广西刁江沿岸农田受矿山重金属污染现状与治理对策

宋书巧¹, 梁利芳², 周永章¹, 吴欢³, 周兴³, 张新英³

1. 中山大学 地球科学系, 广州 510275; 2. 中山大学 化学与化工学院, 广州 510275; 3. 广西师范学院 资源与环境学院, 南宁 530001

摘要:刁江流域的源头区域是我国著名的矿区, 长期以来不合理的矿产资源开发利用行为导致了刁江沿岸农田严重的重金属污染。本文选择污染最严重的金洞村农田进行典型调查与分析, 根据两个剖面不同深度的重金属含量和形态分析结果, 认为该农田受到了严重的 As、Pb、Cd、Zn 复合污染。由于土壤污染十分严重, 建议采取工程治理措施, 或者改变污染农田利用模式, 即根据新的土壤资源特点, 设计土地利用模式。

关键词:刁江流域; 重金属污染; 矿山环境;

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2003)02-0152-04

刁江位于广西境内, 发源于南丹县东南的后岜山, 由西北向东南经南丹、河池、都安等县市, 于都安县百旺乡注入红水河, 全长 229 km, 流域面积 3585 km²。著名的大厂矿区位于刁江流域的上游。大厂矿区面积 168 km², 是一个超大型锡多金属矿田。矿区内有 6 座矿山和 300 多个个体选矿点, 目前这些个体选矿点因严重的环境和安全问题而关闭。

不合理的矿产资源开发行为导致了刁江流域严重的环境问题。一些个体选矿场的选矿废水和尾砂未经任何处理而直接排放, 其严重后果是刁江 100 多公里长的河段曾一度鱼虾绝迹。刁江沿岸受污染农田 300 多公顷, 其中已完全丢弃的 20 多公顷, 每年因农田污染导致粮食减产 1000 多吨。矿区内由废石、尾砂堆放产生的矿业废弃地随处可见。

1996 年开始的刁江流域治理和 2001 年开始的矿业全面整顿, 基本上切断了选矿废水和尾砂直接排放的情况, 但长期积累的环境问题并非一朝一夕就可以解决。从多次的野外考察来看, 有两大问题困扰着刁江流域的综合整治: 一是矿业废弃地的生态恢复与重建; 二是废弃农田的再利用。本文将着重探讨由采矿业而造成的废弃农田的再利用问题。

1 野外调查与分析方法

1.1 野外调查与采样

2000 至 2001 年, 我们多次对刁江沿岸的污染状

况进行调查。结果表明, 造成刁江沿岸农田污染的原因主要来自两方面: 引刁江水灌溉和汛期洪水淹没农田。由此所造成农田污染程度和类型是截然不同的, 引水灌溉造成农田污染程度相对较轻, 潜伏性较大; 洪水淹没过的农田污染程度较重。由于洪水时河流泥沙含量较大, 因此被洪水淹没过的农田沙化明显, 这些泥沙很大一部分来自选矿的尾砂。

河池地区监测站曾对刁江沿岸农田进行过采样分析, 但只是分析表层土样。根据该监测站的分析, 只用刁江水灌溉一次就可造成农田重金属污染; 如被洪水淹没过, 则污染程度更重。

在刁江沿岸, 受污染最严重的是金洞村。金洞村位于刁江流域的上游, 距河源 34 km, 地势较平坦, 是一个小盆地, 河流在此处转了一个 U 型弯, 因此流速明显降低, 大量泥沙在此沉积。随着河床的抬高, 洪水季节原来地势较低的部分农田便成了河漫滩, 大量的尾砂堆积在农田上。金洞村上游曾有 100 多家规模不等的选矿厂, 大量的选矿废水和尾砂未经任何处理直接排入刁江。据河池地区环境监测站 1995 年 5 月 15 日监测数据, 金洞断面河流悬浮物为 1831, As 4.756, Cd 0.16, Pb 0.78, Zn 13.32, Cu 0.25 (mg/L), 而河水悬浮物主要是尾砂。

我们于 2001 年 3 月对金洞村受污染最严重的农田进行了调查与采样分析, 目前该农田已完全废弃。为了解污染物沿剖面的分布规律, 我们在河流

收稿日期: 2003-01-08 收到, 03-25 改回

基金项目: 广西自然科学基金(桂科字 0007022)和广西科学研究与技术开发计划(桂科攻 0143040)资助项目

第一作者简介: 宋书巧(1964—), 女, 山东人, 副教授, 博士生。研究方向: 矿山环境保护与土壤重金属污染。通讯联系人: eeszhou@zsu.edu.cn.

表 1 刁江沿岸农田土壤污染情况 (mg/kg)

Table 1 Concentrations of heavy metals in the contaminated cropland along the Diaojiang river (mg/kg)

地点	灌溉情况	pH	As	Cd	Pb	Zn	Cu
长老乡 金洞村	长期灌溉	6.92 ~ 7.51	1651.56 ~ 1839.48	26.12 ~ 27.58	253.33 ~ 499.55	2458.94 ~ 3445.47	94.55 ~ 109.56
	灌溉一次的水田	5.66	87.23	3.01	80.18	211.96	36.95
	未受污染的水田	5.40	7.95	1.11	32.49	116.58	52.36
	被淹过的玉米地	7.06 ~ 7.62	1805.76 ~ 12143.75	24.40 ~ 99.96	257.14 ~ 1539.27	574.41 ~ 15581.89	114.70 ~ 259.76
保平乡古帝 村古一队	只淹一次的水田	6.34	471.46	7.97	448.63	1073.75	50.87
	多次被淹的水田	7.40	1476.79	29.61	2869.02	3302.58	119.57
	未受污染的水田	5.68	14.10	0.89	43.18	99.44	28.23
保平乡古帝 村则弄队	受淹过的玉米地	7.60	4455.16	57.16	3521.49	7303.24	166.04

注:数据来自 1995 年 5 月河池地区监测站分析结果

左右岸的废弃耕地中分别挖了一个长 1.5 m、宽 80 cm、深 1 m 的土壤剖面,并根据剖面颜色、质地分三层采样。同时采集了金洞村河床底泥样进行分析。

1.2 分析方法与仪器

将样品风干,过 1 mm 筛,2.5:1 水土比,320-S 型 pH 计测定。风干土壤样过 0.15 mm 筛,总量 Pb、Cd、Zn、Cu、Cr、Fe 用 HCl + HNO₃ 硝化;Pb、Zn、Cu、Cr、Fe 用 X 荧光光谱法测定,仪器为 Rigaku-3370;Cd 用火焰原子吸收光谱法测定,仪器为 GGX-9;总量 As、Sb、Sn 用 HCl + HNO₃ + H₂SO₄ 硝化,As、Sb 用电感耦合等离子发射体光谱法测定,仪器为 ICPQ-100;Sn 用原子荧光光谱法测定,仪器为 AFS-2201;Hg 用冷原子-原子吸收光谱法,仪器为 AFS-2201;有机质过 0.25 mm 筛,以 K₂Cr₂O₇ 容量法测定。Pb、Zn 形态用 Tessler 连续提取法^[1];砷、锑存在形态的提取用文献[2]的方法。

2 结果与讨论

2.1 被污染农田重金属总量结果与讨论

采样分析结果列于表 2、3、4。分别利用河池地区土壤背景值、金洞村未受污染的农田重金属含量和土壤环境质量标准作为评价标准计算农田重金属污染指数。计算公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

式中: P_i 为某污染物 i 的污染指数; C_i 为某污染物 i 的含量; S_i 为某污染物的评价标准。

设未受污染土的重金属含量为 S_1 ,相应污染指数为 P_1 ,河池地区土壤背景值为 S_2 ,相应污染指数为 P_2 ,土壤环境质量标准(三级)为 S_3 ,相应污染指数 P_3 。

由上述分析可看出,金洞村农田已被 As、Cd、Pb、Zn 等严重污染,污染程度自上而下递减,且递减

表 2 金洞村河床底泥及被污染农田重金属含量 (mg/kg)

Table 2 Heavy metal concentrations in the polluted soil and river bed in the Jindong village (mg/kg)

采样地点	深度/cm	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Sb	Sn	Hg	Cr	Fe ₂ O ₃	pH
金洞河床底泥	0 ~ 15	114	205	4068	46.5	705	347	340	0.067	65.6	75 400	7.98
	0 ~ 15	330	1360	18 700	147	22700	1300	1800	0.28	47.9	172 500	7.49
河流左岸	15 ~ 35	195	1164	9800	94.6	10 500	1200	1300	0.22	52.7	134 100	7.73
	35 ~ 55	97.0	168	2448	15.8	1700	66.6	650	0.093	69.9	83 200	7.43
河流右岸	0 ~ 15	209	861	6700	62.2	8600	910	980	0.24	66.4	118 900	6.22
	15 ~ 25	90.5	473	1237	11.3	2400	240	560	0.19	66.1	75 100	4.24
	25 ~ 55	59.5	143	937	8.71	402	22.4	530	0.15	72.6	58 700	6.18

表3 金洞村农田重金属污染指数

Table 3 Heavy metal pollution indices of soil in the Jindong village

采样地点	深度 / cm	As			Cd			Pb			Zn			Cu			Hg	Cr
		P ₁	P ₂	P ₃	P ₁	P ₂	P ₃	P ₁	P ₂	P ₃	P ₁	P ₂	P ₃	P ₁	P ₂	P ₃	P ₃	P ₃
河流左岸	0~15	2855	2016	568	132	1448	147	41.9	77.1	2.72	160	332	37.4	6.30	17.5	0.83	0.19	0.16
	15~35	1320	933	263	85.2	932	94.6	35.8	66.0	2.33	84.1	174	19.6	3.72	10.4	0.49	0.15	0.18
	35~55	214	151	42.5	14.2	156	15.8	5.17	9.53	0.34	21.0	43.5	4.90	1.85	5.15	0.24	0.06	0.23
河流右岸	0~15	1082	764	215	56.0	613	62.2	26.5	48.8	1.72	57.5	119	13.4	3.99	11.1	0.52	0.16	0.22
	15~25	302	213	60	10.2	111	11.3	14.6	26.8	0.95	10.6	22.0	2.47	1.73	4.80	0.23	0.13	0.22
	25~55	50.1	35.7	10.1	7.85	85.8	8.71	4.40	8.11	0.29	8.04	16.6	1.87	1.14	3.16	0.15	0.10	0.24

表4 农田重金属污染程度评价标准值(mg/kg)

Table 4 Soil pollution standards of heavy metals(mg/kg)

	pH	As	Cd	Pb	Zn	Cu	Hg	Cr
金洞村未受污染的水稻土	5.40	7.95	1.11	32.49	116.58	52.36		
河池地区土壤背景值		11.26	0.1015	17.63	56.26	18.84		
土壤环境质量标准 (GB15618-1995)三级	>6.5	40	1.0	500	500	400	1.5	300

率很大。表层,As 分别为国家土壤环境质量三级标准的 200 多倍和 500 多倍,Cd 分别为 60 多倍和 100 多倍,Pb 分别为 1.72 和 2.72 倍,Zn 分别为 13.4 和 37.4。采样的第三层,As、Pb、Cd 和 Zn 的含量明显降低,As 分别为国家土壤环境质量三级标准的 10.1 和 42.5 倍,Pb 为 0.29 和 0.34 倍,Cd 为 8.71 和 15.8 倍,Zn 为 1.87 和 4.9 倍。从中可以得出结论,污染物质主要分布在表层和 30 cm 左右的土层中,尤其是在 0~15 cm 的表层中。

2.2 重金属形态分析结果与讨论

重金属的生物有效性和毒性依赖于重金属的存在形态,因此重金属在土壤中的存在形态可能远比含量更重要。0~15 cm 土层已完全砂化,恢复为农田的可能性不大,因此我们选择分析了河流左岸 15~35 cm 土层 Pb、Zn、As、Sb 的存在形态,结果列于表 5、6。

表5 土壤中铅、锌存在形态分析结果

Table 5 Speciation of Pb, Zn in soil

	可交换态	碳酸盐态	铁锰氧化态	有机态	残渣态
Pb (%)	6.05	7.91	35.50	11.17	39.37
Zn (%)	8.45	27.23	35.92	12.24	16.17

由表 5 数据可知,Pb 在土壤中的存在形态的顺序为:残渣态>铁锰氧化态>有机态>碳酸盐态>可交换态,其中残渣态和铁锰氧化态各占 39.37% 和 35.50%。Zn 在土壤中以铁锰氧化态和碳酸盐态

为主,各占 35.92% 和 27.23%,各存在形态的分布趋势为:铁锰氧化态>碳酸盐态>残渣态>有机态>可交换态。Pb、Zn 可交换态所占的比例相当小,但含量仍达到 70.42 和 828.1 mg/kg。

表6 土壤中砷、锑存在形态分析结果

Table 6 Speciation of As, Sb in soil

	水溶态	铝合型	铁合型	钙合型	闭蓄型
As (%)	0.37	2.55	8.10	23.22	65.76
Sb (%)	2.37	4.84	5.13	24.85	62.77

由表 6 数据可知,As 在土壤中的存在形态以闭蓄型和钙合型为主,各占 65.76% 和 23.22%,总的变化趋势为闭蓄型>钙合型>铁型>铝合型>水溶态。Sb 在土壤中的存在形态变化趋势与 As 一致,其中闭蓄型和钙合型各占 62.77% 和 24.85%。尽管 As、Sb 的可溶态所占比例很小,但含量仍达 38.85 的 28.4 mg/kg。

2.3 结论

由上述典型剖面分析看出,农田受 As、Pb、Cd、Zn 复合污染,尤其是 As 污染。土壤中 Sn、Sb 含量亦较高,但目前国内外对土壤中的 Sn、Sb 研究较少^[3]。据何孟常等的研究^[4],若以水稻产量下降 10% 作为水稻受害的“临界点”,则土壤投加三价锑化合物的临界浓度为 150 mg/kg,五价锑的临界浓度为 300 mg/kg。可以说金洞村农田受到了 Sb 和 Sn 污染,但我国尚未制定土壤中 Sn、Sb 的最大允许浓度,因此无法判断其污染程度,尚有待研究。

重金属在土壤中的垂直递减规律十分明显,主要集中在 0~30 cm 土层内,尤其是 0~15 cm 土层。土壤中重金属的生物有效态含量占总量的比例比较低,但由于总量高,因此生物有效态的含量并不低。

3 治理对策

3.1 污染农田的工程治理

对于污染程度较重的农田,建议采用如下工程

治理措施:

(1) 对于已完全被尾砂覆盖且厚度较大的农田, 如上述分析的金洞村的农田, 建议将其用作尾砂库, 加固边界, 同时可以将从附近河道中清理出的尾砂搬运到这些尾砂库中存放。在尾砂库的上边界, 为防止尾砂颗粒移动, 应开展植被恢复与重建工作。

(2) 在治理农田污染的同时, 开展流域环境综合整治。散布在上游地区坡面上的尾砂, 在洪水季节仍会继续被冲刷到河道中, 成为潜在的污染源; 沉积在河床上的尾砂既是污染源, 同时又严重影响河道的蓄洪能力, 加重流域的洪涝灾害, 并有可能同时将污染物质带入农田。因此, 必须在治理农田污染的同时, 进行流域环境综合整治, 修建拦沙坝, 清理河道中的尾砂, 复垦上游地区的矿山废弃地。

(3) 在污染农田上覆盖未受污染的土壤, 其方式和厚度视用途而定, 如果是用来种植农作物, 则对覆土的要求比较高。建议首先铺一层隔水层, 将覆土后的耕作层与下层完全隔断, 从而既可避免由于上层水的渗漏而造成的对地下水的污染, 又可避免下层污染物质向上迁移。但这种方法面临一个很大的问题, 即如何获取未受污染的土壤。如果剥离其它区域的土壤层, 会造成其它区域土壤层和生态环境的破坏, 因此需要十分慎重。

3.2 改变污染农田的利用模式

污染农田的工程治理费用相当高, 短期内往往难以实现。因此, 需要改变观点, 将污染农田视为新的资源, 根据其新的资源属性重新设计其利用模式。种植非食用作物, 可以考虑种桑养蚕和纤维作物的模式^[5], 或者种植某些能耐重金属污染的植物。

根据我们的调查, 芦竹 (*Arundo donax* L.) 能在

刁江流域矿山尾砂库上直接生长, 且长势良好, 生长两年的芦竹可达 3 m 多高, 胸径 1.5 cm。基本上不受重金属污染的影响, 且耐干旱和瘠薄。芦竹根系发达, 生长快, 可起到固定土壤, 改善污染区生态环境的作用。此外, 芦竹秆可作造纸、人造丝的原料, 可制作高级纸和人造棉。

我们在广西南丹县车河锡矿尾砂库上进行的植被恢复与重建研究表明, 银合欢、猪屎豆等植物在进行一些土壤改良后, 能在尾砂库上很好地生长。因此, 探讨污染农田新的利用模式是十分有意义的。

参考文献 (Reference):

- [1] Tessler A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844 - 850.
- [2] 王援高, 陆景冈, 潘洪明. 茶园土壤砷的形态研究[J]. 浙江农业大学学报, 1999, 25(1): 10 - 12.
Wang Yuangao, Lu Jinggang, Pan Hongming. Forms of arsenic in tea garden soils[J]. Journal of Zhejiang Agriculture University, 1999, 25(1): 10 - 12. (in Chinese with English abstract)
- [3] Filla M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. Occurrence[J]. Earth Science Review, 2002, 57: 125 - 176.
- [4] 何孟常, 谢南岳, 余维德, 杨仁斌. 土壤锑对水稻生长的影响及残留积累规律研究[J]. 农业环境保护, 1994, 13: 18 - 22.
He Mengchang, Xie Nanyue, Yu Weide, Yang Renbin. The impact of antimony on rice growing and its remains and accumulated rules in soils [J]. Agro-Environ. Prot. 1994, 13: 18 - 22. (in Chinese with English abstract)
- [5] 周兴, 宋书巧. 刁江流域重金属污染土地合理利用探讨[J]. 广西师院学报, 1999, (4): 93 - 97.
Zhou Xing, Song Shuqiao. The Discussion of How to Use the Land Polluted by Heavy Metal in the Diaojiang Basin [J]. J. Guangxi Norm. Univ. 1999, (4): 93 - 97. (in Chinese with English abstract)

The Situation and Remedial Measures of the Cropland Polluted by Heavy Metals from Mining along the Diaojiang River

SONG Shu-qiao¹, LIANG Li-fang², ZHOU Yong-zhang¹, WU Huan³, ZHOU Xing³, ZHANG Xin-ying³

1. Department of Earth Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China; 3. School of Resource and Environment Sciences, Guangxi Norm. Univ, Nanning 530001, China

Abstract: The famous Dachang mining area is located on the upper reaches of the Diaojiang river. Long-term unregulated mining and mineral processing activities have resulted in serious heavy metal pollution of the croplands along the Diaojiang river. We analysed the concentration and speciation of heavy metals in the most polluted cropland at the Jindong village. The results indicated that the cropland has been contaminated by As, Pb, Cd, Zn. We suggest that either a series of engineering measures should be applied, or the purpose of the cropland should be changed, *i. e.* by making use of the polluted cropland as a new kind of soil resource.

Key words: Diaojiang river; heavy metal contamination; mining environment