

粤北大宝山矿废水中锌的环境地球化学

付善明^{1,2}, 周永章², 张澄博², 杨 丽³, 丁 健², 曾 锋²

(1. 广州大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 2. 中山大学地球环境与地球资源研究中心, 广东 广州 510275;
3. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要 : 粤北大宝山铁多金属矿床的开发给周围环境带来了严重的危害。采选产生的酸性废水携带浸滤出的重金属离子流入横石河, 严重影响矿区及其下游的生态环境。从尾砂、水体、河流底泥、土壤以及食用蔬菜探讨整个环境系统对锌的环境响应。结果表明, 河流水中高锌含量直接源于尾砂, 并受水体 pH 值的显著影响, 河流底泥能够大量聚集水体中的锌, 在 pH 值高时, 相对稳定存在, 当水体 pH 值降低时, 锌会被再次从河流底泥中释放出来, 形成河流二次污染; 土壤中锌含量和土壤 pH 值有良好正相关关系; 食用蔬菜中锌的高含量受土壤的锌总量决定, 并受土壤 pH 值的影响, 通过改善农业用灌溉水质, 可以降低蔬菜重金属含量。

关键词 : 酸性废水; 重金属; 生态效应; 大宝山矿

中图分类号 : X75 **文献标识码** : A **文章编号** : 1004-693X(2007)06-0007-05

Environmental Geochemistry and ecological effects of zinc in acid drainage from Dabaoshan Mine of North Guangdong Province

FU Shan-ming^{1,2}, ZHOU Yong-zhang², ZHANG Cheng-bo², YANG Li³, DING Jian², ZENG Feng²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Center for Earth Environment and Resources, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 3. Jiangsu Province Environmental Monitoring Center, Nanjing 210036, China)

Abstract : Activities on the iron polymetallic mine have caused severe impacts on the environment in Dabaoshan Mine in North Guangdong. The acid mine drainage and heavy metal ions drained directly into the Hengshihe River, which affected the ecological environment around the mine and downstream of the river severely. The environmental responses of whole ecosystem to zinc were investigated from the tailing, water body, bed sediments in the river, soil, and esculent vegetables. It showed that the high zinc concentration in river water came from the tailings and was affected distinctly by pH value of water. Bed sediments can accumulate a mass of zinc in water, which was stable under high pH value while it was released from the sediments under low pH value and formed secondary contamination. The zinc concentration in soils was positively related with pH value of soils. The high zinc concentration in vegetables was determined by the total zinc in soils and affected by pH value of the soil. The improvement of water quality for agricultural irrigation can help to reduce the content of heavy metals in vegetations.

Key words : acid mine drainage; heavy metal; ecological effect; Dabaoshan Mine

矿山的开发,特别是金属硫化物矿山的开发给环境带来了严重的危害。采选产生的酸性废水,导致严重的环境问题^[1]。酸性废水浸滤出的大量有毒有害重金属离子排入下游河道,严重地危害矿区及

其下游的生态环境^[2-3],这些源自尾矿的大量重金属离子,往往导致了最严重的土壤污染^[4]。锌是大宝山矿开发活动中主要的污染元素之一,对生命体具有营养和毒害双重作用,是植物生长发育过程中必

需的微量元素之一^[5],但过量的 Zn 可致使植物中毒,间接影响植物对 Fe 的吸收,造成植物生长障碍,甚至导致植物的死亡^[6-7]。锌也是一种人体必需的营养元素,人体缺乏锌或者吸收过量的锌同样会引起相应疾病^[8]。

1 区域地质地理概况

大宝山矿地处广东省韶关市曲江和翁源两县的交界处,流域范围为东经 113°40′~113°43′,北纬 24°30′~24°36′,属于亚热带季风气候区,温暖潮湿多雨,表层岩石风化强烈。大宝山矿是一座大型铁多金属伴生矿床,矿区主矿体上部为褐铁矿体,中部为铜硫矿体,下部为铅锌矿体,并伴生有钨、铋、钼、金和银等有色金属矿和多种微量毒害元素^[9]。选矿产生的尾砂主要沿着河谷排入 2 个由尾砂坝拦截形成的大型尾矿库(铁龙和槽对坑尾砂库),部分尾砂常年被水淹没。尾砂含有大量的金属硫化物,在与空气接触后很快被氧化并形成酸性废水,同时释放出大量重金属离子。携带重金属离子的酸性废水分别自 2 个尾砂库出水口排出,沿着河谷流向下游至凉桥汇合后流入横石河水(图 1),至中下游处有来自陈公湾的河水(非矿山污染区)汇入,最终流进滷江。

源于尾砂库未经处理的酸性废水直接排入下游河流,已经造成矿区及其河流沿岸生态环境的恶化。最为严重的是位于下游约 20 km 地势低平的新江镇上坝村,该区域河段河水颜色赤红,底泥发黑,河内鱼虾绝迹,用河水灌溉的农田,土质被破坏,农作物产量逐年下降^[10-12],严重恶化的生态环境威胁村民的健康。

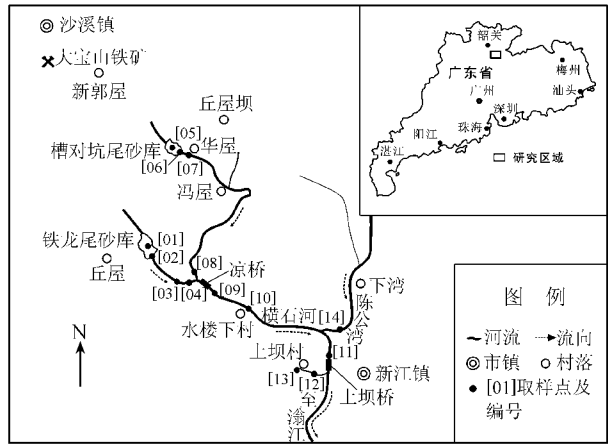


图 1 大宝山矿及取样点

2 样品的采集及测试

2.1 采样点选择及样品采集

研究区域包括尾矿库及酸性废水影响的横石

河,下游至上坝村的污水灌溉区。设计采样点 14 个(图 1),每个取样点均取水样;另外,于[01]点取尾砂剖面分层样品;于[04,07,09,10,11,12,13]点取河底沉积物样品,于[04,07,08,09,10,13]点河岸稻田取土壤剖面分层样品,于居民生活的华屋村[07]、水楼下村[10]和上坝村[13]各取食用蔬菜及其根系土样品。取样前,矿山开采停止,并于铁龙尾砂坝出水口堆放生石灰,以期治理污水的排放。

2.2 制样及仪器测试

水样在野外采集时当场测定其 pH 值,取回实验室后即进行 Zn 和 SO_4^{2-} 离子浓度测定;尾砂及底泥样品自然风干后研磨过 200 目筛,经混酸消解后进行 Zn 浓度测定;尾砂进行 X 射线粉晶衍射,以测定矿物组成;土壤样品自然风干后过 1 mm 筛,计算沙砾含量,测定土壤 pH 值^[13],另再取部分过筛土壤研磨过 200 目筛后,经混酸消解后进行 Zn 浓度测定;蔬菜样品取食用部分,经清水洗净泥土后用高纯水冲洗多次,烘干后经浓硝酸消解并进行 Zn 浓度测定。Zn 浓度由 ICP-AES(德国 Spectro ciros vision)测得, SO_4^{2-} 浓度由离子色谱(瑞士万通 792Basic)测得。实验过程加入平行样和空白样,保证数据的准确性。

3 结果与讨论

3.1 尾砂矿物组成

大宝山矿床为 S、Fe、Cu、Pb 和 Zn 等多金属组成的综合大型矿床,其尾砂成分复杂多样,X 射线粉晶衍射结果显示其含有大量的金属硫化物矿物黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、褐铁矿、方铅矿、闪锌矿、辉铜矿等,硫含量高达 26%^[14],这些硫化物矿物在与空气接触后很快被氧化并产生硫酸。酸水对金属离子的释放有直接作用,使得伴生的多种毒害重金属元素进入河流之中,成为危害环境的直接根源。

图 2 为铁龙尾砂库中央尾砂剖面 Zn 质量比随剖面深度的变化。整个剖面为颜色分明的两层,上

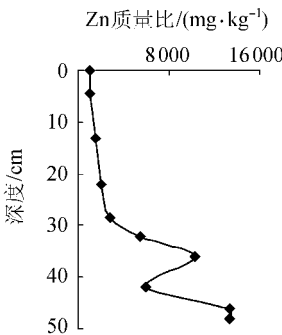


图 2 尾砂中 Zn 质量比

层 0 ~ 30 cm 为浅黄到土黄色 ,主要为停产时期河流冲刷至尾砂库的土壤堆积 ,仅含有少量的尾砂 ,其 Zn 质量比为 994 ~ 2 786 mg/kg。 30 ~ 50 cm 层为深黑色 ,主要成分为生产时期排放的尾砂 ,这部分尾砂中 Zn 含量较高 ,质量比为 5 429 ~ 13 324 mg/kg。 50 cm 以下常年被水淹没 ,其颜色和成分与第二层相近 ,酸性水持续不断的分解尾砂 ,并释放出重金属离子。高金属含量的尾砂就是直接的污染源 ,对下游的潜在污染危害是明显和严峻的。

3.2 河流对酸水和锌的污染响应

大量的研究表明 ,在受金属污染的水体中金属的含量较少 ,常随排放状况与水力学条件而变化^[15] ,pH 值是影响废水中重金属浓度的重要因素 ,通常情况下 ,在 pH < 7 的废水中金属浓度较大 ,在 pH 值为 2 ~ 3 时浓度值最高 ,在 pH > 7 的废水中 ,浓度比较低^[16]。此外大量强酸阴离子 SO_4^{2-} 的存在 ,会驱动土壤中 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 等盐基阳离子大量淋滤 ,有机质分解减弱 ,致使土壤板结 ,农作物生长发育受阻 ,甚至衰亡^[2,16]。

由图 3 可知 ,样点 [01 ~ 04] 位于铁龙尾砂库支流 [01] 点为库中央 ,pH 值低至 2.6 ,Zn 质量浓度高达 21.74 mg/L [02] 点位于坝出水口 ,淹没大量尾砂 ,Zn 质量浓度高出库中央的 2 倍之多 ,达到 42.52 mg/L [03] 和 [04] 点位于该支流的下游 ,受出水口堆积石灰的影响 ,其 pH 值显示为碱性 ,分别为 8.9 和 9.4 ,只检测到少量的 Zn 存在。点 [05 ~ 08] 位于槽对坑尾砂库支流 ,该库主要排放铜选厂的废水和尾砂 ,其废水的 Zn 质量浓度没有铁龙尾砂库支流高 ,出水口处 $\rho(\text{Zn})$ 为 12.48 mg/L ,pH 值对 Zn 质量浓度影响明显 ,表现为负相关。[09] 为两条支流混合后的凉桥 ,其 Zn 质量浓度为 21.56 mg/L ,这和河底底泥中 Zn 的释放有关。点 [11] 为上坝村农田灌溉水渠 ,pH 值为 4.5 ,Zn 质量浓度达 4.41 mg/L ,点 [13] 为上坝村稻田水 ,其 pH 值低至 3.3 ,Zn 质量浓度增至 7.21 mg/L ,远高出 GB 3838—2002《地表水

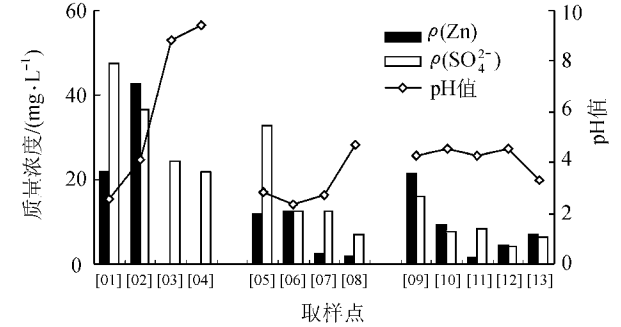


图 3 $\rho(\text{Zn})$ 、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 与 pH 值关系

环境质量标准》V 类农用水质 (2.0 mg/L ,pH 值为 6 ~ 9) 。点 [14] 在非矿山污染区的河流中 ,其 pH 值为 7.9 ,Zn 质量浓度为 0.04 mg/L ,未受金属 Zn 的污染。

SO_4^{2-} 质量浓度变化与 Zn 具有一定的相似性。受出水口堆放生石灰的影响 ,除在尾砂库中央及出水口处 , SO_4^{2-} 离子浓度高出 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》(250 mg/L) 外 ,下游河段并未超标 ,可见 ,在出水口堆放生石灰对提高外排水 pH 值 ,有效控制河流下游酸水和重金属离子浓度具有一定的作用。

3.3 河流底泥对酸水和锌的污染响应

河流底泥对进入其中的重金属离子有很强的吸附作用^[15] ,致使水体中的重金属污染物绝大部分聚集于河流底泥中 ,并逐渐积累。同时 ,由于流水对尾砂的携带 ,底泥中还含有少量的尾砂矿物 ,如黄铁矿、赤铁矿等。随着水流条件的改变 ,重金属离子再次从底泥中被释放出来 ,形成次生污染。

由图 4 可见 ,点 [04] 取自铁龙支流 ,Zn 质量比高达 2 492.25 mg/kg ,相应的河水 pH 值为 9.4 ,点 [07] 取自槽对坑支流 ,其 Zn 质量比和 pH 值都低于铁龙支流 ,分别为 981.50 mg/kg 和 2.8。汇合后河段底泥中 Zn 含量也很高 [09] 凉桥 [11] 上坝桥 [13] 上坝村水田淤泥中 Zn 质量比分别为 1 185.00 mg/kg、1 391.25 mg/kg 和 911.00 mg/kg ,pH 值也较高 ,可以看出 ,河水的高 pH 值 ,能够维持河流底泥中较高的 Zn 含量。

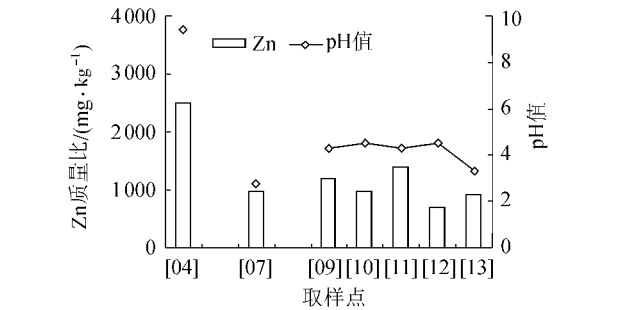


图 4 底泥 Zn 质量比与河水 pH 值关系

3.4 河流沿岸土壤对酸水和锌的污染响应

土壤是人类赖以生存的一种重要资源 ,土壤的理化性质影响着其重金属总量和形态 ,其中以土壤 pH 值及粒度与其关系密切^[17]。

图 5(a) 为铁龙支流河岸的废弃水田 ,该剖面常被河水淹没。整个铁龙支流及其河岸土壤受铁龙尾砂库的污染较为严重 ,表层 Zn 质量比高达 473.81 mg/kg。整个剖面 pH 值在 5.2 左右 ,较为稳定。砂砾含量较高 ,平均可达 14.3%。

图 5(b) 为槽对坑尾矿库下游约 1 km 的华屋村废弃水田。该河段直接受尾矿酸水的作用 ,Zn 含量变

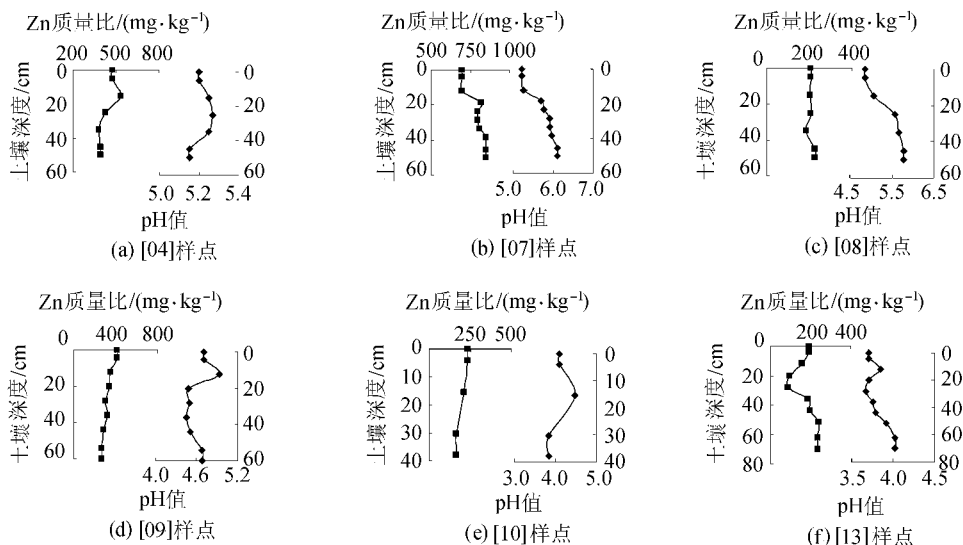


图5 土壤深度与 Zn 质量比 pH 值的关系

化较大,但和pH值的变化具有很好对应关系。表层土 Zn 质量比高达 694.50 mg/kg, pH 值为 5.2。整个剖面粒度变化非常大,表层砂砾含量为 2.6%,至底层时增至61.7%,这和 Zn 含量及 pH 值的变化非常拟合。显示了砂质土对金属离子下渗具有较差的阻隔能力。

图 5(c)为槽对坑支流河岸水稻田。整个剖面 Zn 含量变化不大,表层土和底层土的 Zn 质量比分别为 210.10 mg/kg 和 228.88 mg/kg, pH 值从 4.9 增至 5.8。

图 5(d)为两条支流混合后约 1 km 的凉桥村水稻田。表层土 Zn 质量比为 413.59 mg/kg,土层向下质量比呈降低趋势, pH 值变化不大,维持在 4.70 左右。

图 5(e)为水楼下村水稻田。砾石含量较高,平均可达 29.7%,表层 Zn 质量比为 233.08 mg/kg, pH 值为 4.1,土层向下质量比均呈逐渐降低趋势。

图 5(f)为生态危害最为严重的上坝村水稻田,土壤为粘土质,砂砾含量低且均匀,最高仅为 4.9%。Zn 质量比与 pH 值变化较为拟合,受 pH 值影响较为明显。在 16~26 cm 层时, Zn 质量比和 pH 值均出现降低,这与犁底层有一定关系。

由此可见,整个横石河沿岸土壤已经受到酸水和重金属离子的侵害,所有土壤剖面表层土 Zn 质量比均高于 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》(200 mg/kg),且 pH 值均较低。通常在 pH < 6.5 时,重金属碳酸盐和氢氧化物结合态的溶解和释放会增加^[18],有效态金属含量也会增加^[19-20],Zn 元素将具有较高活性,对土壤生态环境产生严重的威胁。

3.5 食用蔬菜中锌含量

人类通过食用各种食物而获得营养成分和必需的有益微量元素,但同时也可能吸收过多的或者不必

要的有害元素而伤害健康。低 pH 值土壤含有较多的吸附态重金属^[18],会增加作物对金属离子的吸收。

水楼下村^[10]因引用山水进行农作物灌溉,其 Zn 含量最低见图 6。尽管如此,全部根系土 Zn 质量比仍然高于 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》(200 mg/kg), [07]、[10]和[13]点种植芥菜、油麦菜,食用部分 Zn 质量比均超出 GB 13106—91《中华人民共和国国家标准食品中锌限量标准》(20 mg/kg)的 3~7 倍。可见,该河段沿岸生态系统正受着酸水和金属锌的影响,居民健康受到威胁。改善灌溉水质是降低蔬菜重金属含量的可行方法之一。

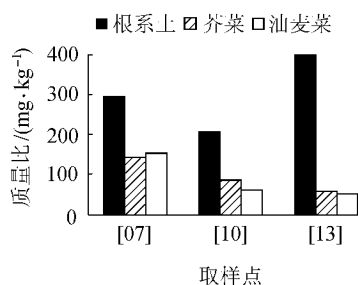


图6 根系土与蔬菜中的 Zn 质量比

4 结 论

a. 在大宝山矿区及其下游流域,锌含量异常高,是一种潜在危害性污染元素,对矿区和下游生态系统产生污染危害。

b. 尾砂库外排酸水中锌浓度受水体 pH 值影响,河流水 pH 值降低时,聚积在河底沉积物中的锌会被活化再次释放。土壤锌含量和 pH 值存在正相关关系,砂质土壤对金属离子下透阻隔能力较差,锌污染至土壤深层。

c. 低的 pH 值可增加土壤有效态金属含量,从

而增加蔬菜锌含量 ,改善农业灌溉水质 ,对降低蔬菜重金属含量起到有效作用。

参考文献：

[1] 王亚平 ,鲍征宇 .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.

[2] 许乃政 ,陶于祥 ,高南华 .金属矿山环境污染与整治对策 [J].火山地质与矿产 ,2001(1) :63-70.

[3] 周永章 ,宋书巧 ,杨志军 ,等 .河流沿岸土壤对上游矿山及矿山开发的环境地球化学响应 [J].地质通报 ,2005 ,24(10-11) :945-951.

[4] DUDKA S ,ADRIANO D C . Environmental impacts of metal are mining and processing : a review [J]. Journal of Environmental Quality ,1997(26) :590-602.

[5] 黄益宗 .镉与磷、锌、铁、钙等元素的交互作用及其生态学效应 [J].生态学杂志 ,2004 ,23(2) :92-97.

[6] 李博文 ,郝晋珉 .土壤镉、铅、锌污染的植物效应研究进展 [J].河北农业大学学报 ,2002 ,25(增) :74-76.

[7] ADRIANO D C . Trace elements in terrestrial environments [M]. Berlin : Springer ,2001.

[8] 陈怀满 .环境土壤学 [M].北京 : 科学出版社 ,2005.

[9] 葛朝发 ,韩发 .广东大宝山矿床喷气-沉积成因地质地球化学特征 [M].北京 : 科学技术出版社 ,1987.

[10] 常学秀 ,施晓东 .土壤重金属污染和食品安全 [J].云南环境科学 ,2001(20) :21-24 ,77.

[11] 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.

[12] 林初夏 ,黄少伟 ,童晓立 ,等 .大宝山矿水外排的环境影响 :Ⅲ .综合治理对策 [J].生态环境 ,2005 ,14(2) :173-177.

[13] 刘光崧 .土壤理化分析与剖面描述 [M].北京 : 中国标准出版社 ,1996.

[14] 陈强 ,黎国进 ,黄火根 .大宝山矿铜选厂磁黄铁矿型铜矿石选矿试验 [J].南方金属 ,2003(2) :17-19 ,29.

[15] 孙晓成 ,冯吉平 ,彭俊 ,等 .长春南湖沉积物重金属污染特征研究 [J].东北水利水电 ,2005 ,23(11) :66-68.

[16] 许乃政 ,袁旭音 ,陶于祥 .硫多金属矿床开采对水环境的影响-以福建大田地区矿产开发为例 [J].地质通报 ,2003 ,22(9) :718-724.

[17] 刘霞 ,刘树庆 ,王胜爱 .河北主要土壤中 Cd 和 Pb 的形态分布及其影响因素 [J].土壤学报 ,2003 ,40(3) :393-400.

[18] 祖艳群 ,李元 ,陈海燕 ,等 .蔬菜中铅镉铜锌含量的影响因素研究 [J].农业环境科学学报 ,2003 ,22(3) :289-292.

[19] CHLOPECKA A ,BACON J R ,WILSON M J . Forms of cadmium ,lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland [J]. Journal of Environmental Quality ,1996(25) :69-79.

[20] 孙庆业 ,蓝崇钰 ,杨林章 .铅锌尾矿废弃地的化学性质研究 [J].农村生态环境 ,2000 ,16(4) :36-39 ,44.

(收稿日期 2006-10-08 编辑 舒 建)

《水资源保护》征订启事

全国中文核心期刊 中国科技核心期刊

《水资源保护》是河海大学和环境水利研究会主办的科学技术期刊 ,创刊于 1985 年 ,双月刊 ,96 页 ,国内外公开发行 ,国内统一连续出版物号 :CN32-1356/TV。现为全国中文核心期刊、中国科技核心期刊和江苏省一级期刊。

《水资源保护》主要刊登与水资源保护有关的基础研究 ,应用技术 ,工程措施 ,综合述评 ,专题讲座 ,国外动态 ,书刊评介 ,科技简讯 ,水资源管理、评价、监测、优化配置 ,节水技术 ,水环境污染控制等方面的文章。近年来 ,重点关注与水有关的生态环境领域中的研究方向 ,新增设相关的基础研究、防治技术、城市水环境治理等内容。

主要读者对象 :全国从事与水资源保护工作有关的工程技术人员、科研人员、管理干部以及大专院校的师生。

《水资源保护》邮发代号 28-298 ,双月刊 ,8 元/期 ,全年 48 元 ,每逢单月 30 日出版。可在全国各地邮局订阅 ,也可直接与编辑部联系。

编辑部地址 :210098 南京市西康路 1 号 河海大学《水资源保护》编辑部

电话 (025)83786642

传真 (025)83786642

电子信箱 :bh@hhu.edu.cn