

锑矿区土壤污染初探与土壤环境质量风险评估

宁增平¹,肖唐付^{1*},周连碧³,贾彦龙^{1,2},杨菲^{1,2},
孙嘉龙^{1,2},何立斌^{1,2},李航⁴,彭景权^{1,2},朱正杰⁴

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039 3. 北京矿冶研究总院, 北京 100044

4. 重庆地质矿产研究院, 重庆 400042)

Sb是一种生物体非必需的、广泛分布的典型毒害重金属元素,是全球性环境污染物之一^[1,2]。随着锑及其化合物的大量采冶及广泛应用,由此引发的锑的环境污染问题(尤其是矿山环境问题)日益凸现,逐渐引起了世人的关注。中国是世界上最大的产锑大国,锑的环境污染问题尤为严重,土壤、水体等锑污染事件屡有报道,但对于环境中锑的污染状况和环境质量风险评估的研究仍很少。

贵州省半坡锑矿(原称沿寨或苗林锑矿,现也称为东峰锑矿)自清代起就开始采冶,已有近百年的开采史。矿区共有矿体11个,以I号矿体规模最大,长1220 m,平均厚4.2 m(最厚逾26 m)。半坡锑矿探明储量为14.82万吨(占全省总量的29%),其中工业储量9.62万吨,其具有储量大、品位高、易采、易选、易冶的特点,为我国的大型锑矿。目前,半坡锑矿厂年产精锑3000 t,三氧化二锑4000~6000 t。半坡锑矿近百年的开采活动产生了大量的矿山固体废弃物(如废矿石、废矿渣、尾矿泥)。它们或就地随意堆积暴露于矿区地表,或存放在简易的尾矿库中。在大气、雨水和生物的共同作用下,Sb随大气、地表径流、地下渗流等向周边土壤、水体等表生环境中释放。本文针对半坡锑矿区土壤中锑及伴生性重金属污染状况进行了初步研究,并评估了矿区土壤环境质量,以期为进一步深入认识锑矿山土壤污染与危害,以及锑的土壤污染防治提供科学依据。

1 材料与分析方法

1.1 样品采集

分别于半坡锑矿区采矿场、尾矿库和冶炼厂周边区域内采集了37个表层土壤样。表层土壤样品采用4分法则,每个样品用不锈钢铲从5 m×5 m的正方形4个顶点和中心点共5处各采集约100 g表层土壤(0~15 cm),一起转入样品袋中混合均匀,作为代表该采样点的混合样品。样品经自然风干后,去除土壤中的碎石及植物根系等,然后用玛瑙研钵研磨至<200目备用。

1.2 分析方法

样品分析过程中所用试剂包括:超纯水(18.2 MΩ·cm MilliPore),硝酸(亚沸蒸馏)、氢氟酸(亚沸蒸馏)。

土壤样品的消解方法如下:①准确称取0.05 g(精确到0.0001 g)样品(<75 μm)于Teflon管内,加入0.8 mL HF和1 mL HNO₃溶液,将Teflon管放置于钢罐中密封;②将钢罐放入恒温箱中加热(140 °C)消解12 h或过夜;③将钢罐从烘箱中取出,冷却至室温,将Teflon管从钢罐中取出,放置于电热板上加热(80~90 °C)蒸至近干;④再加入1 mL HNO₃,蒸干;⑤加入1 mL Rh内标(500 μg/L)、2 mL HNO₃和3 mL超纯水,放入钢罐后密封,再次放入烘箱内加热(140 °C)12 h或过夜;⑥将钢罐从烘箱中取出,冷却至室温,取出Teflon管,将消解液转移至容量瓶,并定容,待测。消解样品用等离子体质谱仪(ICP-MS美国Perkin Elmer公司ELAN DRC-e型)测试。样品中重金属

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(kzcx2-yw-135);国家科技支撑计划项目(2006BAC09B4)

作者简介:宁增平,男,1980年生,博士,助理研究员,主要从事重金属环境地球化学研究。E-mail: zengpingns@126.com

* 通讯作者, E-mail: xiaotangfu@vip.syg.ac.cn

元素的分析测试工作在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属污染状况

研究区内表层土壤 Sb 含量都较高, 达到 51 ~ 7369 mg/kg 且不同区域土壤中, Sb 含量不同, 采矿区 > 冶炼区 > 尾矿库区。其中, 在采矿区土壤中 Sb 含量为 107 ~ 7369 mg/kg (平均值为 1859 mg/kg), 尾矿库区土壤中 Sb 含量为 267 ~ 728 mg/kg (平均值为 432 mg/kg), 冶炼区土壤中 Sb 含量为 51 ~ 5536 mg/kg (平均值 929 mg/kg)。与对照区 (17 mg/kg) 相比, 研究区内土壤中 Sb 的平均含量高出对照区 1 ~ 2 个数量级, 且远高于荷兰土壤中最大允许含量 (3.5 mg/kg^[3]) 和世界卫生组织推荐的土壤中最大许可含量 (35 mg/kg^[4]), 表明长期的矿业活动造成大量 Sb 在土壤表层富集, 使土壤受到严重的 Sb 污染。此外, As, Cr, Ni, Zn, Cd, Tl, Pb 和 Mo 等也在不同程度上富集, 在冶炼区尤为明显。

采矿区土壤样品中 Sb 含量很高, 达到 748 ~ 2666 mg/kg 这主要是由于高 Sb 含量的废石自然风化所致。主矿洞口铁轨两侧的土壤样品中 Sb 含量更是高达 466 ~ 7369 mg/kg 这是因为在运输过程, 矿石掉落, 在矿车碾压、人体的踩踏和风化作用下, 大量的锑矿石在铁轨两侧堆积成土, 造成了土壤中 Sb 的高富集。在采矿区大夹沟河岸冲积土和坡积土中亦有较高的锑含量, 达到 107 ~ 1116 mg/kg。

由于尾矿砂风化、扩散和渗滤水泄露, Sb 在尾矿库周边土壤中也较富集, 达到 267 ~ 728 mg/kg。

冶炼区高 Sb 土壤主要集中在冶炼厂厂区内土壤中, Sb 含量为 181 ~ 5536 mg/kg 而冶炼厂周边土壤在不同程度上受到冶炼活动影响, 空气中大量的 Sb 通过干湿沉降进入表层土壤, 导致土壤中 Sb 含量也较高, 为 58 ~ 233 mg/kg。

2.2 土壤环境质量风险评估

为了评价研究区内的人为活动对研究区内土壤的影响, 本文应用由德国 Müller^[5] 提出的地累积指数法 (the index of geoaccumulation, I_{geo}) 评估

土壤中的重金属污染状况。尽管地累积指数法是基于沉积物污染程度评价提出的, 但也可用于土壤质量评估, 并被许多学者广泛应用^[6-8]。计算公式如下:

$$I_{geo} = \lg \frac{C_n}{1.5 B_n}$$

其中: C_n 为元素 "n" 中测试含量, B_n 为粘质沉积岩 (普通页岩) 中该元素的地球化学背景值; 考虑到岩石成因差异, 1.5 为岩石差异引起背景值波动的修正因子^[9]。 I_{geo} 一般分为 7 个级别 (0 ~ 6)^[10], 具体的地累积指数分级与污染程度之间的相互关系列于表 1 中。

表 1 地累积指数分级方法

分级	地累积指数 I_{geo}	土壤质量
0	< 0	未污染
1	0 ~ 1	轻度污染
2	1 ~ 2	偏中度污染
3	2 ~ 3	中度污染
4	3 ~ 4	偏重污染
5	4 ~ 5	重污染
6	≥ 5	严重污染

本研究中采用修正的地累积指数评估研究区土壤污染程度。修正如下: C_n 为土壤中元素 "n" 的总含量; 由于研究区土壤中微量元素的背景值远高于 Müller^[5] 采用的页岩平均含量。因此, 本研究中将研究区土壤背景值作为污染土壤的参考值 B_n , 这更能反映区域内由人为活动引起的土壤污染程度。同时考虑土壤采样点相对集中, 本研究采用采矿区、尾矿库区和冶炼区土壤中元素的平均含量作为各区内土壤的代表性含量, 并根据地累积指数法计算、评估各区内土壤的总体污染程度。此外, 为了分析土壤中重金属的复合污染状况, 笔者引入了综合地累积指数 I_o , 并定义 I_o 为一个地区所有重金属地累积指数 I_n 的最大值, 并据此对研究区土壤质量进行评估, 评估结果列于表 2 中。

根据地累积指数分析结果发现, 研究区内土壤的综合地累积指数 I_o 均 > 5 表明研究区内土壤受到重金属元素严重污染, 其中 Sb 污染尤为严重, 是主要的污染因子。此外, As, Cr, Ni, Zn, Cd, Tl, Pb, Mo 等在采矿区和冶炼区也显示出不同程度的污染。

表 2 研究区土壤中主要污染元素的地累积指数和分级

采样区	地累积指数 (I_{geo})									I_{dt}	分级
	Sb	As	Cr	Ni	Zn	Cd	Tl	Pb	Mo		
采矿区	7.3	2.1	1.6	2.2	2.3	2.1	2.7	1.6	5.1	7.3	6
尾矿区	5.2	0.6	1.1	0.8	1.3	2.9	-0.3	-0.1	0.7	5.2	6
冶炼区	6.3	2.2	1.9	2.9	4.8	6.2	3.2	2.9	4.0	6.3	6

3 结 论

(1) 研究区土壤中高富集 Sb 土壤中 Sb 含量达到 51 ~ 7369 mg/kg 表现为采矿区 > 冶炼区 > 尾矿区。

(2) 通过修正的地累积指数法评估研究区土壤污染状况发现, 研究区土壤受到严重污染, 综合地累积指数 I_{geo} 均 > 5, 主要贡献因子为 Sb 此外, As, Cr, Ni, Zn, Cd, Tl, Pb, Mo 等也在不同程度产生污染。

参 考 文 献:

- [1] Shouk W, Krachler M, Chen B, Antonov G. Global environmental contaminant. Journal of Environmental Monitoring. 2005, 7: 1135-1136.
- [2] Shouk W, Chen B, Krachler M. Lithogenic, oceanic and anthropogenic sources of atmospheric Sb to a maritime blanket bog, Myramar Faroe Islands. Journal of Environmental Monitoring. 2005, 7: 1148-1154.
- [3] Crommenijn T, Sijn D, de Buijn J, van den Hoop M, van Leeuwen K, van de Plassche E. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands taking into account background concentrations. Journal of Environmental Management. 2000, 60(2): 121-143.
- [4] Chang A C, Pan G X, Page A L, Asano T. Developing Human Health-related Chemical Guidelines for Reclaimed Water and Sewage Sludge Applications in Agriculture. World Health Organization. 2002, 94.
- [5] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. Geopuma. 1969, 2(3): 108-118.
- [6] Loska K, Wiczkula D, Korus J. Metal contamination of farming soils affected by industry. Environment International. 2004, 30(2): 159-165.
- [7] Akoto O, Ephraim JH, Darko G. Heavy metals pollution in surface soils in the vicinity of abundant railway servicing workshop in Kumasi Ghana. International Journal of Environmental Research. 2008, 2(4): 359-364.
- [8] Odewande A, Abinola A. Contamination indices and heavy metal concentrations in urban soil of Ibadan metropolis, southwestern Nigeria. Environmental Geochemistry and Health. 2008, 30(3): 243-254.
- [9] Taylor SR. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1964, 28(8): 1273-1285.
- [10] Müller G. Die Schwermetallbelastung Der Sedimenten des Neckars und Seiner Nebenflüsse. Chemiker Zeitung. 1981, 6: 157-164.