

大冶铜绿山矿区周围土壤重金属分布特征及污染状况评价

宋琪¹ 祁士华^{1**} 张蓓蓓¹ 陈伟¹ 夏璐¹ 王小禹¹ 张小辉¹ 张家泉^{1,2}

(1. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉, 430074; 2. 黄石理工学院环境科学与工程学院, 黄石, 435003)

本文以铜绿山矿区周围的土壤为研究对象,对土壤中As、Cd、Pb和Zn等4种重金属的含量进行分析,通过不同时间跨度上3个批次的对比,对该矿区周围土壤的污染程度进行评价,为今后开展矿区土壤修复工作提供参考依据。

1 样品采集与测试

研究以矿区为中心放射状采样方式设计了13个采样点,将采样点分为东南至西北以及东北至西南两个主方向. 采样站位为TL00-TL12. 所有样品均采自表层,采深为0—20 cm,土壤多为壤土及砂壤土,用铲采集土样装入聚乙烯保鲜(密封)袋内,同时去除动植物残体及砾石. 采集后尽快放置于阴凉、清洁的房间内阴干. 经自然风干后,土壤样品于冷冻柜中保存,供土壤中重金属的测定.

称取试样于聚四氟乙烯坩埚中,加入硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸加热进行消解,以1%硝酸定容待测. 测定土壤中Cd、Pb含量采用等离子体质谱法(ICP-MS),As采用氢化物-发生原子荧光法(AFS),Zn采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES). 土壤样品准确度控制采用国家I级标准物质土壤样品(GBW07401、GBW07402、GBW07403、GBW07408),测试元素的准确度(RE)小于±30%,精密度(RSD)小于15%. 重金属元素含量分析在通过国家计量认证(CMA)的国土资源部武汉矿产资源监督检测中心(武汉综合岩矿测试中心)完成.

2 重金属含量总体分析与相关性分析

主要对铜绿山矿区As、Cd、Pb和Zn等4种重金属的含量、平均值、标准差及变异系数进行分析,为了使数据具有可比性,仅以其中的As、Cd、Pb和Zn元素为基础进行对比研究,说明重金属污染的变化趋势. 数据资料有喻保能^[1](1982年,为对照值1)及王亚平^[2](2000年,为对照值2)等人的研究结果,同时进行了对比,具体的统计结果如表1所示. 铜绿山矿区As、Cd、Pb和Zn等4种重金属含量范围分别为3.34—33.70 mg·kg⁻¹、0.16—1.40 mg·kg⁻¹、16.30—84.80 mg·kg⁻¹和72—542 mg·kg⁻¹,其均值分别为18.30 mg·kg⁻¹、0.73 mg·kg⁻¹、46.90 mg·kg⁻¹和241 mg·kg⁻¹.

表1 铜绿山矿区土壤重金属含量统计(mg·kg⁻¹)

指标	含量变幅	平均值	标准差	变异系数	对照值1	对照值2	国家标准 ^[3] (二级)
As	3.34—33.70	18.30	8.09	0.44	12.59	—	40
Cd	0.16—1.40	0.73	0.41	0.56	0.27	0.32	0.30
Pb	16.30—84.80	46.90	21.70	0.46	23	38.70	250
Zn	72—542	241	132	0.55	63.5	80.50	200

研究区土壤中重金属Zn的平均含量较高,标准差排序为Zn > Pb > As > Cd,其中Zn的标准差达到132,数据离散程度极高,说明各个采样点土壤中Zn元素的含量与其平均值之间相差很大,而Cd的标准差仅为0.41,表明土壤中Cd的含量分布较均匀. 从元素的变异系数来看,排序为Cd > Zn > Pb > As, Cd、Zn明显要高于另外两种元素,说明在单位均值上Cd、Zn浓度含量分布离散程度较高.

与研究区喻保能1982年的结果相比,土壤中重金属元素的富集程度都比较高,其中,Zn的平均含量为1982年的3.8倍,按富集程度排序为Zn > Cd > Pb > As. 与王亚平等2000年的数据相比,样品中Cd、Pb与Zn的含量超过当年数据的比率分别为84.62%、53.85%和92.31%,土壤中3种元素的含量明显增加,说明大冶铜绿山铜矿周围土壤的污染在近几年内有恶化的趋势.

如果重金属含量有显著的相关性,说明其同源的可能性较大,否则来源可能不止一个. As、Pb、Cd、Zn相关性较差,As-Pb为0.80,As-Cd为0.55,但Pb-Cd仅为0.26,Pb-Zn为0.19,As、Pb、Cd、Zn相关系数说明区内重金属污染来源可能不同.

2011年5月24日收稿.

* 国家自然科学基金(41073070);高等学校博士学科点专项科研基金项目(20090145110004)资助.

** 通讯联系人, E-mail: Tel: 13886028263; E-mail: shihuaqi@cug.edu.cn

3 土壤环境质量评价

本研究采用单因子污染指数与综合污染指数来评价铜绿山矿区附近土壤的污染情况.文中采用国家土壤环境质量标准(GB15618—1995)中的二级标准进行评价.

表2中列出了铜绿山矿区土壤重金属单因子污染指数与综合污染指数.从表中可以看出,在20世纪80年代该研究区土壤重金属污染评价综合指数为0.69,为安全等级范围内,且属于清洁区,说明尽管经历过累年的开采,当时的土壤环境质量比较好.然而,随着铜绿山铜矿的开采,尤其是自1985年开始了大露天的开采,污染物质迅速累积,与对照结果看出,其综合污染指数有明显的增加,已经到了警戒线范围,尤其是最近几年对矿山的大量开采已经造成了非常严重的污染.重金属的单项污染指数与综合污染指数已有明显提高,其中,污染最为严重的地区综合污染指数达到3.52,增加了约5倍,土壤与农作物受污染已相当严重.采样点中有77%的土壤重金属综合污染指数超过1,其中30%的土壤污染指数超过3.0,已达到重度污染水平.从单项污染指数来看,在不同时间跨度上对照值1(1982年)、对照值2(2000年)数与现今数值(2009年)的对比可以看出污染越来越严重,其中变化较明显的是Cd与Zn元素,由原来的未污染级别到污染级别,Pb与As虽仍在未污染级别范围内,但污染指数在变大.所选的13个样点Cd与Zn的超标率分别为85%和54%,Pb和As的污染指数全部小于1,说明该地区主要受到Cd与Zn的污染,且Cd的污染已经相当严重.

表2 土壤重金属污染评价表

	P_{Cd}	P_{Pb}	P_{Zn}	P_{As}	$C_i/S_{i\max}$	$C_i/S_{i\text{ave}}$	P_i
TL00	2.06	0.09	1.21	0.34	2.06	0.92	1.60
TL03	0.55	0.07	0.36	0.08	0.55	0.27	0.43
TL02	4.13	0.24	2.71	0.58	4.13	1.91	3.22
TL01	1.68	0.23	1.32	0.42	1.68	0.91	1.35
TL04	3.77	0.14	2.28	0.58	3.77	1.69	2.92
TL05	0.89	0.15	0.42	0.29	0.87	0.44	0.69
TL06	2.30	0.24	0.82	0.46	2.30	0.95	1.76
TL09	4.23	0.28	0.82	0.55	4.23	1.47	3.17
TL08	4.67	0.24	1.23	0.73	4.67	1.72	3.52
TL07	2.45	0.09	0.94	0.40	2.45	0.97	1.86
TL10	2.37	0.09	1.29	0.25	2.37	1.00	1.82
TL11	1.37	0.34	1.31	0.84	1.37	0.97	1.19
TL12	1.11	0.23	0.96	0.43	1.11	0.68	0.92
平均	2.43	0.19	1.20	0.46	2.43	1.07	1.88
对照值2	1.07	0.15	0.40	—	1.07	0.54	0.85
对照值1	0.89	0.08	0.32	0.31	0.89	0.40	0.69

表2数据显示,TL02与TL08两点各项单因子污染指数与综合污染指数均较高.在TL02点,野外实际观察到此样点位于铁路附近,说明铁路交通运输会增加铁路沿线附近土壤重金属的负荷,交通工具排放的烟尘可能对周围土壤造成污染.TL08点位于矿区下风向,显示出在风向因素的影响下矿井所排出的废弃烟尘沉降聚集于地表会导致土壤重金属含量的升高.

综上所述,研究区土壤中重金属元素的富集程度都比较高,通过不同时间跨度上3个批次的数据对比,可以发现铜绿山周边土壤中重金属含量的变化呈逐步增加的趋势.土壤中重金属的相关性较差,污染来源可能不同.矿山开采以及铁路运输等都有可能对该区土壤造成污染.土壤环境质量评价表明,重金属的单项污染指数与综合污染指数已有明显提高,采样点中有77%的土壤重金属综合污染指数超过1.且通过不同时间跨度上3组数据的对比显示出污染越来越严重,单项污染指数变化较明显的是Cd与Zn元素,由原来的未污染级别到污染级别.其中Cd的污染已经相当严重.

参 考 文 献

- [1] 喻保能,刘天富,陈厚民,等.大冶有色金属公司冶炼厂对环境综合影响的研究[R].武汉,1982
- [2] 王亚平,鲍征宇,侯书恩.尾矿库周围土壤中重金属存在形态特征研究[J].岩矿测试,2000,19(1):7-13