

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.12.2015070201

陈明, 杨涛, 徐慧, 等. 赣南某钨矿区土壤中 Cd、Pb 的形态特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2257-2262

CHEN Ming, YANG Tao, XU Hui, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals Cd and Pb in soils around a tungsten mine of Gannan[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2257-2262

赣南某钨矿区土壤中 Cd、Pb 的形态特征及生态风险评价*

陈 明** 杨 涛 徐 慧 蔡忠萍 赵 玲

(江西理工大学, 江西省矿冶环境污染控制重点实验室, 赣州, 341000)

摘 要 以赣南某钨矿区稻田及菜田土壤为研究对象, 采用 Dold 七步提取法分析了土壤中 Cd、Pb 的分布特征, 运用富集系数法及次生相与原生相比值法综合评价了钨矿区土壤中 Cd、Pb 的生态风险. 形态分析表明, Cd、Pb 主要以原生硫化物态为主, 其次为残渣态; Cd、Pb 的生物可利用态分配系数较低, 为 1.18%—6.48%, 生物潜在可利用态分配系数较高, 为 56.70%—87.43%, Pb 的生物活性略高于 Cd. 风险评价表明, 从重金属总量富集角度评价, 土壤中 Cd 为重度污染到极度污染, Pb 为中度污染到严重污染, 平均污染程度为 Cd>>Pb; 从形态角度评价, Cd、Pb 均为轻度污染到重度污染, Cd、Pb 各采样点的次生相与原生相分布比值(*P*%)空间差异性明显, Pb 的各采样点 *P*% 空间差异性更为显著, 平均污染程度为 Cd<Pb.

关键词 钨矿区, 土壤, 铅, 镉, 形态分析, 生态风险, 赣南.

Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals Cd and Pb in soils around a tungsten mine of Gannan

CHEN Ming** YANG Tao XU Hui CAI Zhongping ZHAO Ling

(Jiangxi Key Laboratory of Mining and Metallurgy Environmental Pollution Control, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, 341000, China)

Abstract: Rice field soil samples and vegetable field soil samples were collected from a tungsten mine area in Gannan. The distribution characteristics of Cd and Pb in the soils were analyzed by Dold seven step extraction, and the ecological risks of Cd and Pb in the soils were evaluated by the enrichment factors and the ratio of secondary phase and primary phase. The sequential extraction results show that Cd and Pb were mainly composed of primary sulfide, followed by residual fractions. The bio-available distribution coefficients of Pb and Cd are low, with 1.18%—6.48%, and the potential bio-available distribution coefficients are high, with 56.70%—87.43%. The biological activity of Pb is slightly higher than that of Cd. The risk assessment based on enrichment factors of the total amount of heavy metals shows that Cd is polluted from heavy to extreme, Pb is polluted from moderately to heavy, and the average pollution level is Cd>>Pb. From the fraction, Cd and Pb are polluted from slightly to heavy, there are significant differences in the *P*% (ratio of secondary phase and primary phase) of each sampling point of Cd and Pb, and the difference in the *P*% of Pb is more significant, the average pollution level is Cd<Pb.

Keywords: tungsten mine area, soils, lead, cadmium, fraction analysis, ecological risk, Gannan.

赣南素有“世界钨都”之称, 辖区 18 个县(市)均有钨矿分布, 共计有钨矿床 400 多处. 赣南钨矿多与

2015 年 7 月 2 日收稿.

* 国家“十二五”科技支撑计划课题(2012BAC11B07); 江西省对外科技合作计划项目(20133BDH80027); 江西省研究生创新专项资金资助.

** 通讯联系人, Tel: 13979708320; E-mail: 261984014@qq.com

金属硫化矿伴生,在选矿过程中产生的尾矿作为固体废弃物露天堆存,由于雨水淋滤作用与地下水径流作用以及土壤吸附作用,尾矿中重金属元素得以释放、迁移,对附近土壤等表生环境产生严重的污染^[1-2],重金属在土壤中存在生物累积效应,且可以通过水、植物等介质最终影响人类健康,重金属污染已成为国际上严峻的环境问题之一^[3-6].重金属的生物毒性和环境影响与其总量有关,同时也与其赋存形态密切相关,其存在形态是影响其迁移性和生物有效性的主要因素^[7].

对矿区周边土壤重金属污染的研究主要集中在铅锌矿及铜矿等^[8-12],对钨矿周边土壤重金属污染特征的研究较少,且研究主要集中在重金属总量所引起的环境风险方面,缺少对重金属赋存形态特征及其污染状况的研究^[13-14].

目前,评价土壤重金属污染的方法主要有指数法和基于重金属形态分析、有效态含量和总量、人体健康风险以及GIS和地统计学的评价方法,不同的评价方法各有侧重点与优缺点,为了准确评价土壤中重金属污染状况,在实际应用中,一般会将几种评价方法结合使用,本文采用指数法中的富集系数法及基于形态分析的次生相与原生相比值法对土壤中的重金属污染程度进行评价.富集系数法是建立在对待测元素与参比元素的浓度进行标准化基础之上的,参比元素具有不易变异的特性,参比元素的引入能够更准确地判断人为污染状况.次生相与原生相比值法考虑了在重金属的生物地球化学循环中,不同的存在形态会产生不同的生态风险和生物毒性,侧重于评价重金属污染物释放的可能性^[15].

本文对钨尾矿库周边土壤中重金属Cd、Pb总量及形态分布进行分析,并对其潜在生态风险进行评价.研究结果有助于了解钨尾矿区及其周围区域土壤重金属污染程度、范围,可为赣南钨尾矿区周边土壤重金属污染防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

以某尾矿库作为起点,采用“S”形布点采集周边的土壤,采样点分布如图1所示.C-1—C-5为菜田土,D-1—D-5为稻田土.尾矿和土壤样品均取自于深度为0—20 cm处的表层,每个土壤样取2 kg,多点混合.受尾矿库周边地形的限制,未严格按照等距离采样,采样点与尾矿库的距离如表1所示.样品在自然条件下风干,去掉杂物,经研磨过筛、充分混合后,装入塑料袋中密封保存备用.

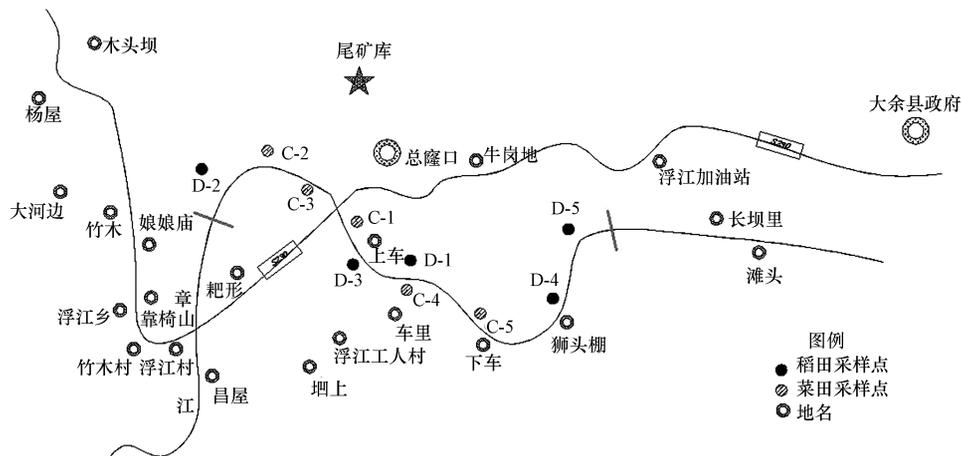


图1 采样点分布图

Fig.1 Location of sampling sites

表1 采样点与尾矿库的距离

Table 1 Distance between sample points and tailings reservoir

采样点	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
与尾矿的距离/m	1351	2161	2174	2431	2524	1330	1902	1922	2053	2170

1.2 样品测定

重金属总量测定采用 HF-HClO₄-HNO₃ 混酸消解法, Cd、Pb 赋存形态分析采用 Dold 七步提取法, 具体步骤见参考文献[16]. 所用试剂为优级纯, 实验用水为超纯水. 所用器皿均用超声波清洗器洗涤后用稀 HNO₃ 浸泡 48 h, 再用去离子水反复润洗, 最后烘干后使用. 采用美国 ELANDRC-e 型高分辨电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对 Cd、Pb 含量进行测定.

1.3 评价方法

1.3.1 富集系数法

富集因子(EF)是评价人类活动对土壤及沉积物中重金属富集程度影响的重要参数, 它选择表生过程中地球化学性质稳定的元素作为参比元素, 来判断金属元素的富集程度, 以揭示人为污染状况, 参比元素一般选择在迁移过程中性质比较稳定的元素 Al、Li、Fe、Sc、Ni 等^[13,17]. 其计算方法如式(1).

$$EF = \frac{C_n / C_{ref}}{B_n / B_{ref}} \quad (1)$$

式中, C_n , C_{ref} 分别为所测环境中重金属浓度及参比元素浓度; B_n , B_{ref} 分别为背景环境中重金属浓度及参比元素浓度. 富集因子值越大, 表示该重金属在土壤中的富集程度越高, 污染等级如下: $EF < 1$ 为无富集, $1 < EF < 3$ 为轻微富集, $3 < EF < 5$ 为中度富集, $5 < EF < 10$ 为较严重富集, $10 < EF < 25$ 为严重富集, $25 < EF < 50$ 为重度富集, $EF > 50$ 为极度富集.

1.3.2 次生相与原生相比值法

根据沉积物地质学, 将残渣态金属称为原生地球化学相, 其存在于原生的矿物晶格中几乎不发生迁移. 可交换态、碳酸结合态、水合铁锰氧化物态和有机金属态称为次生地球化学相, 其在一定外界环境影响下, 可发生转化^[18-19]. 重金属在次生相和原生相中的分配比例可在一定程度上反映重金属的潜在生态危害程度, 次生相所占比例越大, 对环境的潜在生态危害就越大. 次生相与原生相比值 $P\%$ 按式(2)计算.

$$P\% = \frac{M_{sec}}{M_{prim}} \times 100 \quad (2)$$

式中, M_{sec} 为次生相中的重金属含量; M_{prim} 为原生相中的重金属含量, $P\% < 100$ 为无污染, $100 < P\% < 200$ 为轻度污染, $200 < P\% < 300$ 为中度污染, $P\% > 300$ 为重度污染.

2 结果与讨论

2.1 土壤 Cd、Pb 含量分布

土壤中 Cd、Pb 含量分布如图 2 所示.

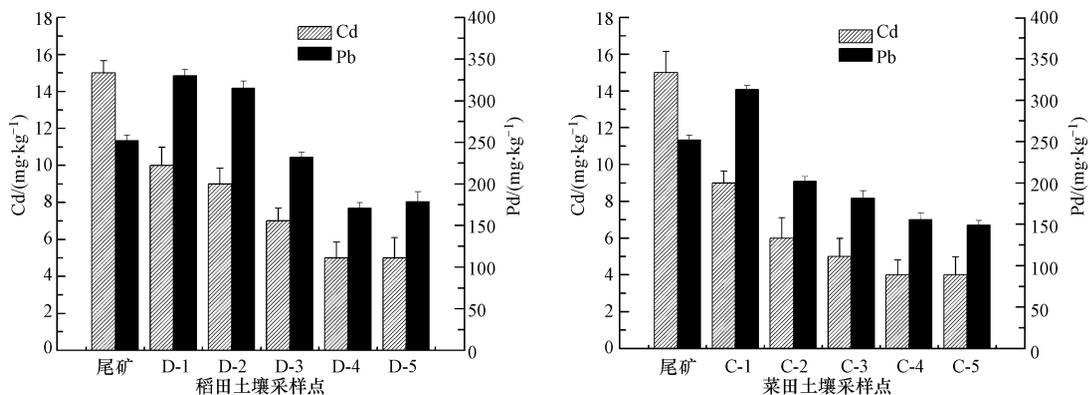


图 2 土壤中 Cd、Pb 含量分布

Fig.2 Distribution of Pb and Cd contents in soils

由图 2 可知, 稻田土壤中 Cd、Pb 的含量均随着距尾矿库距离的增大而减小; 在采样点 D-1 处, Cd、Pb 的含量分别为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 及 $330 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别为《土壤环境质量标准》(GB15618—1995) 二级标

准^[20]规定限值的 33.33 倍及 1.32 倍;在采样点 D-3, Cd 的含量为 $7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Pb 的含量为 $232 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在采样点 D-4 处, Cd 的含量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远超过了国家二级标准, Pb 的含量为 $171 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 低于国家二级标准. 菜田土壤中 Cd、Pb 的含量均随着距尾矿库距离的增大而减小;在采样点 C-1 处, Cd、Pb 的含量分别为 $9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 及 $313 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别为《土壤环境质量标准》(GB15618—1995) 二级标准规定限值的 30 倍及 1.25 倍;在采样点 C-2 处, Cd 的含量为 $6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远超过了国家二级标准, Pb 的含量为 $202 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 低于国家二级标准.

对比重金属 Cd、Pb 在稻田和菜田土壤中的含量可知, 在各取样点, Cd 的含量均超过了国家二级标准, Pb 的含量在稻田土壤中离尾矿库大于或等于 2174 m 处、在菜田土壤中离尾矿库大于或等于 1902 m 处均低于国家二级标准;重金属 Cd、Pb 在菜田土壤中的含量均略低于在稻田土壤中的含量, 这可能与耕作方式及重金属 Cd、Pb 向作物中积累和转移的能力有关;在各采样点, 土壤中 Cd 的含量均低于尾矿中 Cd 的含量, 在采样点 C-1、D-1、D-2 土壤中 Pb 的含量高于尾矿中 Pb 的含量, 这可能是因为土壤中施放了大量化肥, 化肥导致土壤中重金属显著积累, 而 Pb 易于在土壤中累积. 因此, 周围尾矿及过量使用化肥、杀虫剂等是造成稻田与菜田土壤中 Cd、Pb 超标的主要原因.

2.2 土壤中 Cd、Pb 的赋存形态与生物有效性分析

(1) Cd、Pb 的赋存形态分布

土壤中 Cd、Pb 各形态分布如图 3 所示. 由图 3 可知, 稻田土壤中 Cd 各形态分配系数(即各形态重金属质量分数占总量的比例)由大到小顺序为: 原生硫化物态>残渣态>铁氧化态>有机态结合态>羟基氧化态>可交换态>水溶态, 菜田土壤中 Cd 各形态含量由大到小顺序为: 原生硫化物态>残渣态>有机结合态>铁氧化态>羟基氧化态>可交换态>水溶态; 稻田土壤和菜田土壤中 Cd 均为原生硫化物态所占比例最高, 平均分配系数分别 32.44% 和 47.61%, 其次为残渣态, 平均分配系数分别为 27.88% 和 31.57%, 可交换态分配系数很小, 平均值为 1.42% 和 2.16%, 水溶态分配系数最小, 平均值低于 1%. 稻田土壤和菜田土壤中 Pb 各形态分配系数由大到小顺序均为: 原生硫化物态>残渣态>有机态结合态>铁氧化态>羟基氧化态>可交换态>水溶态; 稻田土壤和菜田土壤中 Pb 均为原生硫化物态所占比例最高, 分配系数分别 53.3% 和 56.02%, 其次为残渣态, 分配系数分别为 18.65% 和 18.85%, 可交换态分配系数比例很小, 分别为 2.27% 和 2.34%, 水溶态分配系数最小, 分别为 1.69% 和 1.32%.

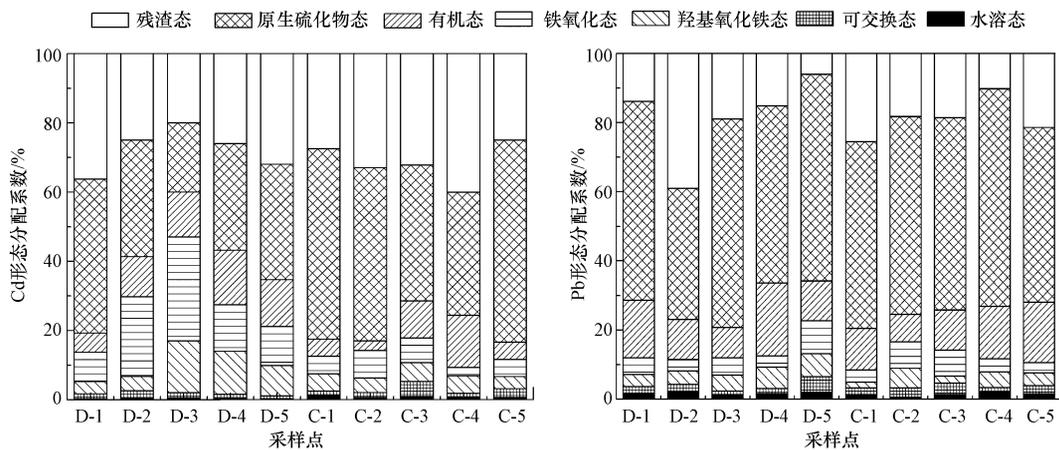


图 3 土壤中 Cd、Pb 形态分布

Fig.3 Distribution of Pb and Cd fractions in soils

(2) Cd、Pb 的生物有效性分析

重金属因在土壤中的赋存形态不同而表现出不同的毒性和环境行为. 水溶态、可交换态与土壤结合较弱, 易于被环境中的生物直接吸收, 属于生物可利用态; 铁氧化态、羟基氧化态在还原条件下较易释放, 原生硫化物态及有机结合态, 在强氧化条件下可以分解释放, 因此四者为生物潜在可利用态^[21]; 残渣态重金属元素稳定, 其迁移性和生物可利用性很低.

采样点土壤中 Cd、Pb 的生物可利用态很低, 空间波动不大, 在稻田土壤中, Cd、Pb 的生物可利用态

分配系数分别为 1.18%—2.60%、2.37%—6.48%,在菜田土壤中,Cd、Pb 的生物可利用态分配系数分别为 1.88%—5.32%、3.26%—4.61%。采样点土壤中 Cd、Pb 具有较高的生物潜在可利用性,在稻田土壤中,Cd、Pb 的生物潜在可利用态分配系数分别为 61.94%—78.00%、56.70%—87.43%,在菜田土壤中,Cd、Pb 的生物潜在可利用态分配系数分别为 57.98%—71.81%、71.21%—86.40%;Pb 的生物可利用态及生物潜在可利用态分配系数略高于 Cd。

2.3 土壤中 Cd、Pb 生态环境风险评估

2.3.1 富集系数法

为了进一步表征土壤中 Cd、Pb 的富集特征,通过富集因子对土壤中 Cd、Pb 的富集程度进行定量描述。选择江西省土壤环境背景值为标准^[22],Cd 和 Pb 的土壤背景值分别为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $32.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。选择以 Ni 作为参比元素,其土壤背景值是 $19.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,范围为 6.80—36.70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,标准差为 0.00。

利用式(1)计算土壤中 Cd 和 Pb 富集系数,如图 4 所示,矿区周边表层稻田土壤及菜田土壤中 Cd 和 Pb 的富集因子随距尾矿库水平距离的增大而减少;在稻田土壤中,D-1、D-2、D-3 采样点 Cd 为极度富集,Pb 为较严重富集,在 D-4、D-5 采样点 Cd 为重度富集,Pb 为中度富集;在菜田土壤中,C-1 采样点 Cd 为极度富集,Pb 为较严重富集,其余采样点 Cd 为重度富集,Pb 为中度富集;Cd 的富集因子为 30—60,Pb 的富集因子为 3—7,平均富集程度为: Cd >> Pb。

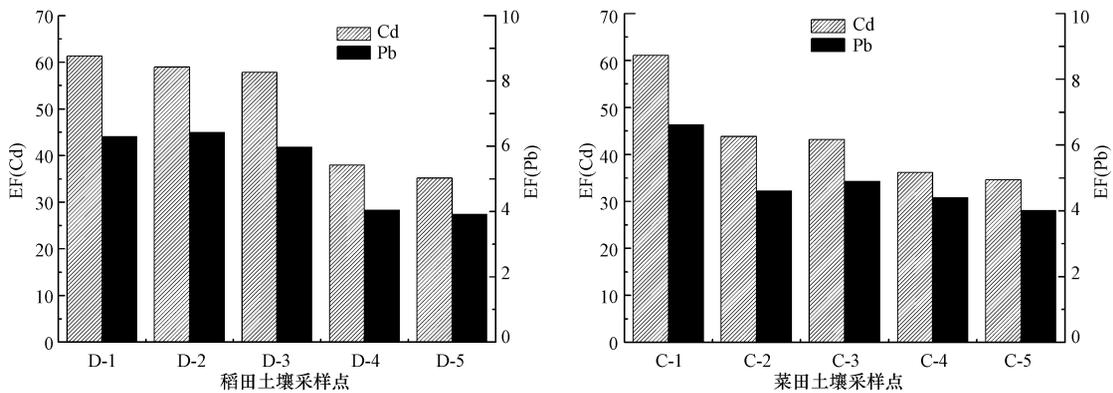


图 4 土壤中 Cd、Pb 富集因子

Fig.4 EF of Cd and Pb in soils

2.3.2 次生相与原生相比值法

沉积物中重金属总量的高低并不能完全反映其迁移能力与污染风险,次生相与原生相比值法考虑了重金属不同的存在形态会产生不同的生态风险和生物毒性,本研究以次生相与原生相比值法作为评价 Cd、Pb 污染的重要补充,评价结果如图 5 所示。

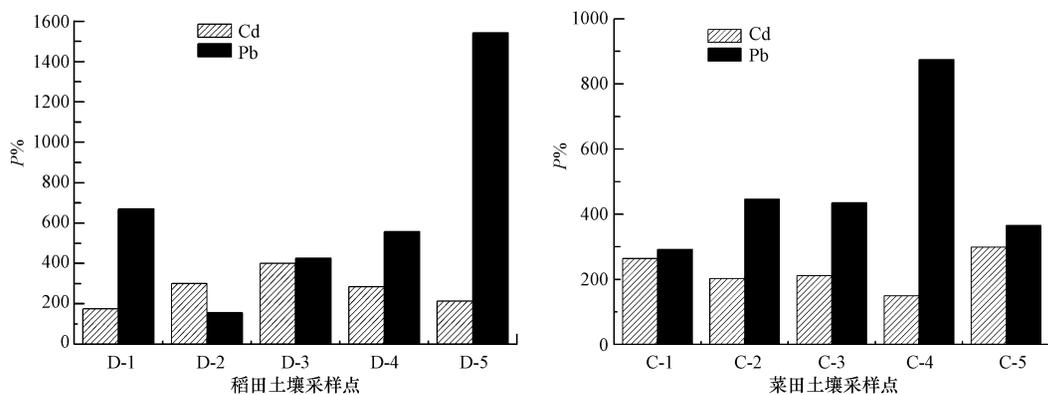


图 5 土壤中 Cd、Pb 的次生相与原生相比值

Fig.5 Ratio of secondary phase and primary phase of Cd and Pb in soils

由图5可知,Cd、Pb各采样点的次生相与原生相比值($P\%$)空间差异性明显,Pb的各采样点 $P\%$ 空间差异性更为显著,在D-5采样点 $P\%$ 达1542%;除了D-2采样点,Pb的 $P\%$ 均高于Cd,Pb在8个采样点有重度污染,在1个采样点有中度污染,在1个采样点有轻度污染,Cd在2个采样点有重度污染,在6个采样点有中度污染,在2个采样点有轻度污染,可见从重金属的迁移释放角度考虑,Pb的污染程度高于Cd.

重金属在土壤中的迁移主要受土壤含水率、pH、Eh、有机质、阳离子交换量等因素影响.赣南钨矿区稻田土壤pH为4.80—6.02,含水率均值为26.01%,菜田土壤pH值为5.10—5.92,含水率均值为14.38%,属于典型酸性土壤,Cd、Pb的迁移性会受到不同程度影响,具体影响规律有待进一步的研究.

2.3.3 评价结果差异分析

对比富集系数法和次生相与原生相比值法的评价结果,发现富集系数法评价的平均污染程度为Cd >> Pb,次生相与原生相比值法的平均污染程度为Cd < Pb.两种评价方法得到的评价结果差异较大,主要是因为前种评价法考虑的是重金属的富集程度,反映的是重金属总浓度对污染风险的影响,而未考虑重金属不同赋存形态对生物可利用率的影响;后一种评价法主要考虑的是重金属的迁移释放活性,而与重金属的总浓度无关.两种评价结果可互为补充,使评价结果更加客观、全面.

3 结论

(1)研究区域土壤中,Cd的含量均超过了《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)二级标准.在稻田土壤中离尾矿库小于2174 m处、在菜田土壤中离尾矿库小1902 m处,Pb的含量超过了国家二级标准.

(2)研究区域土壤中,Cd、Pb生物可利用态所占比例较低,为1.18%—6.48%;生物潜在可利用态所占比例较高,为56.70%—87.43%,其中又以原生硫化物态为主;总体上看,Pb的生物活性略高于Cd.

(3)富集系数法评价结果表明,研究区域土壤中,Cd为重度污染—极度污染,Pb为中度污染—严重污染.次生相与原生相比值法评价结果表明,Cd、Pb均为轻度—重度污染.

参 考 文 献

- [1] Comcas A, Arda C, Cristini A, et al. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site[J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 244-253
- [2] 周科平,林允,胡建华,等. 大脚岭铅锌尾矿库重金属迁移规律与污染评价[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2015, 46(5): 1953-1958
- [3] Olawoyin R, Oyewole S A, Grayson R L. Potential risk effect from elevated levels of soil heavy metals on human health in the Niger delta [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 85: 120-130
- [4] 高彦鑫,冯金国,唐磊,等. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价[J]. *环境科学*, 2012, 33(5): 1707-1717
- [5] 孙清斌,尹春芹,邓金峰,等. 大冶矿区土壤-蔬菜重金属污染特征及健康风险评价[J]. *环境化学*, 2013, 32(4): 671-677
- [6] 魏本杰,文新宇,朱生翠,等. 湘江流域某冶炼厂周边土壤重金属含量检测及污染评价[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(12): 5180-5187
- [7] 李永华. 凤凰铅锌矿区土壤铅的化学形态及污染特征[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(7): 1337-1342
- [8] 周航,曾敏,刘俊,等. 湖南4个典型工矿区大豆种植土壤Pb、Cd、Zn污染调查与评价[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(3): 476-481
- [9] 孙锐,舒帆,郝伟,等. 典型Pb/Zn矿区土壤重金属污染特征与Pb同位素源分析[J]. *环境科学*, 2011, 32(4): 1146-1153
- [10] 陆泗进,王业耀,何立环,等. 会泽某铅锌矿周边农田土壤重金属生态风险评价[J]. *生态环境学报*, 2014, 23(11): 1832-1838
- [11] 何书海,林彰文,杨安富,等. 海南昌江石碌钴铜尾矿库重金属污染环境现状调查[J]. *环境监测管理与技术*, 2012, 24(3): 41-45
- [12] 徐友宁,张江华,柯海玲,等. 某金矿区农田土壤重金属污染的人体健康风险[J]. *地质通报*, 2014, 33(8): 1239-1252
- [13] 王斐,黄益宗,王小玲,等. 江西钨矿周边土壤重金属生态风险评价:不同评价方法的比较[J]. *环境化学*, 2015, 34(2): 225-233
- [14] 林文杰. 莲花山钨矿区土壤重金属污染与理化特征[J]. *土壤通报*, 2014, 45(1): 232-236
- [15] 郭笑笑,刘从强,朱兆洲,等. 土壤重金属污染评价方法[J]. *生态学杂志*, 2011, 30(5): 889-896
- [16] Bernhard Dold. Speciation of the most soluble phase in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, 80(1): 55-68
- [17] 赵庆令,李清彩,谢江坤,等. 应用富集系数法和地累积指数法研究济宁南部区域土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(1): 129-137
- [18] 徐亚岩,宋金明,李学刚,等. 渤海湾表层沉积物各形态重金属的分布特征与生态风险评价[J]. *环境科学*, 2012, 33(3): 732-740
- [19] 赵胜男,李畅游,史小红. 乌梁素海沉积物重金属生物活性及环境污染评估[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(3): 481-489
- [20] GB 15618-1995. 土壤环境质量标准[S].
- [21] 李如忠,徐晶晶,姜艳敏,等. 铜陵市惠溪河滨岸带土壤重金属形态分布及风险评估[J]. *环境科学研究*, 2013, 26(1): 88-96
- [22] 何纪力,徐光炎,朱惠民,等. 江西省土壤环境背景值研究[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2006. 34-35