

# 辽西滨海矿集区重金属污染与评价

周秀艳<sup>1</sup> 王恩德<sup>1</sup> 王宏志<sup>2</sup>

(1 东北大学资源与土木工程学院 沈阳 110004; 2 辽宁省环境监测中心 沈阳 110031)

**摘 要** 对辽西滨海矿集区的金属矿产开发区、冶炼厂以及污灌区土壤重金属污染状况进行研究及评价。结果表明,土壤重金属含量绝大多数高于土壤背景值,尤其 Cd、Pb、Zn 的污染状况更应该引起足够的重视。重金属总量及其有效态含量间存在着一定的伴生规律。按地累积指数法评价的结果是,金属矿山开采区重金属污染程度较为严重;根据次生相与原生相分布比法评价的结果是,金属冶炼厂附近人为污染程度更重。污染物主要来源于矿产开发、废岩、尾矿泥、选矿废水以及大气飘尘等。

**关键词** 重金属;污染;评价;来源

**中图分类号** X55

重金属污染及生态环境问题已严重危害经济的持续发展及生物健康<sup>[1]</sup>,重金属在土壤环境中性质稳定,很难降解,又能抑制植物生长发育,促进早衰、降低产量,并通过食物链的传递与富集,最终危害人类健康。如日本 20 世纪初发生的“骨痛病”就是因食含 Cd 大米所致。有些重金属还有“三致”效应(致畸、致癌、致突变作用),因而重金属污染成为重要的环境问题之一。尤其有色金属的采冶及含重金属工矿企业,每年所排放的大量含有重金属的废水、废渣、矿尘等进入环境,最终进入土壤环境,我国学者对某些金属矿集区及采冶区环境重金属污染状况作过许多工作<sup>[2~6]</sup>。2000 年在德国艾森召开了第一届国际城市、工业、交通和矿区土壤学术研讨会,更使金属矿区的开发与采冶造成的环境污染成为环境研究领域比较活跃的热点课题。本文探讨辽西滨海矿集区重金属的污染特征,并对其污染程度进行评价,为重金属污染区域环境治理与修复提供科学依据。

## 1 研究区概况

辽西滨海地带主要为葫芦岛市所辖,该区域金属矿产种类繁多,主要有金、银、铅锌、钼、铜、硫铁矿等矿产,集中分布在八家子—杨家杖子成矿带内,目前开采钼矿、铅锌矿、铜矿、银矿等金属矿产。位于市区的葫芦岛锌厂是亚洲最大的锌厂,该厂集有色金属冶炼和化工产品于一体,以炼 Zn、

Cu、Cd 为主,副产品硫酸,成为国家和地方出口创汇的支柱产业。几十年的工矿开发和生产建设为该区域创造了巨大的财富,同时也造成了一定的环境污染和生态破坏。曾有学者对葫芦岛锌厂造成的重金属污染作过研究,但仅限于对五里河及锦州湾造成的污染<sup>[7]</sup>,因此广泛研究该地区的工矿开发活动对周围环境的污染状况、不同特点及其生态效应,显得尤为有必要。

## 2 研究方法

### 2.1 样点布设

研究区属于低山丘陵区,土壤按母岩类型主要有花岗岩、碎屑岩及碳酸盐岩发育的棕壤至褐土的过渡类型,以残积或残坡积层为主。为探究研究区域土壤重金属污染状况及污染物来源,考虑到本区金属的矿化类型、不同的土地利用类型及所在区域的代表性,并兼顾样点的均匀性,采集了土壤、采矿区尾矿泥、矿区废水、地表水等,于 2003 年 4 月 1 ~ 30 日期间,在研究区进行了实地调研,并布置样点 11 处,采样时利用 GPS 确定采样点的位置。

### 2.2 分析方法

**2.2.1 重金属总量的测定** 土样自然风干后,去掉土壤侵入物,磨碎过 100 目尼龙筛,然后在恒温干燥箱内 60°C 烘干后备用。干燥样品经 HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消化处理后,在华光-9602A 型原子吸收分光光度计上以 AAS 法测定土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn。

分析中以土壤样标准号 GB/T 17138-1997 作为质控标样, 测量相对误差  $< 5\%$  [8]。

2.2.2 重金属有效态含量的测定 干燥样品用 50 mg/L  $\text{HNO}_3$  溶液浸提 [9], 经水平振荡器振荡 2 h 后, 用干滤纸过滤, 滤液用于 AAS 法测定有效态含量。

### 3 结果与分析

#### 3.1 土壤重金属含量

##### 3.1.1 土壤重金属总量 对研究区域土壤 中 4

种重金属的采样分析结果表明, 与锦西地区背景值相比 [10], 除铅锌矿渣点外, 各样点表层土壤 Cu、Pb、Zn、Cd 含量分别是背景值的 1.34 ~ 10.67 倍、1.20 ~ 25.59 倍、0.49 ~ 23.31 倍和 1.87 ~ 82.8 倍。除个别点 Zn 总量低于背景值外, 一些采样点土壤重金属含量偏高, 如 Cu、Pb、Zn、Cd 含量分别达到 535、1473、12 mg/kg 以上, 远远超过国家标准 (Pb 300 mg/kg, Zn 250 mg/kg, Cd 0.6 mg/kg, pH 6.5 ~ 7.5) (表 1)。

表 1 调查区土壤重金属总量及有效态含量 (mg/kg)

Table 1 Total and available heavy metals in soils in the study zone

采样点	Cu		Pb		Zn		Cd	
	总量	有效态	总量	有效态	总量	有效态	总量	有效态
葫芦岛锌冶炼厂附近	31.90	13.92	114.29	62.14	84.29	75.42	0.43	0.19
葫芦岛锌厂西稻田村	33.13	13.20	48.81	26.90	185.47	102.03	2.71	2.57
水泉	34.05	14.40	25	8.33	58.93	21.37	0.32	0.3
兰家沟	31.44	14.79	39.29	16.31	54.11	36.66	0.71	0.38
上边子村	29.60	11.65	40.47	18.45	31.07	22.80	0.28	0.10
宽邦	49.39	14.92	80.95	39.58	107.14	39.06	0.41	0.15
八家子铅锌矿尾矿	1035.89	1.08	1104.76	678.57	2499.32	140.20	17.68	1.44
距尾矿坝约 50 m	235.74	1.89	534.52	5.12	1473.48	553.89	12.42	3.67
距尾矿坝约 100 m	80.98		438.10		607.77		4.92	
距尾矿坝约 200 m	91.41	33.03	438.10	290.48	603.55	276.86	12.39	2.17
锦西土壤背景值	22.09		20.89		63.22		0.15	

3.1.2 土壤重金属有效态含量 研究区土壤经 50 mg/L  $\text{HNO}_3$  溶液浸提后的有效态重金属含量如表 1 所示。各样点表层有效态含量占其总量的百分比范围绝大多数是: Cu 为 30.2 % ~ 76.8 %, Pb 为 32.4 % ~ 68.8 %, Zn 为 15.1 % ~ 89.5 %, Cd 为 16.6 % ~ 94.5 %。

##### 3.1.3 土壤重金属间的伴生关系及有效态间的相

关性 对研究区重金属元素及其形态间相关性的统计结果表明, 除 Cu 表现为负相关外, 其余 3 种金属均存在显著正相关关系 (表 2), 这与重金属形态、离子交换性能以及土壤特性、污染物存在时间、浸提剂类型等因素密切相关。本研究的样点多数分布在金属矿区及冶炼厂的周围, 土壤中的重金属主要来自于人为源污染, 这是导致某些重金属总量与

表 2 土壤重金属间的伴生关系以及重金属总量与有效态含量间的相关系数

Table 2 Concomitance between heavy metals and correlation coefficients between total and available heavy metals in contaminated soil

总量 Cu	有效态 Cu	总量 Pb	有效态 Pb	总量 Zn	有效态 Zn	总量 Cd	有效态 Cd
总量 Cu							
有效态 Cu	-0.429						
总量 Pb	0.895	-0.222					
有效态 Pb	0.890	-0.089	0.898				
总量 Zn	0.924	-0.379	0.971				
有效态 Zn	0.282	0.688	0.583	0.641	0.609		
总量 Cd	0.798	-0.120	0.940	0.797	0.930		
有效态 Cd	0.311	0.613	0.562	0.716	0.594	0.988	0.712

注: n=10, 显著水平  $\alpha=0.05$

有效态含量间相关性较高的主要原因。

### 3.2 土壤重金属污染评价

3.2.1 地累积指数法( $I_{geo}$ )评价 地累积指数法是德国学者 Muller 于 1969 年提出<sup>[11]</sup>、在欧洲发展起来的广泛用于研究沉积物中重金属污染程度的定量指标,尤其用于研究现代沉积物中重金属污染的评价。地累积指数的计算式如下:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (k \times B_n)]$$

式中:  $C_n$  是元素  $n$  在沉积物中的浓度;  $B_n$  是沉积物中该元素的地球化学背景值(本文评价背景值采用上述锦西地区土壤环境重金属背景值);  $k$  为考虑各地岩石差异可能会引起背景值的变动而取的系数

(一般取值为 1.5)。

地累积指数可分为几个级别,如 Forstner 等<sup>[12]</sup>分为 7 级,0~5 级,表示污染程度由无至极强。最高一级(6 级)的元素含量可能是背景值的几百倍。

经地累积指数公式计算后,评价的结果如图 1 所示。除稻池村处采样点 Cd 属强污染、葫芦岛冶炼厂处 Pb 属中等污染、兰家沟处 Cd 属中等污染、宽邦 Pb 属中等污染外,这几个样点处其他 3 种金属元素均为无-中等污染程度;距尾矿坝 50 m 处 Cu 属中-强污染、Pb 属强-极强污染、Zn 属强污染、Cd 属极强污染;距尾矿坝 200 m 处 Cu 属中等污染、Pb 属强污染、Zn 属中-强污染、Cd 属极强污染。

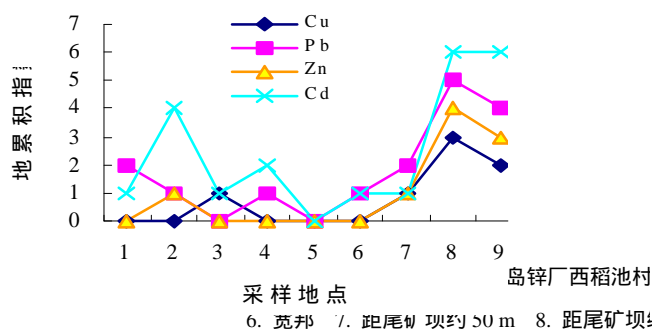


图 1  $I_{geo}$  法对土壤样品中重金属污染水平的评价结果

Fig. 1 Assessment of heavy metal pollution level of soil samples with  $I_{geo}$  method

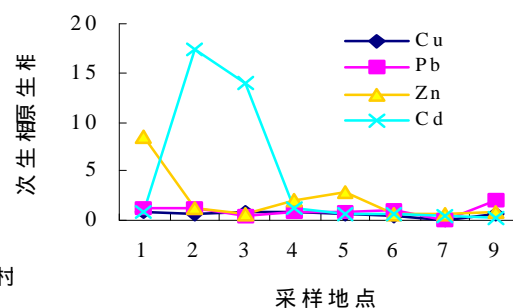


图 2 RSP 法对土壤样品中重金属污染水平的评价结果

Fig. 2 Assessment of heavy metal pollution level of soil samples with RSP method

### 3.2.2 次生相与原生相分布比法(RSP)评价

地累积指数评价方法是按重金属的总含量进行评价的,仅可一般地了解重金属的污染程度,难以区分重金属的自然来源和人为来源,也难以反映沉积物中重金属的化学活性和生物可利用性。Thomas 和 Meybeck<sup>[13]</sup>指出,在未受污染条件下,大部分重金属分布于矿物晶格中和存在于作为颗粒物包裹膜的 Fe、Mn 氧化物中;而在污染条件下,人为源的重金属主要以被吸附的形态存在于颗粒物表面或与颗粒物中的有机质结合。陈静生把颗粒物中的原生矿物称为原生地球化学相(简称原生相),把原生矿物的风化产物(如碳酸盐和 Fe、Mn 氧化物等)和外来次生物质(如有机质等)统称为次生地球化学相(简称次生相),并提出用存在于各次生相中金属的总百分含量与存在于原生相中金属的百分含量的比值来反映和评价颗粒物中重金属的来源和污染

水平,并应用于鄱阳湖沉积物 Cu 污染的评价研究中,获得理想效果<sup>[14]</sup>。冯新斌等人<sup>[15]</sup>提出,用硝酸浸提出的那部分元素,在表生环境条件下,也容易被风化而带出。故本文采用经硝酸浸提出的那部分重金属作为次生地球化学相进行评价。评价结果如图 2 所示。可以看出,葫芦岛冶炼厂处 Pb、Zn 元素的比值分别为 1.2 和 8.5;稻池村 Pb、Zn、Cd 元素比值分别为 1.2、1.2、17.3;水泉地区 Cd 元素比值是 14;显现人为污染严重,其余样点如八家子尾矿坝附近,各样点的金属元素比值虽然较小,反映出的人为污染不甚明显,但并不一定就意味着人为污染不严重。

综合上述两种评价结果,后者除能反映出污染物来源外,同时还能反映出污染物类型及污染方式方面的信息。如八家子铅锌矿尾矿坝附近样点,属金属矿山开发区,污染物主要为废岩、尾矿、粉尘

等,多数以飘尘形式进入周围地区,在矿集区内自然污染与人为污染往往同时存在,而且往往后者更为严重。这些样点处尽管重金属总量都很高,然而大多数以残渣态存在于矿物晶格中,属原生相,故 RSP 的比值较小;而金属冶炼厂附近,污染物主要为飘尘及冶炼厂排放的废水,因此,尽管重金属总量不是很高,但其 RSP 比值却较高。

#### 4 结 论

(1) 辽西滨海矿集区表层土壤中 Cu、Pb、Zn、Cd 普遍很高,尤其 Cd、Pb、Zn 的污染状况更应该引起足够的重视。

(2) 研究区域土壤 Cu、Pb、Zn、Cd 总量间存在着密切相关,说明重金属污染来源的伴生性与同源性,在污染土壤改良与修复中应予考虑。

(3) 根据重金属总量按  $I_{geo}$  法进行污染评价的结果是,金属矿山开采区,尤其是尾矿坝附近重金属污染程度更严重;按 RSP 法进行评价的结果是,金属冶炼厂附近人为源污染显得更为突出。

(4) 研究区内重金属污染来源主要是由于金属矿山开采及冶炼厂等,它们的废石、尾矿及选矿废水、粉尘大气沉降等进入附近农田及水系而造成的。然而在矿集区内自然污染与人为污染往往同时存在,且后者更为严重。

致谢:本文的数据在测试过程中得到了辽宁省环境监测中心站的侯春芳高工和辽宁省环境科学研究院尚宏志的帮助!

#### 参考文献

- 1 陈怀满. 土壤-作物系统中重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996, 1 ~ 15
- 2 Hao XZ, Zhou DM, Wang YJ, Cang L, Chen HM. Effect of different amendments on ryegrass growth in copper mine tailings. *Pedosphere*, 2003, 13 (4): 299 ~ 308
- 3 黄铭洪, 骆永明. 矿区土地修复与生态恢复. *土壤学报*, 2003, 40 (2): 161 ~ 169
- 4 张乃明, 陈建军, 常晓冰. 污灌区土壤重金属累积影响因素研究. *土壤*, 2002, 33 (2): 90 ~ 93
- 5 Lin C, Lin J. Heavy metals in a suldic minespoil: Fractions and column leaching. *Pedosphere*, 2003, 13 (1): 75 ~ 80
- 6 滕彦国, 倪师军, 虞先国, 张成江. 应用标准化方法评价攀枝花地区表层土壤的重金属污染. *土壤学报*, 2003, 40 (3): 374 ~ 379
- 7 潜婉英, 石厥民, 陈静生. 锦州湾重金属含量分布特征、形态与界面过程. 见: 陈静生, 周家义主编. 中国水环境重金属研究. 北京: 中国环境科学出版社, 1992, 171 ~ 188
- 8 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- 9 方圆, 赵智杰, 孙卫玲, 黄兵, 倪晋仕. 深圳湾潮间带湿地沉积物的重金属分布特征. *应用基础与工程科学学报*, 2000, 8 (4): 343 ~ 352
- 10 国家环境保护局. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- 11 Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Gefjournal*, 1969, 2: 108 ~ 118
- 12 Forstner U, Ahlf W, Calmano W, et al. Sediment criteria development contributions from environmental geochemistry to water quality management, In: Heling D, Rothe P, Forstner U, et al. eds. *Sediments and environmental geochemistry; Selected aspects and case histories*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1990, 311 ~ 338
- 13 Chapman D. Water quantity assessment. London: Chapman & Hall Ltd., 1992, 121 ~ 134
- 14 陈静生. 铜在沉积物各相中分配的实验模拟与数值模拟研究 以鄱阳湖为例. *环境科学学报*, 1987, 7 (2): 140 ~ 149
- 15 冯新斌, 洪业汤. 汞的环境地球化学研究进展. *地质地球化学*, 1997, 4: 104 ~ 108

## POLLUTION OF HEAVY METALS IN METAL DEPOSITS OF WESTERN LIAONING AND ITS ASSESSMENT

ZHOU Xiu-yan<sup>1</sup> WANG En-de<sup>1</sup> WANG Hong-zhi<sup>2</sup>

(1 Resources and Citil Engineering Institute, Northeastern University, Shengyang, 110004;

2 Liaoning Environmental Monitoring Central Station, Shenyang, 110031)

**Abstract** An investigation and assessment of pollution of soils was carried out at metal mining, smeltery, and farmland irrigated with sewage in Western Liaoning. The results indicated that concentrations of heavy metals in these sites were higher above the background values. The high concentrations of Cd, Pb and Zn, in particular, should arouse more attention since they were well over the Governmental Standards in China for soils of agricultural use. Some companion relations existed between various metals, such as Pb with Cd and Zn. It is concluded that by using the  $I_{geo}$  method for determination, the degree of contamination was higher in the mining area and by using the RSP method it was higher in the soil around the smeltery.

The heavy metals in the soil mainly come from untreated sewage used for irrigation, disposal of tailings and slurry from metal ore mining.

**Key words** Heavy metals, Contamination, Assessment, Source

\*\*\*\*\*

(上接第 381 页)

different soil nutrients ranged between 0.17~0.27, showing a significant spatial variability, namely, when large in scale, soil spatial variability is low and when medium or small in scale, the variability is high (with small C.V. and kurtosis). A typical semivariogram structure was observed in samples of all scales, showing that the Geostatistic method works in analyzing soil nutrient spatial variability in samples of all scales. In samples small in scale soil nutrients have strong spatial autocorrelation (nugget value is among 0~0.17), and soil O.M. content constant spatial autocorrelation, while in samples medium or large in scale, the soil nutrient spatial autocorrelation is medium, but weak with soil Avail. P. Spatial interpolation and cross-validation showed that spatial prediction data and measured data fitted very well with the spherical model, and that no matter whether large, medium or small in scale, spatial analysis and prediction with the Geostatistical technology is a useful tool in soil spatial variability analysis and precision fertilization. The precision of prediction is higher in small scale than in large or medium scale. Among soil O. M., soil total N and soil available P, the prediction of soil O. M. has the highest precision.

**Key words** Soil spatial variability, Interpolation, Sampling scale