

贵州铜仁松桃典型锰矿区锰矸石重(类)金属赋存状态及生态风险分析

徐进鸿^{1,2}, 刘亚峰¹, 杨周^{1,2}, 赵海^{1,2}, 徐海^{1,2}, 龙胜桥^{1,2,*}

(1. 铜仁学院 资源与环境研究所, 贵州 铜仁 554300; 2. 铜仁学院 梵净山国家公园研究院, 贵州 铜仁 554300)

摘要: 该研究旨在探讨铜仁松桃典型锰矿区的锰矸石中重(类)金属的分布特征和潜在生态风险。通过对锰矸石中重(类)金属(Mn、Pb、As、Cr、Ni、Cu、Zn和Cd)的总量和赋存形态进行分析,并采用风险评估指数和次生相原生相分布比值法对其环境效应进行评价,揭示重(类)金属潜在的污染风险。结果显示:锰矸石中Mn和As的含量分别为3 820~138 500 mg/kg和21.3~72.8 mg/kg,分别当地土壤地球化学背景值的7.96~243.80和1.20~4.11倍,其余重(类)金属含量则低于或与当地土壤背景相似;BCR分析结果显示Mn的弱酸提取态和次生相占比较高,分别为7.84%~39.53%和92.34%~98.83%;风险评估指数和次生相原生相分布比值法表明Mn是主要的环境生态风险因子,存在重度污染风险,大部分样品中Cd、Ni、Cu、Pb和Zn则存在中-低度污染风险。

关键词: 重(类)金属;赋存状态;锰矸石;铜仁

中图分类号: X142 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3724/EE.1672-9250.2024.52.028

锰(Mn)是一种战略性关键金属元素,在新材料、航空航天和高尖端武器等产业具有十分重大的战略意义^[1-2]。铜仁地区是亚洲最大的锰矿产地,已发现普觉、道坨、桃子坪、高地等多个隐伏超大型锰矿床,累计探明储量超过7亿吨,为我国锰矿资源安全提供重要保障^[3-4]。但是由于选冶技术、环保设施和管理等原因,在锰矿开采、冶炼和加工过程中产生大量工业废渣、废水和废气,对矿区周边的土壤、地下水等造成严重的生态环境危害^[5-12]。

前人已对铜仁锰矿区重(类)金属污染问题做了大量研究工作。马先杰等^[13](2018)以流经典型锰矿区的地表水及表层沉积物为研究对象,通过测定其Cr、Mn、Cu、Zn、Cd、Pb、As、Hg含量,发现Mn对地表水存在严重污染。陆凤等^[14](2018)通过Tessier连续萃取法分析铜仁松桃典型锰矿区锰矿渣中Mn元素的赋存形态,认为其生物可利用系数较高,存在生态风险较大。任军等^[15](2021)评价了典型锰矿废渣堆场的重(类)金属污染风险、草本植物的类群及重(类)金属吸收特征,发现Mn和Cd是锰矿废渣堆场的主要污染元素。谢蔚嵩等^[16](2022)依据2015—2019年松桃河的8个典型断面的总锰

监测数据认为,该流域的上游水质较好且稳定,而中游污染严重,下游水质有所恢复,主要断面锰浓度总体呈下降趋势。余高等^[17](2023)研究了锰矿周边农田土壤重(类)金属污染和生态风险,发现农田土壤中Cu、Zn、Cr、Ni、Mn和Hg的平均含量均高于贵州省土壤背景值。

锰矸石是锰矿开采过程中形成的固体废弃物,大量堆积不仅浪费了耕地资源,而且由于其持水能力差,雨水淋滤可能会导致矸石中的重(类)金属向周边迁移扩散,进入河流和周边田地,对环境 and 生态造成二次污染。前人研究发现湖南湘潭红旗和重庆溶溪矿区锰矸石中Mn是主要污染元素^[18-19],但已有研究缺少对锰矸石中重(类)金属赋存状态和生物有效性的分析。因此本文选择对贵州省铜仁市松桃苗族自治县典型锰矿区7个矸石场开展重金属(Mn、Pb、As、Cr、Ni、Cu、Zn和Cd)的总量和赋存形态分析(图1),探讨其主要控制因素及潜在生态风险。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

松桃苗族自治县位于贵州省铜仁市北部,矿产资

收稿日期: 2024-04-24; 改回日期: 2024-06-24

基金项目: 铜仁市科技计划项目(铜市科研(2022)64号、铜市科研(2022)60号);铜仁学院博士科研启动基金项目(trxyDH2106)。

第一作者简介: 徐进鸿(1989—),男,副教授,主要研究方向为矿床地球化学。email:jgyxjh@gztrc.edu.cn。

*通信作者: 龙胜桥(1990—),男,副教授,主要研究方向为环境污染与修复。email:jgylsq@gztrc.edu.cn。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

源丰富,包括锰、磷和重晶石等。其中已探明锰矿储量约7.4亿吨,目前有5家锰矿绿色开采企业在运营。该县与湖南省花垣县和重庆市秀山县被称为中国“锰三角”。研究区海拔在285~2 493 m之间,属于中亚热带湿润季风气候,雨热同季,年均气温16.5℃;境内大小河流共148条,均属长江流域,包括松江河、河界营河、甘龙河等。

1.2 样品采集与实验分析

松桃作为我国重要的锰矿资源基地,在孟溪镇和冷水溪镇已发现多个大型-超大型矿床,包括新发现的道坨和桃子坪超大型锰矿床。现有锰矿绿色开采企业2家,开采矿山9处。为了分析研究区重(类)金属污染情况,本次研究对位于松桃县孟溪镇和冷水溪镇7个锰矿山的矽石场进行采集工作(图1)。这7个锰矿山具有相似的矿床成因、矿石选冶技术、地质地貌特征及锰矽石处理方式,根据矽石场大小,每个矿山选择采集0~30 cm层的锰矽石5~8件混合均匀后作为代表样,于自封袋中分类编号、密封保存。将采集的7件代表性样品在室内原状风干,剔除杂质后研磨并过200目(孔径0.074 mm)尼龙筛后用封存备用。

锰矽石重(类)金属总量和形态分析在澳实分析检测(广州)有限公司进行,分析过程中采用空白试剂和

MRGeo08地质标样进行质量控制^[20]。研磨后的粉末样品经过四酸(HCl-HClO₄-HNO₃-HF)消解后,在Agilent 5110型ICP-OES上采用原子吸收光谱法测定锰矽石重金属总量,检测限为0.01 mg/kg,分析数据见表1。

重(类)金属形态分析采用改进BCR法分别对弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态进行提取,并通过原子吸收光谱法测定^[22-23],提取流程依据《土壤环境监测技术规范》(HJT 166—2004)。其中弱酸提取态采用1 mol/L的CH₃COOH进行提取,可还原态采用0.04 mol/L的NH₂OH·HCl和20%的CH₃COOH进行提取,可氧化态采用0.02 mol/L的HNO₃和30%的H₂O₂进行提取,残渣态采用进行四酸(HCl-HClO₄-HNO₃-HF)消解。

1.3 评价方法

(1) 风险评估指数法

风险评估指数法(Risk assessment coding method, RAC)广泛应用于评价沉积物中重(类)金属的生物可利用性和生物有效组分的污染程度,其定义为弱酸提取态占沉积物中重(类)金属总量的比例^[24-25]。计算公式如下(1)所示:

$$RAC=A_i/T_i\times 100\% \tag{1}$$

式中,A_i为重(类)金属的弱酸提取态浓度(mg/kg),T_i表示为重(类)金属总量浓度(mg/kg),弱酸提取态比例越

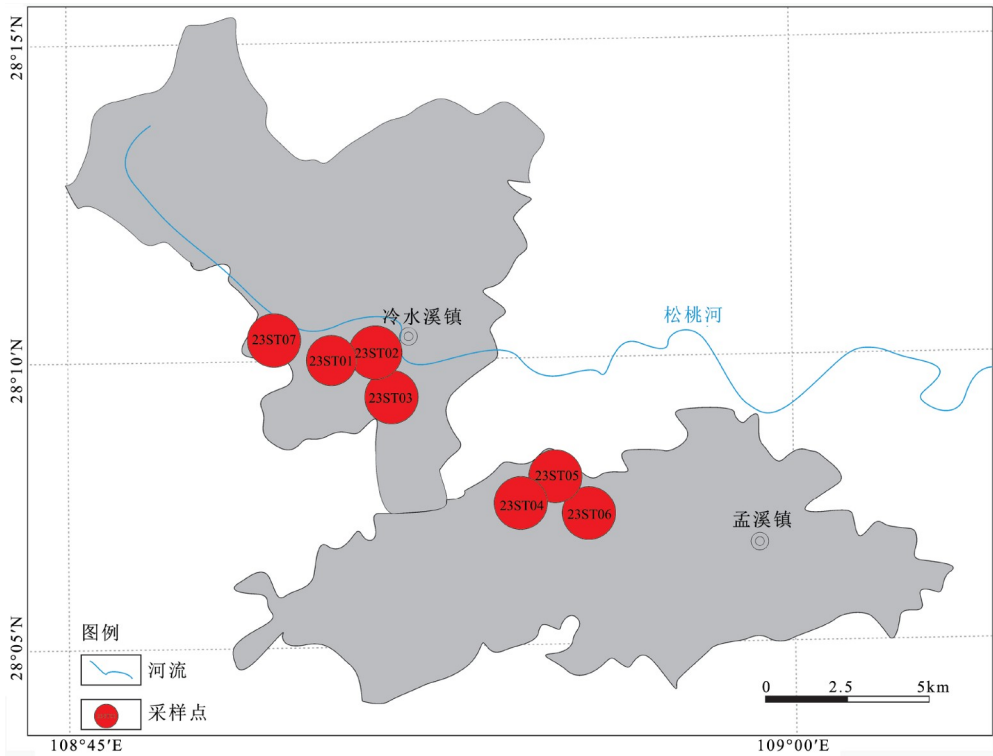


图1 铜仁松桃典型锰矿区锰矽石采样点位分布图

Fig.1 Sampling sites of manganese gangue in Songtao typical manganese ore area of Tongren

表1 铜仁地区锰矸石重(类)金属含量和赋存状态分析结果

Table 1 Content and occurrence of heavy metals (metalloids) in manganese gangue in Tongren area

元素	样品编号	总量	弱酸提取态	可还原态	可氧化态	残渣态
/mg/kg						
Mn	23ST01	3 820	1 250	2 210	244	273
	23ST02	4 520	1 790	2 220	277	355
	23ST03	66 000	6 530	56 300	4 260	1 160
	23ST04	138 500	10 900	105 000	20 900	5 310
	23ST05	103 500	13 000	82 200	8 090	1 230
	23ST06	109 000	12 500	84 100	13 600	2 550
	23ST07	135 000	11 500	115 000	11 400	2 560
	MRGeo08实测值	558	23.4	109	16.1	439
	MRGeo08推荐值 ^[20]	568	—	—	—	—
	铜仁土壤背景值 ^[21]	568	—	—	—	—
As	23ST01	46.7	1.18	17.5	16.3	13.9
	23ST02	72.8	1.80	24.1	20.4	28.2
	23ST03	21.5	<0.01	9.73	5.84	8.99
	23ST04	33.3	<0.01	3.90	0.16	26.2
	23ST05	34.0	<0.01	5.22	2.33	26.4
	23ST06	29.8	<0.01	3.31	0.69	24.7
	23ST07	21.3	0.49	6.47	2.59	12.2
	MRGeo08实测值	33.0	0.58	2.87	3.68	27.6
	MRGeo08推荐值 ^[20]	33.2	—	—	—	—
	铜仁土壤背景值 ^[21]	17.7	—	—	—	—
Cd	23ST01	0.23	0.03	0.01	0.09	0.08
	23ST02	0.52	0.02	0.04	0.22	0.13
	23ST03	0.07	0.02	<0.01	0.07	<0.01
	23ST04	0.35	0.12	0.11	0.11	0.06
	23ST05	0.32	0.11	0.05	0.09	0.08
	23ST06	0.24	0.08	0.05	0.05	0.01
	23ST07	0.04	<0.01	0.02	0.03	<0.01
	MRGeo08实测值	2.24	0.45	0.50	1.09	0.26
	MRGeo08推荐值 ^[20]	2.25	—	—	—	—
	铜仁土壤背景值 ^[21]	0.172	—	—	—	—
Cu	23ST01	29.5	0.73	1.97	22.1	5.49
	23ST02	37.9	0.53	2.40	28.2	5.63
	23ST03	17.9	0.11	0.50	15.4	2.50
	23ST04	28.3	0.71	0.91	14.6	9.40
	23ST05	36.2	1.02	1.56	25.3	9.98
	23ST06	34.8	0.90	1.25	22.3	11.1
	23ST07	22.1	0.04	0.19	17.4	4.50
	MRGeo08实测值	631	8.06	3.54	504	72.8
	MRGeo08推荐值 ^[20]	631	—	—	—	—
	铜仁土壤背景值 ^[21]	631	—	—	—	—

(续表1)

元素	样品编号	总量	弱酸提取态	可还原态	可氧化态	残渣态
/mg/kg						
Cu	铜仁土壤背景值 ^[21]	28.1	—	—	—	—
	23ST01	19.4	2.20	6.13	7.53	2.77
	23ST02	27.8	3.76	9.90	7.84	3.22
	23ST03	21.1	0.55	5.31	4.24	10.57
	23ST04	18.6	0.05	8.28	1.27	8.41
	23ST05	20.7	0.10	8.68	0.56	10.93
	23ST06	21.4	0.06	8.27	1.38	11.75
	23ST07	20.1	0.66	2.45	0.93	15.39
	MRGeo08实测值	1 080	319	645	41.4	77.8
	MRGeo08推荐值 ^[20]	1073	—	—	—	—
Pb	铜仁土壤背景值 ^[21]	25.2	—	—	—	—
	23ST01	43.0	0.44	0.99	0.49	44.6
	23ST02	38.0	0.25	1.13	0.25	39.7
	23ST03	25.0	<0.01	<0.01	0.02	20.5
	23ST04	19.0	<0.01	<0.01	<0.01	19.4
	23ST05	23.0	<0.01	<0.01	<0.01	24.4
	23ST06	21.0	<0.01	<0.01	<0.01	23.6
	23ST07	23.0	<0.01	<0.01	<0.01	24.6
	MRGeo08实测值	92.0	1.07	30.6	2.14	73.1
	MRGeo08推荐值 ^[20]	92.0	—	—	—	—
Cr	铜仁土壤背景值 ^[21]	67.4	—	—	—	—
	23ST01	27.4	1.39	4.49	12.4	7.08
	23ST02	30.3	1.20	4.41	15.3	6.03
	23ST03	13.0	0.75	2.13	9.80	2.21
	23ST04	22.9	3.61	7.51	8.85	3.65
	23ST05	25.2	4.88	7.29	10.4	4.66
	23ST06	23.1	3.76	5.76	11.3	5.02
	23ST07	12.2	0.47	1.59	9.01	1.58
	MRGeo08实测值	691	13.4	71.3	490	68.4
	MRGeo08推荐值 ^[20]	686	—	—	—	—
Ni	铜仁土壤背景值 ^[21]	34.7	—	—	—	—
	23ST01	65	2.09	4.17	24.7	28.3
	23ST02	88	2.14	5.33	36.4	32.4
	23ST03	72	2.02	5.26	33.6	30.1
	23ST04	58	4.85	13.8	21.3	18.7
	23ST05	60	6.14	14.0	21.1	20.0
	23ST06	55	5.66	14.1	14.0	19.3
	23ST07	35	1.09	4.38	11.4	20.3
	MRGeo08实测值	804	141	179	384	101
	MRGeo08推荐值 ^[20]	793	—	—	—	—
Zn	铜仁土壤背景值 ^[21]	94.6	—	—	—	—

大,说明沉积物中重(类)金属的生物可利用性越高,生态风险越大。重(类)金属风险程度按风险评估指数分为5个等级: $RAC \leq 1\%$ (无风险)、 $1\% < RAC \leq 10\%$ (低风险)、 $10\% < RAC \leq 30\%$ (中等风险)、 $30\% < RAC \leq 50\%$ (高风险)、 $RAC > 50\%$ (极高风险)。

(2) 次生相原生相分布比值法

次生相原生相分布比值法(Ratio of secondary phase to primary phase, RSP)根据活动性的差异可将重(类)金属分为原生相及次生相,其中残渣态为原生相,而弱酸提取态、可还原态和可氧化态为次生相。通过原生相和次生相的分配比例可以反映重(类)金属的污染程度^[25]。计算公式为(2)所示:

$$RSP = M_{\text{sec}} / M_{\text{prim}} \quad (2)$$

式中, M_{sec} 代表重(类)金属次生相含量,是弱酸提取态、可还原态与可氧化态含量之和; M_{prim} 为重(类)金属原生相含量,即残渣态重(类)金属含量。重(类)金属污染程度按次生相原生相分布比值大小可分为4个等级: $RSP \leq 1$ (无污染)、 $1 < RSP \leq 2$ (轻度污染)、 $2 < RSP \leq 3$ (中度污染)、 $RSP > 3$ (重度污染)。

2 结果与讨论

2.1 重(类)金属含量

本次研究表明铜仁松桃典型锰矿区中锰矿石的Mn含量介于3 820~138 500 mg/kg,平均含量到达78 073 mg/kg,是铜仁土壤地球化学背景值的141倍(表1)^[21]。锰矿石作为锰矿开采过程中产生的废石,其Mn的含量变化较大,例如本次研究的锰矿石中Mn含量在1号采样点最低,仅为3 820 mg/kg,但在4号采样点最高,为138 500 mg/kg;此外冷水4个矿山的锰矿石中Mn的含量为3 820~135 000 mg/kg,平均为52 335 mg/kg;而孟溪3个矿山的锰矿石中Mn的含量相对较高,为103 500~138 500 mg/kg,平均为117 000 mg/kg。周莹莹^[18]研究表明湖南省湘潭市红旗锰矿区尾矿锰矿石的Mn含量达到11 800 mg/kg,是湖南省土壤背景值26.7倍。黄小娟等^[19]研究表明重庆溶溪锰矿锰矿石中Mn含量为9 898~120 565 mg/kg,平均含量到达48 382 mg/kg,分别是重庆土壤背景值和全国土壤背景值的74和83倍。铜仁松桃、重庆溶溪和湘潭红旗锰矿均产于震旦纪大塘坡组第一段含锰黑色页岩系中,发育上下两层矿体,属于碳酸盐型锰矿,锰主要以菱锰矿、钙菱锰矿存在;但部分锰矿暴露地表后,会形成以硬锰矿、软锰矿和水锰矿为主的氧化锰矿石;由于矿体层厚和品位变化较大,部分矿石也作为废石堆砌,导致锰矿石中Mn的含量变化

较大^[3,4]。

锰矿石中As的含量为21.3~72.8 mg/kg,平均含量为39.3 mg/kg,超过铜仁土壤地球化学背景值(表1)^[21],但低于湘潭红旗锰矿区尾矿锰矿石的As含量(平均为120 mg/kg)^[19]。As作为半金属元素,通常赋存在毒砂和黄铁矿中。大塘坡组锰黑色页岩系中黄铁矿含量较高,多以星点状、细脉状产出,少量以集合体形式存在^[3-4]。研究表明这些黄铁矿中As含量较高,介于4 200~7 200 mg/kg,平均为5 700 mg/kg^[4]。因此这些富砷黄铁矿可能导致锰矿石中As含量较高。

锰矿石中Cd的含量为0.04~0.52 mg/kg,平均含量为0.26 mg/kg,大部分与铜仁土壤地球化学背景值相似(表1)^[21],明显低于重庆溶溪锰矿锰矿石的Cd含量。黄小娟等^[19]研究表明重庆溶溪锰矿锰矿石中Cd含量为2.40~6.82 mg/kg,平均含量到达3.91 mg/kg,是重庆土壤背景值和全国土壤背景值的49和56倍。

锰矿石中Cu、Pb和Zn的含量分别为17.9~37.9 mg/kg、18.6~27.8 mg/kg和35.0~88.0 mg/kg,大部分低于铜仁土壤地球化学背景值^[21],这与湘潭红旗和重庆溶溪矿区的锰矿石分析结果相似^[18-19]。这3种元素为亲硫元素,主要以硫化物形式存在。松桃地区锰矿石中这3种元素的含量较低,可能与该地区锰矿中存在极少量黄铜矿、方铅矿和闪锌矿有关^[4]。

锰矿石中Cr含量为19.0~43.0 mg/kg,均低于铜仁土壤地球化学背景值(表1)^[21]。Cr是亲石元素,可能主要赋存在大塘坡组硅酸盐矿物中^[3-4]。锰矿石中Ni含量为12.2~30.3 mg/kg,均低于铜仁土壤地球化学背景值(表1)^[21]。由于Ni是亲硫元素,会进入黄铁矿晶格中,因此松桃地区锰矿石中Ni含量较低,可能与该地区锰矿总黄铁矿的Ni含量较低有关^[4]。

2.2 重(类)金属赋存形态

重(类)金属的存在形态决定了他们在环境中的迁移扩散能力和生物利用有效性^[26-28]。弱酸提取态的重(类)金属在环境发生变化时会向水体中迁移并可以直接被生物利用^[29]。BCR分析结果显示研究区锰矿石中Mn的弱酸提取态为1 249~12 982 mg/kg,占4种形态的比例为7.84%~39.53%(图2),表明锰矿石中Mn具有较强的活动性和迁移能力,与湘潭红旗矿区锰矿石中Mn的赋存状态研究结果一致^[18]。此外,锰矿石中活动性和迁移能力较强的元素还有Cd和Ni,它们的弱酸提取态分别为0.02~0.12 mg/kg和0.47~4.88 mg/kg,占4种形态的比例分别为4.38%~33.57%和3.81%~19.35%(图2)。Cu、Pd和Zn的弱酸提取态分别为0.11~1.02 mg/kg、

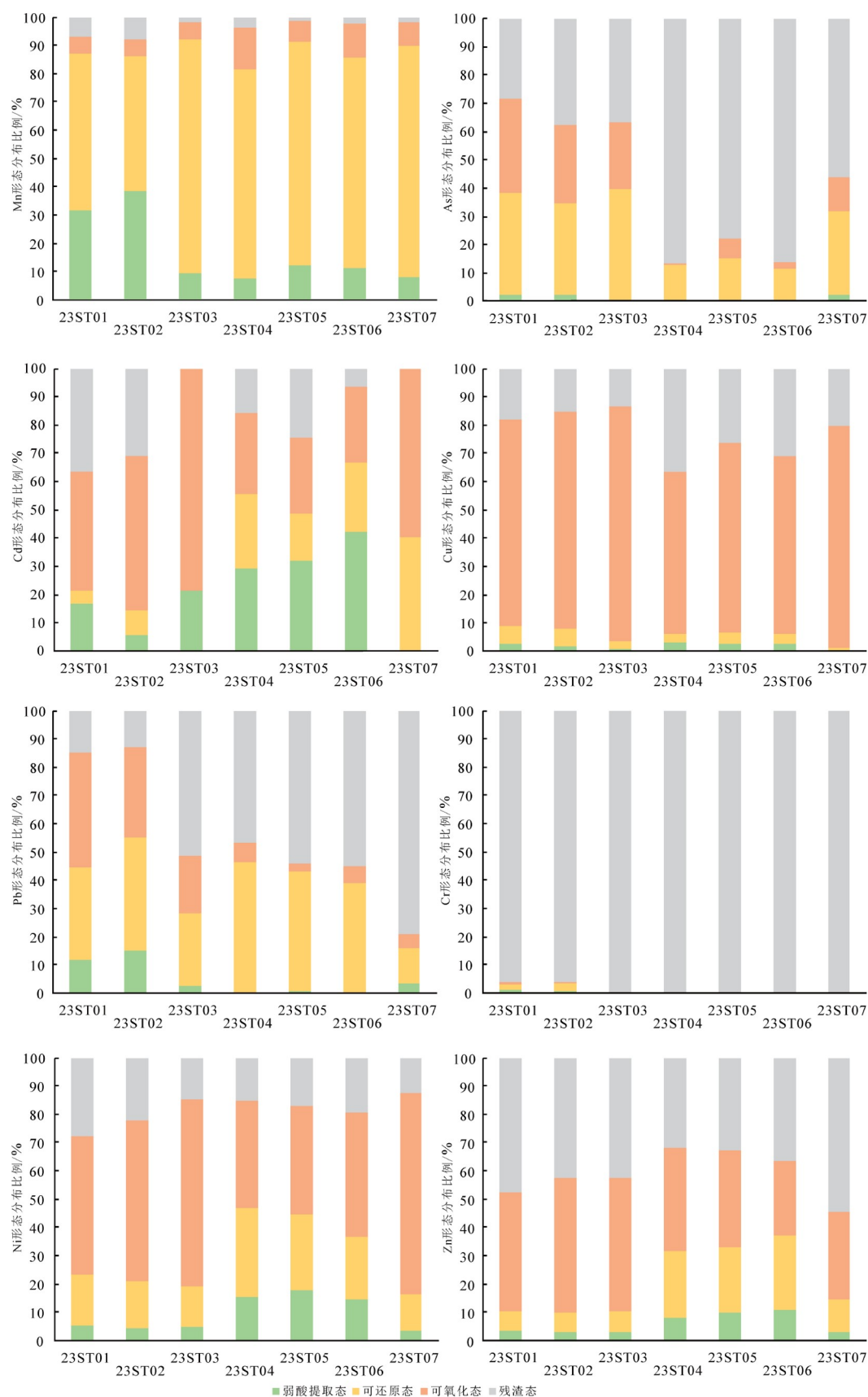


图2 铜仁松桃典型锰矿区锰矸石重(类)金属赋存状态堆积图

Fig.2 Stacking diagram of heavy metals (metalloids) occurrence in manganese gangue from Songtao typical manganese ore area in Tongren

0.05~3.76 mg/kg和1.09~6.14 mg/kg, 占四种形态的比例分别为0.16%~2.81%、0.27%~13.51%和2.43%~10.29% (图2)。大部分研究点的As和Cr弱酸提取态低于检测线,最高分别为1.80 mg/kg和0.44 mg/kg, 最大值占四种形态的比例分别为2.54%和1.01%(图2)。

在环境氧化还原电位降低或水体缺氧时,可还原态的重(类)金属会释放到环境中,造成潜在危害;在环境氧化条件较强时,可氧化态的重(类)金属会释放到环境中,造成潜在污染;这两种相态重(类)金属与弱酸提取态的重(类)金属共同构成次生相弱酸提取态的重(类)金属^[30]。BCR分析结果显示,研究区锰矸石中Mn和Cd的次生相占比最高,分别为92.34%~98.83%和63.36%~93.52%(图2)。Cu和Ni的次生相占比次之,分别为63.29%~86.51%和72.09%~87.50%(图2)。As、Pb和Zn的次生相占比较低,分别为43.86%~71.59%、20.83%~86.96%和45.37%~68.14%(图2)。Cr的次生相占比最低,仅为3.93%~4.14%(图2)。

重(类)金属残渣态主要存在于矿物的晶格中,相对较为稳定,通常不易对环境造成危害,也称原生相重(类)金属^[30]。BCR分析结果显示研究区锰矸石中Cr的残渣态占比最高,达到95.86%~100%(图2)。其次是As、Pb和Zn,3者的残渣态占比分别为28.41%~86.61%、13.04%~79.17%和31.86%~54.63%(图2)。Cd、Cu和Ni的残渣态占比相对较低,分别为6.48%~36.64%、13.49%~36.71%和12.50%~27.91%(图2)。而Mn的残渣态占比最低,仅为1.17%~7.66%(图2)。

2.3 重(类)金属生态风险评价

在环境发生变化时,弱酸提取态的重(类)金属会从沉积物中迁移至水体并直接被生物利用^[29-30]。风险

评估指数法有助于更好地评估沉积物中重(类)金属的生物可利用性和生物有效组分的污染程度^[24-25]。部分样品中Mn和Cd的RAC指数超过30,属于高风险等级(30<RAC≤50) (图3a)。部分样品中Pb、Ni和Zn达到中等风险,RAC指数最高分别为13.51、19.35和10.29(图3a)。锰矸石中As、Cu和Cr全部处于低风险,且大部分样品中As和Cr的弱酸提取态低于检测线(图3a)。

生物可直接吸收利用的主要是弱酸提取态的重(类)金属,可还原态和可氧化态在环境发生改变后可被生物吸收,而原生相(残渣态)几乎不能被生物利用^[30]。根据原生相和次生相的分配比例(RSP)可以反映重(类)金属的污染程度^[25]。所有锰矸石中Mn的RSP指数介于12.06~84.20之间,全部为重度污染(3<RSP)(图3b)。Ni、Cd、Cu和Pb的RSP指数最高分别为7.00、5.29、6.41和6.67,部分属于重度污染(图3b)。样品中Zn和As的RSP指数最高分别为2.14和2.52之间,大部分为轻度污染或无污染(图3b)。Cr全部处于低风险,且大部分样品的次生相低于检测线(图3b)。

RAC和RSP分析显示松桃锰矸石中Mn和Cd存在较高的生态风险,这与前人研究结果一致^[19]。黄小娟等^[19]发现重庆溶溪矿区锰矸石场绝大部分植物地上部的Mn和Cd都超出正常范围的上限值。BCR分析显示Mn的可还原态和弱酸提取态占比较大,可氧化态和残渣态占比较低,表明Mn可能主要存在于菱锰矿、钙菱锰矿、硬锰矿、软锰矿和水锰矿中^[34]。与Mn不同,Cd主要氧化态为主,可还原态和弱酸提取态次之,残渣态含量最低,表明Cd可能主要存在于硫化物中^[25,27-28]。RAC和RSP分析显示部分锰矸石中Pb、As、Ni、Cu和Zn存在中等或者重度污染风险(图3),BCR分析显示这些元素的

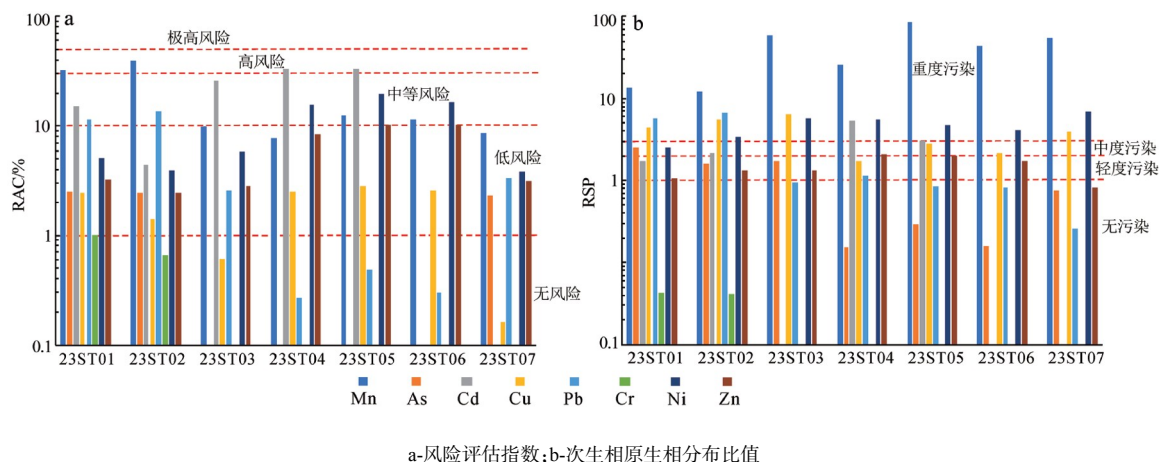


图3 铜仁松桃典型锰矿区锰矸石重(类)金属潜在生态风险指数评价

Fig.3 Potential ecological risk index of heavy metals (metalloids) in manganese gangue from Songtao typical manganese ore area in Tongren

可氧化态占比最高,其次为可还原态,而弱酸提取态占比最低(图2),表明这些元素可能主要与有机物和硫化物结合,部分与锰矿石中铁锰水合氧化物结合^[25,28]。RAC和RSP分析显示锰矿石中Cr全部处于低风险,且大部分样品的次生相低于检测线,残渣态占比最高,Cr可能主要存在硅酸盐矿物中(图3b)^[25]。

模拟实验表明暴雨或偏碱性的降雨会导致锰矿石中Mn迅速被淋滤带出^[18]。铜仁松桃属于亚热带大陆季风气候,雨热同期,雨水充沛,物理和化学风化作用都较强。2022年铜仁市生态环境状况公报显示中心城区降水pH值范围为6.47~7.93,平均为6.90。铜仁松桃地区的锰矿石主要为黑色岩系,易被风化,锰主要以菱锰矿和钙菱锰矿形式存在,因此暴雨会导致菱锰矿和钙菱锰矿发生淋滤,使得Mn从锰矿石中迁移到水体中,并被矿区植物直接利用,存在较高的生态风险。丰沛的降雨还会导致碳酸盐矿物发生淋溶,同时伴随着硫化物的氧化作用,促使Cd、Pb、As、Ni、Cu和Zn向环境中迁移,而

Cr则相对稳定地存在于硅酸盐矿物中,生态风险较低。

3 结论

1) 锰矿石中Mn和As的含量分别是铜仁土壤地球化学背景值的7.96~243.80倍和1.20~4.11倍,Cd和Cu大部分与铜仁土壤地球化学背景值相似。

2) BCR分析结果显示,锰矿石中重(类)金属中弱酸提取态占比最高的元素是Mn,其次为Cd、Ni、Cu、Pb、Zn和As,占比最低为Cr;次生相占比最高的是Mn,其次为Cd、Cu、Ni、As、Pb和Zn,占比最低为Cr。

3) 风险评估指数和次生相原生相分布比值法显示,锰矿石中Mn为主要环境生态风险影响因子,存在重度污染风险;Cd、Ni、Cu、Pb和Zn以中-低度污染风险为主。

致谢:感谢2020级地理科学专业本科生杨应宝、王兵、姚奎和李秀军同学在样品采集和处理过程中给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] 毛景文,袁顺达,谢桂青,等. 21世纪以来中国关键金属矿产找矿勘查与研究新进展[J]. 矿床地质, 2019, 38(5): 935-969.
- [2] 蒋少涌,温汉捷,许成,等. 关键金属元素的多圈层循环与富集机理: 主要科学问题及未来研究方向[J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 112-118.
- [3] 袁良军,周琦,潘文,等. 贵州松桃高地隐伏超大型锰矿床主要特征与找矿实践[J]. 贵州地质, 2019, 36(3): 197-206.
- [4] Wu C Q, Zhang Z W, Xiao J F, et al. Nanhuan manganese deposits within restricted basins of the southeastern Yangtze Platform, China: constraints from geological and geochemical evidence[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 75: 76-99.
- [5] Li M S, Yang S X. Heavy metal contamination in soils and phytoaccumulation in a manganese mine wasteland, South China[J]. Air, Soil and Water Research, 2008, 1(1): 31-41.
- [6] Das A P, Ghosh S, Mohanty S, et al. Advances in manganese pollution and its bioremediation[M]//Soil Biology. Cham: Springer International Publishing, 2015: 313-328.
- [7] Liu K H, Fan L Q, Li Y, et al. Concentrations and health risks of heavy metals in soils and crops around the Pingle manganese (Mn) mine area in Guangxi Province, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(30): 30180-30190.
- [8] Liu K H, Zhang H C, Liu Y F, et al. Investigation of plant species and their heavy metal accumulation in manganese mine tailings in Pingle Mn mine, China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(16): 19933-19945.
- [9] 金修齐,黄代宽,赵书哈,等. 松桃河流域氮和锰污染特征及生态风险评价[J]. 中国环境科学, 2021, 41(1): 385-395.
- [10] 黄钟霆,易盛炜,陈贝贝,等. 典型锰矿区周边农田土壤-农作物重金属污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2022, 43(2): 975-984.
- [11] 肖旭芳,张双龙,郭雯,等. 西南喀斯特地区地表水和地下水环境污染特征与研究展望[J]. 地球与环境, 2023, 51(5): 564-573.
- [12] 刘珈丞,张永江,李希希,等. 锰矿区典型汞排放源——锰矿石中汞溶出排放特征[J]. 环境化学, 2024, 43(4): 1330-1338.
- [13] 马先杰,陆凤,陈兰兰,等. 贵州锰矿区地表水体重金属污染及生态风险评价[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(11): 191-197.
- [14] 陆凤,袁义臣,陈兰兰,等. 贵州松桃典型锰矿区锰渣重金属污染特征研究[J]. 科技创新与应用, 2018, 10: 63-67.
- [15] 任军,石遥,刘方,等. 贵州锰矿废渣堆场重金属污染风险评价及草本植物重金属吸收特征[J]. 草业学报, 2021, 30(8): 86-97.
- [16] 谢蔚嵩,黄代宽,鹿豪杰,等. 电解锰产业集聚区河流锰污染演变趋势和时空分布特征[J]. 环境化学, 2022, 41(1): 315-326.
- [17] 余高,陈芬,张晓东,等. 锰矿区周边农田土壤重金属污染特征、来源解析及风险评价[J]. 环境科学, 2023, 44(8): 4416-4428.
- [18] 周莹莹. 锰矿废石中Mn、As、Pb赋存形态、淋溶特性及溶出机理研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2019.
- [19] 黄小娟,江长胜,郝庆菊. 重庆溶溪锰矿区土壤重金属污染评价及植物吸收特征[J]. 生态学报, 2014, 34(15): 4201-4211.
- [20] Wang Y Y, He L Q, Dong S Y, et al. Accumulation, translocation, and fractionation of rare earth elements (REEs) in fern species of hyperaccumulators and non-hyperaccumulators growing in urban areas[J]. Science of the Total Environment, 2023, 905: 167344.
- [21] 李龙,马丽钧,周浪,等. 贵州省土壤重金属背景值再研究[J]. 环境化学, 2024, 43(6): 1-15.
- [22] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new

- sediment and soil reference materials[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1(1): 57–61.
- [23] 李美华, 陈育晓, 肖唐付. 华南大东山花岗岩地质背景区土壤铊来源及富集特征研究[J]. 地球与环境, 2022, 50(6): 831–841.
- [24] 蔡永兵, 孙延康, 孟凡德, 等. 典型金矿区入湾河流重金属的时空分布特征及风险评价[J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1167–1178.
- [25] 刘博, 肖涵, 韩志伟, 等. 岩溶地区典型铅锌尾砂重金属赋存特性及生态风险[J]. 环境化学, 2024, 43(9): 1–12.
- [26] Allen H E, Hall R H, Brisbin T D. Metal speciation. Effects on aquatic toxicity[J]. Environmental Science & Technology, 1980, 14(4): 441–443.
- [27] 杨寒雯, 刘秀明, 刘方, 等. 喀斯特高镉地质背景区水稻镉的富集、转运特征与机理[J]. 地球与环境, 2021, 49(1): 18–24.
- [28] 李星颖, 刘明凤, 吴永贵, 等. 不同碳酸盐岩对铅锌冶炼废渣-黑麦草体系中重金属迁移的影响[J]. 地球与环境, 2022, 50(5): 612–622.
- [29] Chen S Y, Lin J G. Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH[J]. Chemosphere, 2001, 44(5): 1093–1102.
- [30] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, 13(2): 154–155.

Occurrence and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals (Metalloids) in Manganese Gangue in Songtao Typical Manganese Ore Area of Tongren, Guizhou

Xu Jinhong^{1,2}, Liu Yafeng¹, Yang Zhou^{1,2}, Zhao Hai^{1,2}, Xu Hai^{1,2}, Long Shengqiao^{1,2}

(1. Institute of Resources and Environment, Tongren University, Tongren Guizhou 554300, China;

2. Institute of Fanjingshan National Park, Tongren University, Tongren Guizhou 554300, China)

Abstract: In order to reveal the distribution characteristics and potential ecological risks of heavy metals (metalloids) in manganese gangue, this paper took manganese gangue from Songtao typical manganese ore areas in Tongren City as the research object, and analyzed the total amount and occurrence form of heavy metals (metalloids) of Mn, Pb, As, Cr, Ni, Cu, Zn and Cd, and discussed the potential pollution risk of heavy metals based on risk assessment coding (RAC) and ratio of secondary phase to primary phase (RSP). The contents of Mn and As in gangue were 3 820–138 500 mg/kg and 21.3–72.8 mg/kg, respectively; which were 7.96–243.80 and 1.20–4.11 times higher of the soil geochemical background values of Tongren, respectively. And the content of other heavy metals (metalloids) was lower than or similar to that of their background value. BCR analysis showed that the proportion of weak acid extracted fraction and available fraction of Mn were 7.84%–39.53% and 92.34%–98.83%, respectively, which were the highest in mangangue gangue. RAC and RSP showed that Mn was the main environmental and ecological risk influencing factor, and had the highest risk level; Cd, Ni, Cu, Pb and Zn were at medium to low contamination risk level in most samples.

Keywords: heavy metals (metalloids); occurrence; manganese gangue; Tongren