

某大型金—铜矿对环境的重金属污染及生态影响

高卫强, 振华*, 谢陈笑, 候学良, 谢忠

(厦大学生命科学学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 对某金—铜矿矿山的自然植被、矿区内外的土壤和水系进行金属污染分布特征及其迁移转化进行了系统地研究. 结果表明: 该矿的开采对矿区环境造成严重的重金属环境污染, 水体污染程度要大于土壤污染程度, 该矿区水体造成的是重污染, 多金属复合污染, 综合污染指数 PI 为 12.084~83.848. 不同重金属对地表水造成的污染程度分别为: $As > Cu > Zn > Cr$ 分别为国家 III 类地表水标准的 45.06, 30.95, 7.16 和 3.88 倍. 该矿区的土壤已造成轻等污染, 其综合污染指数 PI 为 1.038~1.856 平均为 1.4515. 其 Cu 和 As 分别是土壤环境质量三级标准 (GB 15618—1995) 11.406 倍和 2.774 倍. 矿区的植物也已经受到重金属污染, 其 Cu 和 As 的含量分别是背景植物的 5.21 倍和 3.90 倍.

关键词: 重金属; 生态影响; 矿山

中图分类号: X 171

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2006)S0281-05

矿山开采使原来深埋于地下的矿石暴露于地表, 导致矿石中重金属元素向环境释放成为可能, 这种生产本身扰动了已经平衡的地球表面系统, 将给当地或者周围的生态系统造成严重的影响, 已引起全球的极大关注^[1-3]. 因此研究矿区的土壤、水体和植物的重金属污染分布特征, 评价矿山开采对该矿区周围生态系统中重金属的环境危害, 弄清重金属在土壤、水体和植物之间的迁移转化机制与规律, 不仅可以阐明该矿山对周围污染环境中重金属污染分布特征及其迁移转化规律, 也可以为矿业废弃地的生态恢复和复垦提供理论支持.

1 材料与方法

1.1 取样地点

某金—铜矿位于福建省龙岩市, 地处武夷山脉和戴云山脉之间的玳瑁山西南部的余脉. 矿区土壤为红壤和红黄壤, 呈酸性反应, 年平均气温 19.9 °C, 1 月平均气温 11.2 °C, 7 月平均气温 27.1 °C, 极端最高气温 38.1 °C, 极端最低气温 -5.6 °C. 该矿山为陆相火山岩型金铜矿, 矿岩石为早燕山花岗岩、晚燕山期英安玢岩及火山隐爆角砾岩等^[3]. 矿物结构为“上金下铜”, 现已探明黄金储量 153 t, 铜储量 146×10^4 t. 矿石的金属矿物主要为黄铁矿, 其次为蓝辉铜矿、铜蓝、辉铜矿、块硫砷铜矿等^[4]. 金矿初期主要采用平硐溜井开拓方

式, 选矿采用堆浸提金工艺, 技改后开采方式逐步由地下转为露天, 选矿方式采用以堆浸为主、炭浸为辅的联合提金工艺, 铜矿采用的细菌堆浸—萃取—电积提铜工艺^[5].

1.2 实验方法

在矿区选取典型样地, 分别采集土壤、植物、水体, 样品说明见表 1. 土样包括植被覆盖土、废矿石、尾矿覆盖地土、冶炼渣、废水沉积物, 取样均照梅花型布点法采集 0~30 cm 的耕作层. 水样包括山涧水、矿渣废水、尾矿地的雨积水、非尾矿地的雨积水和汀溪溪水, 所有水样均采集表层水, 植物材料为在多样地有代表性、生长旺盛的优势种, 每个样品 3 个重复.

土壤样品经风干、研磨, 过 100 目筛, 硝化、定容、保存; 植物样品用去离子水清洗, 105 °C 杀青 30 min, 80 °C 下烘干、研磨, 过 100 目筛, 硝化、定容、保存. 水样分半, 一半为总量, 一半过 0.45 μm 醋酸纤维素滤膜, 滤过的为可溶解态, 总量的测定值和可溶解态测定值的差值为颗粒态^[6], 硝化、定容、保存. 用容器均用 10% (体积分数) 的 HNO_3 浸泡 24 h 以上.

硝化采用 5 mL 的王水用微波消解法. 砷用氢化物原子吸收分光光度法测定, 铜、锌、铬、用火焰原子吸收分光光度法测定 (AA800 原子吸收分光光度计), pH 值用电位法测定 (MP-125 酸度计), 有机质用水合热重铬酸钾氧化—比色法测定^[7]. 数据处理分析采用 EXCEL 软件进行.

2 结果和分析

2.1 矿区土壤的 4 种重金属含量污染特征

土壤样品的 As 、 Cu 、 Zn 、 Cr 4 种重金属的含量、pH

收稿日期: 2005-12-25

基金项目: 国家自然科学基金 (30530150) 和厦门大学中央行动计划联合资助

作者简介: 高卫强 (1981—), 男, 硕士研究生.

* 通讯作者: dnh@zhcnghu@sohu.com

表 1 采样点和样品
Tab 1 Samples tested and sampling sets

编号	地点	样地说明	供测的样品
S1	矿部东约 150 m	地势较高, 土壤、植被均未受过破坏	土壤、植物
S2	公路边	粉碎过低品味矿石	废矿石、植物、选矿废水
S3	尾矿	选洗过的尾矿堆积的尾矿库	新覆盖土、老覆盖土、植物、雨积水
S4	废水排放口附近	污水污染的退化地, 与汀江交界	土壤、植物、雨积水和汀溪水
S5	矿外 300 m	山地	土壤、植物、山涧水

值见表 2. 从表 2 可以看出: 各样地土壤的重金属 As、Cu、Zn、Cr 4 种重金属污染严重, 其中 As 的含量为 56.475~151.915 mg/kg 平均值为 110.979 mg/kg, Cu 的含量为 405.805~694.185 mg/kg 平均值为 570.298 mg/kg, Zn 的含量为 344.51~448.88 mg/kg 平均值为 396.782 mg/kg, Cr 的含量为 224.118~319.645 mg/kg 平均值为 262.243 mg/kg. 按平均值, As、Cu、Zn、Cr 4 种重金属为分别国家土壤背景值的 9.91、25.23、5.35、4.30 倍, 分别为福建省背景值的 17.62、25.01、4.61、5.96 倍, 与土壤环境质量三级标准 (GB 15618-1995) 相比, As、Cu 的平均值分别为土壤环境质量三级标准的 2.77 和 1.43 倍, 可见该矿的开采造成土壤物 As、Cu 污染. 与其他矿山相比, 该矿造成的铜污染情况低于湖北大冶铜绿山矿区^[8] (Cu 为 1.645~8.950 mg/kg 平均 5.843 mg/kg, Zn 为 216.5~1.055 mg/kg 平均 721.45 mg/kg) 和江西德兴铜矿^[9] (Cu 为 2.526 mg/kg, Zn 为 360.70 mg/kg), 与安徽铜陵铜矿^[10] (Cu 为 537.78 mg/kg, Zn 为 360.70 mg/kg) 污染情况相当, 其 As 的污染情况高于安徽铜陵铜矿 (As 含量为 30 mg/kg) 和江西德兴铜矿 (As 含量的 6.28 mg/kg), 这可能

跟铜矿石中金属矿物为富 As 黄铁矿的为主有关. 对于多金属复合污染土壤, 通常采用综合污染指数 Pollution Index (PI)^[11-12] 来反映总的污染程度, 计算式为 $PI = \sum (C_i / S_i) / n$. 计算式 C 为重金属的实测浓度的统计平均值, S 土壤中重金属的评价标准, 计算值 $PI < 1.0$ 为未受污染, $1.0 < PI < 2.0$ 为轻污染, $2.0 < PI < 10$ 为中度污染, $PI > 10$ 为重污染, S 取国家土壤三级标准为评价标准. 各个样地土壤 PI 值如表 2 所示. 从表 2 可看出: 矿区的土壤的综合污染指数 PI 为 1.038~1.856 属于轻度污染, 其样地的综合污染指数 PI 大小差异表现为 S2 (废水的沉积物) > S3 (冶炼渣) > S3 (老尾矿) > S2 (废矿石) > S3 (新尾矿) > S1 > S5 > S4. 表明这个矿业开采引起的重金属释放的主要途径是废水和废矿 (包括尾矿和冶炼渣). 总体上看, 本矿区污染程度明显低于广州的大宝山矿区的污染程度 (PI 值为 6.25~21.5)^[13], 这可能和此矿采用较为环保的细菌堆浸-萃取-电积提铜工艺有关.

表 2 各样地土壤的重金属含量
Tab 2 Heavy metal content in soils

样地	As	Cr	Zn	Cu	HI 值	PI
S1 (植被覆盖土)	86.690	224.118	366.760	488.095	4.61	1.217
S2 (废水的沉积物)	151.915	266.870	423.095	756.025	6.14	1.856
S2 (矿石)	129.420	285.011	399.155	648.210	5.76	1.651
S3 (老尾矿)	140.240	319.645	389.445	694.185	4.49	1.771
S3 (新尾矿)	126.555	261.064	448.880	558.165	4.56	1.217
S3 (冶炼渣)	119.590	258.883	433.700	546.610	4.13	1.856
S4	56.475	247.368	368.710	470.705	3.97	1.038
S5	76.945	234.985	344.510	405.805	4.21	1.103
平均值	110.979 ± 46.548	262.243 ± 89.249	396.782 ± 89.249	570.298 ± 218.540	4.73	1.464
土壤三级环境标准	≤ 40	≤ 300	≤ 500	≤ 400	≤ 6.5	
全国土壤背景值*	11.2	61.0	74.2	22.6		
福建省的背景值*	6.3	44.0	86.1	22.8	4.8	

注: 以上数值为 3 次平均值, 土壤环境质量标准为 GB 15618-1995

* 数据来源见文献 [14].

2.2 矿区水体的重金属污染特征

水样品的重金属的浓度和 pH 值如表 3 所示,从表 3 可见矿区水样的 As、Cu、Zn、Cr 4 种重金属全部超标,污染严重,其中 As 的含量分别为 0.736~4.470 mg/L,平均值为 2.253 mg/L, Cu 的含量为 5.956~89.001 mg/L,平均值为 30.946 mg/L, Zn 的含量为 2.537~17.067 mg/L,平均值为 7.614 mg/L, Cr 的含量为 3.224~5.824 mg/L,平均值为 3.876 mg/L, As、Cu、Zn、Cr 4 种重金属平均含量是国家 II 类地表水标准 45.06、30.95、7.16、3.88 倍。以照国家 II 类地表水标准为参照,本区域水体重金属污染程度依次是 As>Cu>Zn>Cr。

根据综合污染指数 Pollution Index (PI) 来反映总的污染程度,取国家 II 类地表水标准为参照,矿区水体 5 个主要样地重金属的 PI 为 3.310~49.838,平均为 21.055,所有样地均为重污染,其中选矿废水的水污染最严重,其 PI 值为 49.838,表明选矿废水是该区域水系的主要污染源;其次是尾矿的雨积水和非尾矿的雨积水,PI 值分别为 22.095 和 19.020,值得注意的是,雨积水的水污染也超标,表明矿区的污染土壤重金属污染的可以通过雨积水的方式向外扩散。汀溪河水其 PI 值也达到 10.488 和 6.310,可见汀溪已经受到矿区开采的严重影响。

矿区水体重金属的分布形态和重金属的类型如表 3 所示,从表 3 可以看出矿区水体 As、Cu 存在形式以颗粒态为主,颗粒态占总量的 64.7% 和 53.4%,而 Cr、Zn 以可溶解态为主,可溶解态占总量 60.8% 和 61.2%。由于水体中同时存在着多种金属离子,重金属在水相与沉积物、悬浮物间的平衡取决于金属离子的竞

争吸附过程^[15],表明该状态下,水中悬浮物对的吸附能力顺序是 As>Cu>Zn>Cr,矿区水体重金属的形体分布还和重金属的总量有关,不同的样地上表现为选矿废水(56.2%)>尾矿地雨积水(52.0%)>非尾矿地雨积水(47.2%)>山涧水(34.2%)>河水(27.9%)。

矿区地表水均呈酸性(表 3),其 pH 值大小分别为选矿废水<山涧水<尾矿样地雨积水<非尾矿样地=汀溪河水,选矿废水酸性最强与该矿的提铜工艺需要用大量的酸有关,水体中重金属的化学活性和生物毒性与 pH 显著相关,pH 越低,其化学活性和生物毒性越大,反之则越小^[16],水选矿废水的重金属的化学活性和生物有效性更大,对生态环境的潜在危害也更大。

2.3 矿区植物的测定结果

在植被覆盖地样地 S₁ 内,以马尾松—芒萁(Dicranopteris linearis)群落为为主,优势种还有赤楠(Bridelia balansae Turcher),岗松(Baeckea frutescens),在尾矿库样地 S₃ 内堆积的尾矿较大部分区域是裸露的,集群分布有灌木和草本丛,以赤楠(Bridelia balansae Turcher)、鸡眼草(Kummerowia strajana Thunb.)、岗松(Baeckea frutescens)为主,自然定居的植物有 18 个科 30 种,其中禾本科 3 种,菊科 4 种,豆科 5 种,在 30 种自然定居的植物中,从生态型来看,木本植物 18 种、草本植物 12 种,1 年生草本植物 4 种、多年生草本植物 8 种,灌木 12 种,乔木 4 种,木质藤本 2 种,能在尾矿自然定居,首先是取决于植物繁殖能力和适应能力,菊科和禾本科植物种子不仅具有较强的繁殖能力,植物本身也有较强、较广的适应性;豆科植物由于具固氮能力,可适应贫瘠环境,也比较耐旱^[17]。

表 3 样地水样的重金属含量

Tab 3 Heavy metal contents in waters

(mg/L)

样地		As	Cr	Zn	Cu	pH 值	PI
S ₂ (选矿废水)	总量	4.470	5.824	17.067	89.002	3.9	49.838
	可溶解态	1.172	3.109	8.457	35.754		
	颗粒态	3.298	2.715	8.610	50.748		
S ₃ (雨积水)	总量	2.344	3.123	7.389	32.029	5.3	22.095
	可溶解态	0.624	2.276	4.968	13.231		
	颗粒态	1.270	0.847	2.421	18.799		
S ₄ (雨积水)	总量	2.600	4.169	6.238	15.061	5.4	19.020
	可溶解态	0.950	2.306	3.733	7.832		
	颗粒态	0.356	1.863	2.505	7.228		
S ₄ (汀溪河水)	总量	0.736	3.042	2.537	5.956	5.4	6.310
	可溶解态	0.380	1.520	2.119	3.956		
	颗粒态	0.356	1.522	0.418	1.900		
S ₅ (山涧水)	总量	1.114	3.224	4.839	12.683	4.3	10.488
	可溶解态	0.496	2.574	4.028	8.764		
	颗粒态	0.718	0.650	0.811	3.919		
III 类标准		0.05	1.5*	1.0	1.0		

注: GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S], *地表水未对 Cr 限制,本文采用污染排放标准 GB 8978—1996 Cr=1.5 mg/L

表 4 样地植物的重金属含量
Tab 4 Heavy metal content in plants (mg/kg)

样地	植物名录	总量				吸收率			
		As	Cr	Zn	Cu	As	Cr	Zn	Cu
S1	刺楠 <i>Bridelia balansae</i>	27.985	6.993	239.641	20.794	0.323	0.031	0.653	0.043
	芒萁 <i>Dicranopteris linearis</i>	3.255	27.888	249.004	26.294	0.038	0.124	0.679	0.054
	岗松 <i>Baeckea frutescens</i>	15.510	4.907	156.212	56.898	0.179	0.022	0.426	0.117
S2	刺楠 <i>Bridelia balansae</i>	31.385	66.367	247.006	27.146	0.243	0.233	0.619	0.042
	岗松 <i>Baeckea frutescens</i>	17.940	3.500	247.500	72.800	0.139	0.012	0.620	0.112
S3	刺楠 <i>Bridelia balansae</i>	43.255	7.000	101.699	74.363	0.324	0.024	0.243	0.119
	岗松 <i>Baeckea frutescens</i>	29.035	10.493	100.899	93.906	0.218	0.036	0.241	0.150
	芒萁 <i>Dicranopteris linearis</i>	43.495	5.236	151.795	90.528	0.326	0.018	0.362	0.145
S4	刺楠 <i>Bridelia balansae</i>	5.830	20.937	82.004	76.570	0.103	0.085	0.222	0.163
	岗松 <i>Baeckea frutescens</i>	2.380	6.979	93.423	37.070	0.042	0.028	0.253	0.079
	芒萁 <i>Dicranopteris linearis</i>	8.695	10.458	114.542	15.538	0.154	0.042	0.311	0.033
S5	芒萁 <i>Dicranopteris linearis</i>	9.975	10.472	118.146	33.101	0.130	0.045	0.343	0.082
矿区平均值		19.485	15.103	158.489	52.084				
植物的背景值		5	10	100	10				

土壤受到污染,重金属会通过土壤—植物系统的作用转移到植物体内,植物的污染情况可以反映出系统的污染情况.从表 4 可以看到,矿区植物 A 的含量为 19.485 mg/kg Cr 含量为 15.103 mg/kg Zn 含量为 158.490 mg/kg Cu 的含量为 52.084 mg/kg 植物的平均吸收率,对 A 的吸收率为 0.185 对 C 的吸收率 0.058 对 Z 的吸收率 0.414 对 Cu 的吸收率 0.095. 相对于植物的背景值 A 的含量为 5 mg/kg Cr 含量为 10 mg/kg Zn 含量为 100 mg/kg, Cu 的含量为 10 mg/kg^[18],表明矿区的植物也已经受到重金属污染,主要的污染重金属是 Cu 和 As 分别是一般植物 Cu A 含量的 5.21 倍和 3.90 倍,这刚好和土壤污染主要重金属 Cu 和 A 相一致,表明土壤的污染,也会向生长在其上面的植物转移.对 A 的吸收率的大小差异为赤楠 (*Bridelia balansae*) > 芒萁 (*Dicranopteris linearis*) > 岗松 (*Baeckea frutescens*),对 Cu 的吸收率的大小差异为岗松 (*Baeckea frutescens*) > 赤楠 (*Bridelia balansae*) > 芒萁 (*Dicranopteris linearis*),当 Cu 超过 25 mg/kg 就会对植物产生毒害^[19],在 S3 样地的芒萁 *Dicranopteris linearis* 岗松 *Baeckea frutescens* 刺楠 *Bridelia balansae* 在体内分别 90.528, 93.906, 76.570 mg/kg 还长势良好,说明这几种优势植物具有较高的 Cu 耐性.

3 结 论

该矿的开采对矿区环境造成严重的重金属环境污染,水体污染程度要大于土壤污染程度,该矿区水体造成的是重污染,多金属复合污染,综合污染指数 PI 为 12.084 ~ 83.848 不同重金属对地表水造成的污染程度分别为: As > Cu > Zn > Cr 分别为国家 III 类地表水

标准的 45.06, 30.95, 7.16 和 3.88 倍. 该矿区的土壤已造成轻等污染,其综合污染指数 PI 为, 1.038 ~ 1.856 平均为 1.4515 其 Cu 和 A 分别是土壤环境质量三级标准 (GB15618—1995) 11.406 倍和 2.774 倍. 矿区的植物也已经受到重金属污染,其 Cu 和 A 的含量分别是背景植物的 5.21 倍和 3.90 倍. 选矿废水和尾矿地是主要的污染源,雨积水和植物参与污染的扩散.

参考文献:

- [1] Salmons W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, Predictions, Prevention [J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts 1996 33(1): 41A
- [2] Saminen Reijo Sipil Pekka. The environmental impact of sulphide mines measured with organogenic sampling [J]. Media Applied Geochemistry 1996 11(3): 277—283
- [3] 陈景河. 紫金山铜矿勘查与开发的思考 [J]. 金属矿山, 2000(3): 1—4
- [4] 张江等. 紫金山铜金矿床地质地球化学特征 [J]. 地质与勘探, 2001(3): 17—20
- [5] 胡世丽, 王观石. 细菌浸铜技术在紫金山铜矿的应用 [J]. 江苏地质, 2003 27(1): 31—33
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法编委会编. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [7] 鲁有坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农学科技出版社, 2000
- [8] 柯文山, 席红安, 杨毅, 等. 大冶铜绿山矿区海州香薷. 植物地球化学特征分析 [J]. 生态学报, 2001(6): 908—914
- [9] 李援. 安徽铜陵金属尾矿库尾矿的重金属元素迁移及环

- 境影响[D]. 合肥: 合肥工业大学图书馆, 2003
- [10] 陈怀满, 郑春荣, 周东美, 等. 德兴铜矿尾矿库植被重建后的土壤肥力状况和重金属污染初探[J]. 土壤学, 2005(1): 29—36
- [11] Chou H T, Ahn J S, Jung M S. Seasonal variations and chemical forms of heavy metals in soils and dusts from the satellite cities of Seoul Korea[J]. Environ Geochem Health 1991, 20(2): 77—86
- [12] Jung M C. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Incheon Au—Ag mine, Korea[J]. Applied Geochemistry 2001, 16(11—12): 1369—1375
- [13] 周建民, 党志, 司徒粤, 等. 大宝山矿区周围土壤重金属污染分布特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1172—1176
- [14] 中国环境监测总站. 中华人民共和国土壤环境背景值图集[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994
- [15] 周建民, 党志, 蔡美芳, 等. 大宝山矿区污染水体中重金属的形态分布及迁移转化[J]. 环境科学研究, 2005(3): 5—10
- [16] 吴攀, 刘丛强, 张国平, 等. 黔西北炼锌地区河流重金属污染特征[J]. 农业环境保护, 2002, 21(5): 443—446
- [17] Baker A J M, Brooks R R, Pease A J et al. Studies on copper and cobalt tolerance in three closely related taxa within the genus *Silene* L. (Caryophyllaceae) from Zaire[J]. Plant and Soil 1983, 73: 377—385
- [18] Adriano D C. Trace Elements in the Terrestrial Environment[M]. New York: Springer Verlag, 1986
- [19] 束文圣, 杨开颜, 张志权, 等. 湖北铜绿山古铜矿冶炼渣植被与优势植物的重金属含量研究[J]. 应用与环境生物学报, 2001, 7(1): 7—12

Heavy Metal Pollution and Its Ecosystem Effects in One Big Gold—Copper Miner Area

GAO Wei-qiang, DING Zhen-hua*, XIE Chen-xiao, HOU Xue-liang, XIE Zhong

(School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Samples of water, soil, plants were collected from one gold—copper miner area. It was shown that the soil and water were heavy metal contaminated. Pollution is more serious in water than in soil. The water was serious pollution. The Pollution Index is 12.084—83.848. The contamination degree of As, Cu, Zn, Cr was 45.06, 30.95, 7.16, 3.88 times as much as the national standard III of water quality respectively. The soils were pollution too and contaminated mainly by Cu and As. The contamination degree of Cu and As was 11.206, 2.774 times as much as the national standard 3 of soil quality respectively. The plants were contaminated mainly by Cu and As. The contamination degree of metals was 5.21 and 3.90 times as much as the average concentrations.

Key words: heavy metal, ecosystem, mine area