

铅锌矿山开发导致的重金属在环境介质中的积累

杨元根, 刘丛强, 张国平, 吴攀, 朱维晃

中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002

摘要:以连续提取法和相关性分析研究了土法冶炼锌、铅锌和矿山开采导致的重金属在废渣及环境介质土壤、溪流沉积物中的积累,并分析了其环境危害性。结果显示,贵州赫章土法炼锌导致的重金属 Pb、Zn、Cd 在环境介质中的积累相当高。水城杉树林铅锌矿山开采引起的重金属积累则相对较低,但也明显高于背景值;土壤和沉积物中的铁矿物对重金属有强烈的固定作用。除残渣态外,Pb、Zn 在土壤、炼锌废渣中主要呈铁锰氧化物结合态,沉积物中则为碳酸盐结合态。可交换态 Pb、Zn 含量变异较大,但在炼锌废渣、土壤中含量明显高于河流沉积物,暗示铅锌矿开发对土壤环境的潜在危害更大。

关键词:铅锌开发;重金属;化学形态;相关性

中图分类号:X142 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2003)04-0305-05

许多学者对矿山废弃物在表生过程中有害物质的释放,尤其是酸性废水(AMD)^[1~3]及其危害性进行过深入的研究^[4~6]。金属冶炼厂的环境问题也是近年来研究的热点。与矿山尾砂不同的是,金属冶炼不仅产生废渣,而且烟尘与废水的危害性更直接,更迅猛。A. N. Kachur 等^[7]调查发现,大型炼铅厂对土壤、食物链和人体健康有严重的危害。G. H. Parker^[8]、S. Sobanska^[9]与 J. E. Snok^[10]等都报道过矿冶活动引起的重金属污染问题。

黔西北铅锌矿带水城—赫章矿带是贵州铅锌的主要产地,大地构造属扬子准地台,黔北台隆六盘水断陷^[11]。该矿带从震旦系至三叠系均有铅锌矿产出。矿体以透镜状、似层状充填在以碳酸盐为主的岩石中,局部产于碎屑岩中。矿石成分较简单,一般以闪锌矿为主,方铅矿次之,偶见菱铁矿与黄铜矿。近地表普遍有铅锌的氧化矿物,并常形成氧化矿体。丰富的矿产资源造就了赫章县曾经辉煌的土法炼锌。据记载,土法炼锌已有 300 多年的历史。至 2000 年前夕,曾有 1000 多个土法炼锌“马槽炉”的规模。炼锌中产生的黑色烟尘不仅使周围山坡寸草不生,炼锌废渣散落在山坡、河道旁,导致旱作地荒耕,造成了严重的生态环境恶果。与一般矿山废弃物不同的是,土法炼锌中的废渣包含了煤渣和矿渣,

经过高温熔融,重金属元素活化,从矿物晶格中释放出来;另外,冶炼过程产生的大量烟尘,通常含有 Pb、Zn、Cd 等重金属元素,由于风势相助而扩大影响,产生生态环境问题,如重金属的释放途径及控制机制,污染物对水系、植物和土壤甚至通过食物链对人类的危害等问题都有待深入研究。本文试图对比赫章县的土法炼锌和水城的采矿,探讨铅锌矿业中的重金属在土壤、水系及其沉积物中的积累程度及其环境威胁。

1 材料与方 法

本次研究采集了在赫章县新关寨、蒿子冲、榨子厂和何家冲土法炼锌点附近土壤和溪流沉积物样品,以及水城杉树林铅锌矿区土壤和河流沉积物样品。土壤和沉积物样先后过 6 mm 与 2 mm 筛,剔除所有异物。在 30℃ 风干,用玛瑙研钵磨至 100 目以下,在 107℃ 烘干,用于重金属总量、土壤及沉积物中 Al₂O₃、Fe₂O₃、SiO₂ 的含量测定。土壤及沉积物重金属的形态分析用连续提取法^[12-13],区分为可交换态、碳酸盐结合态(简称碳酸盐态)、铁锰氧化物结合态(简称铁锰态)、有机质(硫化物)结合态(简称有机态)和残渣态。提取液中 Pb、Zn、Cd 的含量用 ICP-MS 测定,整个实验过程用美国国家环保局标

收稿日期:2003-05-19 收到,08-17 改回

基金项目:中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-105)资助

第一作者简介:杨元根(1965—),男,研究员,博士,环境地球化学专业。

准沉积物样品 Mag# 1 作为质量控制参考物质。

2 结果与讨论

2.1 重金属含量分布

表 1 列出了黔西北不同矿区土壤和河流沉积物中 Pb、Zn、Cd 的分布统计。与土壤背景值相比,可

以明显看出,研究区所有样品都高于国家对土壤中重金属的最高限量,超过限量值的 10 倍甚至 100 倍,表明这种积累已经达到严重污染的程度。不同的土法炼锌点重金属的含量明显不同,榨子厂样品中重金属明显高于何家冲、新关寨和蒿子冲。这可能与接受重金属的方式和土法炼锌的时间长短有关。

表 1 土壤和沉积物中重金属含量分析结果

Table 1 Heavy metal contents in soils and sediments

项目	采样地点	测定对象	Pb/mg · kg ⁻¹	Zn/mg · kg ⁻¹	Cd/mg · kg ⁻¹		
土法炼锌	榨子厂	土壤(n=12)	(1)	16615	19256	71	
			(2)	11535	14609	38	
		沉积物(n=11)	(1)	11450	20768	67	
			(2)	7097	11404	26	
	新关寨	土壤(n=30)	(1)	129.72	516.56	7.48	
			(2)	89.63	188.48	4.47	
		蒿子冲	土壤(n=11)	(1)	125.45	469.55	16.09
				(2)	49.52	100.26	3.88
	沉积物(n=6)	(1)	589.67	1641.67	38.17		
		(2)	177.54	251.19	10.52		
	何家冲	土壤(n=10)	(1)	1835.50	4509.10	29.90	
			(2)	1725.48	4078.09	8.82	
矿石开采	杉树林	土壤(n=18)	(1)	704.72	1507.44	22.06	
			(2)	289.04	843.73	4.54	
		沉积物(n=7)	(1)	7988.57	15274.29		
			(2)	5520.61	8613.78		
对比	国内对土壤中重金属的最低限值 ^[14]		250	200	0.30		
	中国土壤背景值 ^[15]		35	100	0.20		
	贵州土壤背景值 ^[15]		29.3	82.4	0.10		

注:(1)为均值,(2)为标准偏差;n为样品数

在新关寨和蒿子冲,土壤和沉积物主要以土法炼锌烟尘沉降的方式接受重金属;而在榨子厂和何家冲,土壤和沉积物中重金属不仅来源于土法炼锌的烟尘沉降,还有土法炼锌废渣的释放。同时,后两地土法炼锌的年代远久于新关寨和蒿子冲,因此,其重金属含量远高于新关寨和蒿子冲。

赫章县土法炼锌的废渣中也残留着高含量的重金属(表 2)。样品中重金属 Pb、Zn、Cd 最高分别达 31 630.60, 57 178.20 和 311.50 mg/kg。这种废渣的长期堆积,在自然条件下的释放,对周围的环境介质有严重的威胁。

与赫章县不同的是,水城杉树林矿主要开采与分选铅锌矿石,因此环境介质接受重金属的方式主要为浮选厂废水的排放和废石,导致河流沉积物和土壤中重金属的积累。相对而言,河流沉积物接受重金属更为直接,水体中悬浮物的共沉淀作用和沉积物中铁的氢氧化物的强烈吸附作用,使沉积物中有明显高的重金属积累。这种现象在其他土法炼锌点也有明显表现(表 1);向下游方向重金属的含量明显降低,这也反映了水体中悬浮物的共沉淀作用。

表 2 土法炼锌废渣堆中重金属含量分析结果

Table 2 Heavy metal contents in zinc smelting slags

样品 n=26	Pb/mg · kg ⁻¹	Zn/mg · kg ⁻¹	Cd/mg · kg ⁻¹
均值	10 436.36	19 651.17	76.71
最小值	1879.30	3066.30	9.80
最大值	31 630.60	57 178.20	311.50
标准偏差	6230.92	12 158.30	84.10

2.2 相关性分析

相关分析证明了化学成分对重金属积累的控制作用(图 1、2)。

由图 1 可见,土壤中重金属总和与 Fe₂O₃ 有极显著的正相关性,与 Al₂O₃ 的相关性为 -0.4119, t 检验表明它们的相关性都达到了 1% 的置信度。沉积物中重金属与 Fe₂O₃ 的正相关性也极显著, t 检验也为 1% 的置信度;与 Al₂O₃ 的相关性却不复存在。这可能与土壤中铝酸盐能水解产生部分 H⁺, 从而抵消土壤介质对 Pb、Zn 的固定作用。

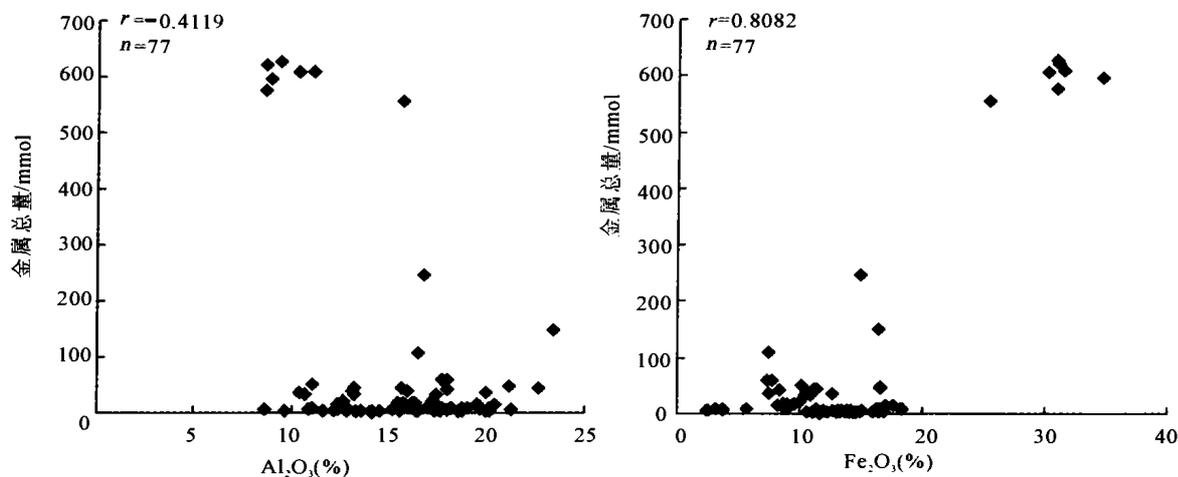


图1 土壤样品中重金属与土壤化学成分的相关性

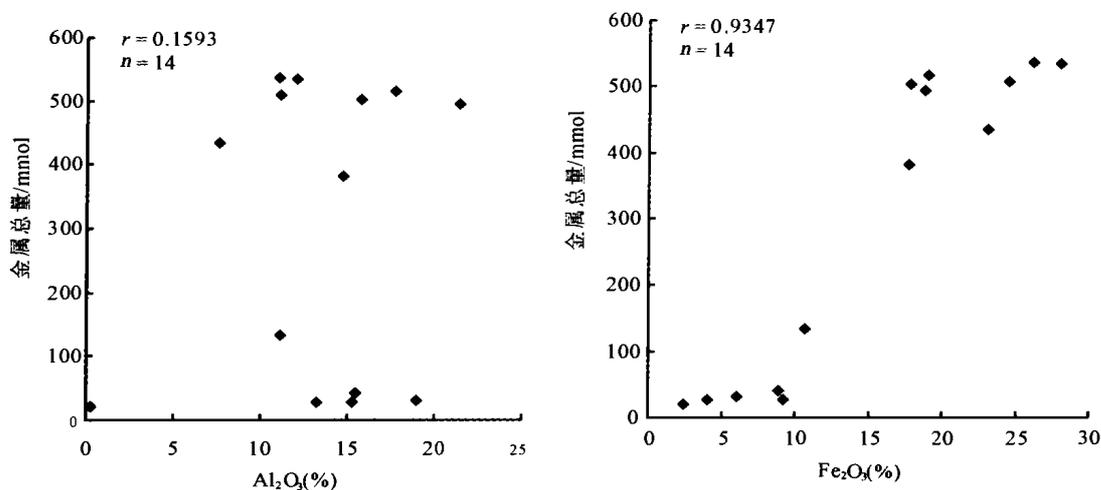
Fig. 1 Relations between heavy metal contents and Fe_2O_3 , Al_2O_3 contents in soils

图2 沉积物中重金属与其化学成分的相关性

Fig. 2 Relations between heavy metal contents and Fe_2O_3 , Al_2O_3 contents in sediments

河流沉积物中的矿物成分和水介质条件(如 pH 值)对重金属的滞留有很大的影响。B. G. Lottermoser 等^[16]指出了河流中可溶金属和非金属的吸附与共沉淀作用的重要性。P. A. Domenico 和 F. W. Schwartz^[17]探讨过 pH 值影响沉积物中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附重金属比例的变化。参照这个结果,在研究区河流水的 pH 值条件下(榨子厂溪流水 pH 值为 7.44~8.14,杉树林河流水为 7.18~12.87^[18]),河流沉积物中三价铁的氢氧化物对 Pb 的吸附率可达 100%,对 Zn 的最大吸附率也达 70%左右;也说明研究区河流沉积物对重金属有很强的滞留作用。

2.3 重金属化学形态分析

为了进一步认识重金属在土壤、沉积物和炼锌废渣中积累的潜在威胁,用连续提取法对重金属

Pb、Zn 进行了形态分析(图 3、4)。结果表明,沉积物中 Pb 主要以碳酸盐态为主,平均 35%左右;而 Zn 则主要以铁锰氧化物态为主,平均 37%左右。Pb、Zn 的残渣态也占重要地位,平均值分别为 33%和 30%左右。可交换态所占的比例很低,通常小于 1%,其 Pb、Zn 的实际含量最高,分别为 98.91 和 72.67 mg/kg。土壤中 Pb、Zn 的形态与河流沉积物有所不同,Pb 以铁锰氧化物态为主,平均 37%左右,其次为残渣态(30%左右);而 Zn 则以残渣态为主(50%左右)。相比之下,碳酸盐态的比例明显下降,通常小于 15%。土壤中 Pb、Zn 可交换态所占比例有所升高,可达 7%左右,其实际含量最高分别为 310.41 和 321.10 mg/kg。

炼锌废渣中,Pb、Zn 的化学形态略有不同, Pb

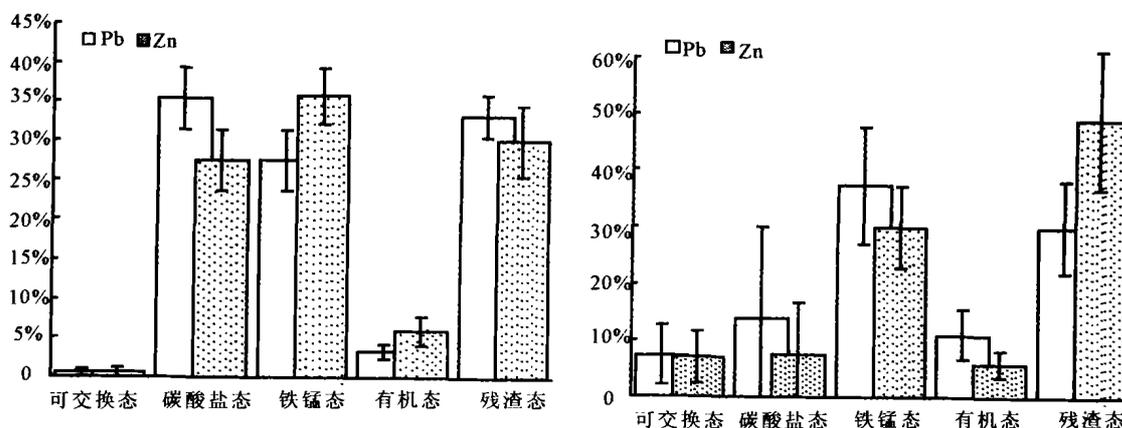


图 3 沉积物(A)和土壤(B)中重金属的化学形态

Fig. 3 Chemical fractions of heavy metals in sediments(A) and soils(B)

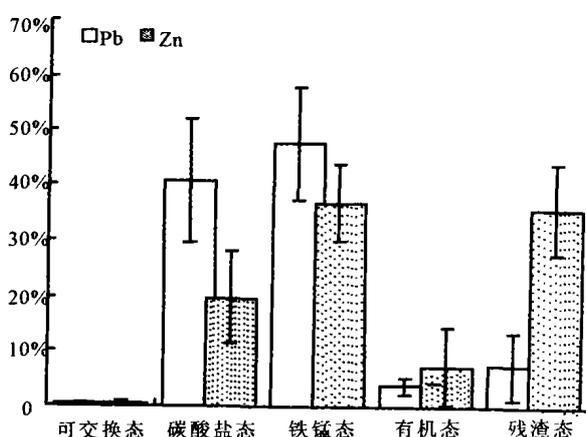


图 4 土法炼锌废渣中重金属的化学形态

Fig. 4 Chemical fractions of heavy metals in zinc smelting slags

的铁锰氧化物态和碳酸盐态占了绝大部分,总和占 89%左右;且 Pb 的残渣态比例明显减少,平均仅 7%左右。而 Zn 则以铁锰氧化物态和残渣态为主,占 73%左右;碳酸盐态则为 20%左右。Pb、Zn 可交换态通常少于 0.5%,但其实际含量最高则分别达 385.00 和 590.00 mg/kg,可见部分样品中 Pb、Zn 仍有很高的有效性。

综上所述,河流沉积物样品中 Pb、Zn 有很大一部分呈碳酸盐态,通常在 20%以上。碳酸盐矿物与其它矿物相比,自然条件下特别是较为酸性条件下,其溶解速率比黄铁矿快 10^3 倍,比铝硅酸盐矿物快 $10^5 \sim 10^6$ 倍^[19~22]。S. A. Banwart^[23]指出在 pH=7 时碳酸盐矿物的溶解速率与黄铁矿、铝硅酸盐矿物的溶解速率有基本一致的比例关系。在酸雨条件下,碳酸盐矿物中的 Pb、Zn 就有可能被再次释放,对附近的生态环境体系(水系、生物)造成潜在的威胁。

3 结 论

以上结果显示,土法炼锌和铅锌矿石开采都造成了附近环境介质土壤和河流沉积物中 Pb、Zn、Cd 的显著积累。其积累程度不仅与排放方式有关,而且与积累的时间及环境介质本身的物理化学参数有关。赫章土法炼锌中不仅产生废渣,而且产生烟尘与废水,对环境介质的影响范围比较广。土法炼锌时间的长短对重金属的积累有重要影响。水城铅锌矿石的开采、浮选厂废水的长期排放和废弃矿石的长期堆放,造成河流沉积物和土壤中重金属一定程度的积累;矿石的表生风化作用由于喀斯特背景的影响有所抑制,使土壤中重金属的积累并不很高。黔西北喀斯特的地貌通常造成较碱性的介质环境,使土壤和沉积物中重金属的结合形态与碳酸盐有很大的关系;表生条件下铁的氧化物和氢氧化物的强烈固定能力也使土壤和沉积物中重金属的积累升高。通常,土壤和沉积物中重金属的可交换态比例很低,但个别样品中这部分重金属的含量相对较高,显示出对生态系统的潜在威胁。

参考文献(Reference):

- [1] Soucek D J, Cherry D S, Trent G C. Relative acute toxicity of acid mine drainage water column and sediments to *Daphnia magna* in the Puckett's Creek Watershed, Virginia, USA[J]. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2000, 38: 305-310.
- [2] Williams T M, Smith B. Hydrochemical characterization of acute acid mine drainage at Iron Duke mine, Mazowe, Zimbabwe [J]. Environmental Geology, 2000, 39(3/4): 72-278.
- [3] Schoiring J, Oling M K, Schulz H D. The potential formation of acid mine drainage in pyrite-bearing hard-coal tailings under water-saturated conditions: An experimental approach [J]. Environmental Geology, 1997, 31(1/2): 59-65.

- [4] Hettler J, Irion G, Lehmann B. Environmental impact of mining waste disposal on a tropical lowland river system: A case study on the Ok Tedi Mine, Papua New Guinea [J]. *Mineralium Deposita*, 1997, 32(3): 280–291.
- [5] Lottermoser G, Ashley P M, Lawie D C. Environmental geochemistry of the Gulf Creek copper mine area, north-eastern New South Wales, Australia [J]. *Environmental Geology*, 1999, 39(1): 61–74.
- [6] Das K. Environmental pollution of Udaisagar Lake and impact of phosphate mine, Udaipur, Rajasthan, India [J]. *Environmental Geology*, 1999, 38(3): 244–248.
- [7] Kachur A N, Arzhanova V S, Yelatyevsky P V, Von Braun M C, Von Lindern I H. Environmental conditions in the Rudnaya River watershed—A compilation of Soviet and post-Soviet era sampling around a lead smelter in the Russian Far East [J]. *The Sci. of the Total Environ.*, 2003, 303: 171–185.
- [8] Parker G H, Hamr J. Metal levels in body tissues, forage and fecal pellets of elk (*Cervus elaphus*) living near the ore smelters at Sudbury, Ontario [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 113: 347–355.
- [9] Sobanska S, Ledésert B, Deneele D, Laboudigue A. Alteration in soils of slag particules resulting from lead smelting [J]. *Earth and Planetary Sciences*, 2000, 331: 271–278.
- [10] Sonke J E, Hoogewerff J A, Van der Laan S R, Vangronsveld J. A chemical and mineralogical reconstruction of Zn-smelter emissions in the Kempen region (Belgium), based on organic pool sediment cores [J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 292: 101–119.
- [11] 贵州省地质矿产局. 贵州区域地质志 [M]. 北京: 地质出版社, 1986. 525–542.
Geological and Mineral Resource Bureau of Guizhou Province. *Regional geology of Guizhou province* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1986. 523–542. (in Chinese)
- [12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851.
- [13] Li X D, Coles B J, Ramsay M H, Head I. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES [J]. *Chemical Geology*, 1995, 124: 109–123.
- [14] 国家环境保护局. 土壤环境质量标准 (GB 15618-1995) [S]. 1995.
National Environmental Protection Bureau of China. *Soil environmental quality standards (GB 15618-1995)* [S]. 1995. (in Chinese)
- [15] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
Environmental Monitoring Station. *Element background values of China's soil* [M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1990. (in Chinese)
- [16] Lottermoser B G, Ashley P M, Lawie D C. Environmental geochemistry of the Gulf Creek copper mine area, north-eastern New South Wales, Australia [J]. *Environmental Geology*, 1999, 39(1): 61–7.
- [17] Domenico P A, Schwartz F W. *Physical and chemical hydrogeology* [M]. New York: John Wiley and Sons, 1998. Chapters 11 and 12.
- [18] 张国平, 刘丛强, 杨元根, 吴攀. 碳酸盐地区铅锌矿山水系中铅、锌、铜的迁移及其硫同位素示踪 [J]. *矿物学报*, 2002, 22(3): 249–254.
Zhang Guoping, Liu Congqiang, Yang Yuangen, Wu Pan. The migration of lead, zinc and copper in Pb-Zn mining waste waters and sulfur isotope as a tracer [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2002, 22(3), 249–254 (in Chinese with English abstract)
- [19] Chou L, Garrels R M, Wollast R. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals [J]. *Chemical Geology*, 1989, 78: 269–282.
- [20] Gautelie M, Oelkers E H, Schott J. An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80°C [J]. *Chemical Geology*, 1999, 157: 13–26.
- [21] Williamson M A, Rimstidt J D. The kinetics and electrochemical rate—Determining step of aqueous pyrite oxidation [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 543–545.
- [22] White A F, Brantley S L. Chemical weathering rates of silicate minerals [J]. *Reviews in Mineralogy*, 1995, 31: 1–35.
- [23] Banwart S A, Malmstrom M E. Hydrochemical modeling for preliminary assessment of minewater pollution [A]. *Mine Water Pollution Short Course* [C]. March 2001, Edinburgh.

Heavy Metal Accumulations in Environmental Media Induced by Lead and Zinc Mine Development in Northwestern Guizhou Province, China

YANG Yuan-gen, LIU Cong-qiang, ZHANG Guo-ping, WU Pan, ZHU Wei-huang
Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Abstract: Sequential extraction technique and correlation analytical methods were applied for uncovering the environmental damages of heavy metals in soils and river sediments accumulated during zinc smelting with indigenous method and lead and zinc mining. Pb, Zn, Cd were more severely accumulated in soils and sediments caused by zinc smelting with indigenous approaches in Hezhang County than in those by lead and zinc mining in Shanshuling region in Shuicheng City. Correlation analyses indicate a strong fixation ability of iron minerals to metals for soils and sediments. Except for residue fractions, Fe and Mn oxide bound fractions for Pb, Zn overwhelm in soils and in slags, while carbonate bound fractions dominate in river sediments. Exchangeable metal fractions were higher in slags and soils than in sediments, which implies a more potential imperilment to soils than to sediments induced by lead and zinc mine development.

Key words: lead and zinc mine development; heavy metals; chemical fractions; correlation analyses.