,磁学监测可作为判断矿区土壤重金属污染程度、污染范围和污染物来源的一种新手段。

[参考文献]

- [1] 卢升高,白世强. 杭州城区土壤的磁性及磁性矿物学及其环境意义[J]. 地球物理学报,2008,51(3):762-769.
- [2] CHARLESWORTH S M, LEES J A. The use of mineral magnetic measurements in polluted urban lakes and deposited dusts, Coventry, U. K. [J]. Physics and Chemistry of the Earth, 1997, 22(1/2):203-206.
- [3] DESENFANT F, PETROVSKY E, ROCHETTE P. Magnetic signature of industrial pollution of stream sediments and correlation with heavy metals: case study from South France [J]. Water Air and Soil Pollution, 2004, 152:297-312.
- [4] HAY K L, DEARING J A, BABAN S M J, et al. A preliminary attempt to identify atmospherically derived pollution particles in English top soils from magnetism susceptibility measurements [J]. Physics and Chemistry of the Earth, 1997, 22(1/2):207-210.
- [5] HELLER F, STRZYSZCZ Z, MAGIERA T. Magnetic record of industrial pollution in forest soils of Upper Silesia, Poland [J]. Journal of Geophysical Research, 1998, 103 (B8): 17747-17767.
- [6] PETROVSKY E, KAPIČKA A, ZAPLETAL K, et al. Correlation between magnetic parameters and chemical composition of lake sediments from Northern Bohemia—preliminary study [J]. Physics and Chemistry of the Earth, 1998, 23(9/10):1123-1126.

(下转第 70 页)