

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897-20140515003

孙雪城, 王建旭, 冯新斌, 等. 贵州丹寨金汞矿区尾渣和水土中汞砷分布特征及潜在风险[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(6): 1173-1180

Sun X C, Wang J X, Feng X B, et al. Distribution and potential environmental risk of mercury and arsenic in slag, soil and water of Danzhai mercury mining area, Guizhou province, China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(6): 1173-1180 (in Chinese)

贵州丹寨金汞矿区尾渣和水土中汞砷分布特征及潜在风险

孙雪城, 王建旭, 冯新斌*

中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002

收稿日期: 2014-05-15 录用日期: 2014-06-19

摘要: 贵州丹寨金汞矿在开采期间, 将大量的废渣露天堆放在环境中, 这些尾渣不仅含有金, 还含有有毒有害重金属汞和砷。本文研究丹寨尾渣中汞和砷的淋出特征以及矿区周边土壤、农作物和地表水汞砷分布特征, 并通过尾渣中金含量来评估利用植物提取技术来回收金的可能性。研究结果表明, 利用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (3:2 V/V) 的混合溶液淋洗尾渣, 淋滤出的砷含量达到 $9\,929.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 利用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液淋洗尾渣, 淋滤液汞含量达到 $12.12 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。矿区周边土壤总汞含量和总砷含量分别为 $11.5 \sim 79.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $23.7 \sim 356.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 利用污染程度法和尼梅罗综合污染指数法对其 Hg 和 As 污染程度进行了评价, 结果显示土壤汞污染严重, 污染因子高达 $10.5 \sim 78.7$; 尼梅罗综合污染指数为 62.97 ; 同时该土壤还受到严重的 As 污染, 除了其中一个样点的 As 污染程度小于 0 属于未超标, 其它样点 As 污染程度均大于 0 ; 尼梅罗综合污染指数为 13.41 。农作物中总汞含量和总砷含量均超过国家食品卫生限量标准, 分别是《食品安全国家标准》(GB2762-2012) 中所允许最大总汞和最大总砷的 $10 \sim 1\,150$ 倍和 $1.6 \sim 7.4$ 倍。位于尾渣堆放点上游的地表水中总汞和总砷浓度分别为 $102.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2\,262.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 流经尾渣堆后, 浓度大幅度增加, 分别为 $160.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $11\,571.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明丹寨尾渣可能是潜在的汞和砷污染源。尾渣中金含量为 $0.54 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, 可以探索利用植物提取技术来回收尾渣中的金。

关键词: 丹寨; 汞; 砷; 分布特征; 潜在风险

文章编号: 1673-5897(2014)6-1173-08 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Distribution and Potential Environmental Risk of Mercury and Arsenic in Slag, Soil and Water of Danzhai Mercury Mining Area, Guizhou Province, China

Sun Xuecheng, Wang Jianxu, Feng Xinbin*

State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Received 15 May 2014 accepted 19 June 2014

Abstract: Mercury (Hg) and gold (Au) mine in Guizhou, Danzhai is a typical Carlin-type gold mine which is associated with Au, Hg and As (Arsenic). The slag stacked on the ground during the mining operation, and it contained not only Au but also Hg and As, the Hg and As were regarded as the toxic heavy metals. This paper focused on the characteristic of leachable Hg and As, and the distribution of Hg and As in the surface water, soil and crop in mining area. And it also evaluated the possibility of using plant extraction technology to refine Au in the slag. The results showed that the slag was washed by the mixed solution of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (3:2 V/V), the concentration of As in the leachate was $9\,929.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; When washed by solution of 0.1

基金项目: 国家自然科学基金(No. 41303068) 和环境地球化学国家重点实验室开放课题资助

作者简介: 孙雪城(1990-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向为环境工程, E-mail: funnersun@hotmail.com;

* 通讯作者(Corresponding author) E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, the Hg concentration in the leachate was $12.12 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The total concentration of Hg (THg) in the soil of Danzhai ranged from 11.5 and $79.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and As (TAs) ranged from 23.7 and $356.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. According to contamination degree and N. L. Nemerow, the assessment of Hg and As pollution showed that the situation of soil pollution is serious. The pollution factors are between 10.5 and 78.7 and the Nemerow comprehensive pollution index is 62.97. In addition, the As pollution factors are greater than 0 except one sample and the Nemerow comprehensive pollution index is 13.41. Both the content of THg and TAs of the crop exceeds the quality and safety standard national agricultural products and they are 10 ~ 150 times and 1.6 ~ 7.4 times the permissible range. The concentration of THg and TAs in the upstream surface water of the slag heap is $102.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and $2262.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, and increased to $160.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and $11571.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively in the downstream surface water. The content of Au in the slag is $0.54 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, indicated that the phytomining may explore the recovery of the gold from the slag in the future.

Keywords: Danzhai; mercury; arsenic; distribution characteristics; potential environmental risk

我国矿产资源丰富,随着冶金、化工等产业的高速发展,作为主要原料基地—矿山的规模及产量也大幅度增长,随之带来的尾矿量也日益增加^[1]。然而,目前我国尾矿的综合利用率仅为7%^[2]。大部分尾矿以废弃物的形式堆放在尾矿库,还有一小部分直接堆放在附近的河谷及河流的两岸。尾矿中不仅含有大量的重金属以及放射性元素,而且组成相对复杂。大量的矿渣堆放于露天环境中,其有害物质随地表径流、风力传送及雨水淋滤等自然作用下向周围迁移。不仅给环境造成了严重的污染,且还增加了滑坡、泥石流等地质灾害的风险。

位于贵州省内的丹寨汞金矿床是一典型卡林型金矿床,该矿的开采及冶炼据历史记载已逾600余年^[3],其成矿元素Au、As和Hg密切共生^[4]。该矿开采初期,所采用的开采与冶炼技术相对粗放和简单^[5]。早在1985年,该矿大部分矿坑已闭坑,但是遗留了约186万t矿渣在环境中,给当地环境带来了严重污染^[6]。研究表明,矿区附近的废渣与土壤汞的含量高达 $15 \sim 327 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远远超出我国($0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和贵州($0.102 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)土壤背景值以及国家土壤环境质量(GB15618—1995)三级标准($\text{pH} > 6.5$, $\text{Hg} \leq 1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[7]。汞污染矿渣与土壤,不仅源源不断向大气释放气态单质汞^[6],且给当地的食物链安全带来巨大的环境风险。刘荣相等^[8]研究表明,丹寨汞污染已导致苔藓群落的退化。

丹寨汞矿初期开采只开采和回收Hg,因此,在固体废弃物中不仅含有Au而且还含有As等有毒重金属。As的毒性极强,且具有致癌作用。矿产资源开采中,暴露于地表的含As废石、尾砂及冶炼废

渣在地表风化、淋滤,As被活化以各种形式逸散到环境中,对水体、大气、土壤等造成污染,任何畜禽通过直接或食物链途径摄入过量的As而中毒^[9]。土壤是As的主要归宿地,As从土壤迁移到农作物中,直接威胁人体健康^[10]。因此,在评估丹寨汞矿Hg污染风险的同时也要考虑到As等其它重金属的污染环境风险。本文探究丹寨尾渣中Hg和As浸出特征,以及矿区地表水、土壤和农作物中Hg、As分布特征,调研Hg、As的潜在环境风险。同时,测定了尾渣中的Au含量,通过尾渣中Au含量来评估利用植物提取技术来回收Au的可能性,为回收丹寨尾渣中的Au提供参考。

1 研究地点与方法(Sites and methods)

1.1 研究区域概况

寨汞金矿位于贵州黔东南苗族侗族自治州丹寨县,距贵阳市230km,东经 $107^\circ 58'$,北纬 $26^\circ 9'$ 。1952年建成,年产汞量约80t,该矿区含汞固体废弃物累计堆积量约186万t^[11]。采集了丹寨汞矿区尾渣、农田土和地表水样(图1)。以尾矿堆放地点为原点,在上游和下游共布置了8个地表水采样点,6个农作物及土壤采样点(土壤样品只采集表层20cm),1个渗滤液(403)采集点。

1.2 样品采集与实验方法

1.2.1 尾渣、土壤、农作物样品和水样的采集

尾渣的采集采用随机取样法。对露天堆放的尾渣堆,去掉其表面约5cm风化层后,随机采取3~5处1kg尾渣,均匀混合后用四分法从中筛选1kg尾渣,代表该点的混合样品,装入保鲜袋带回。

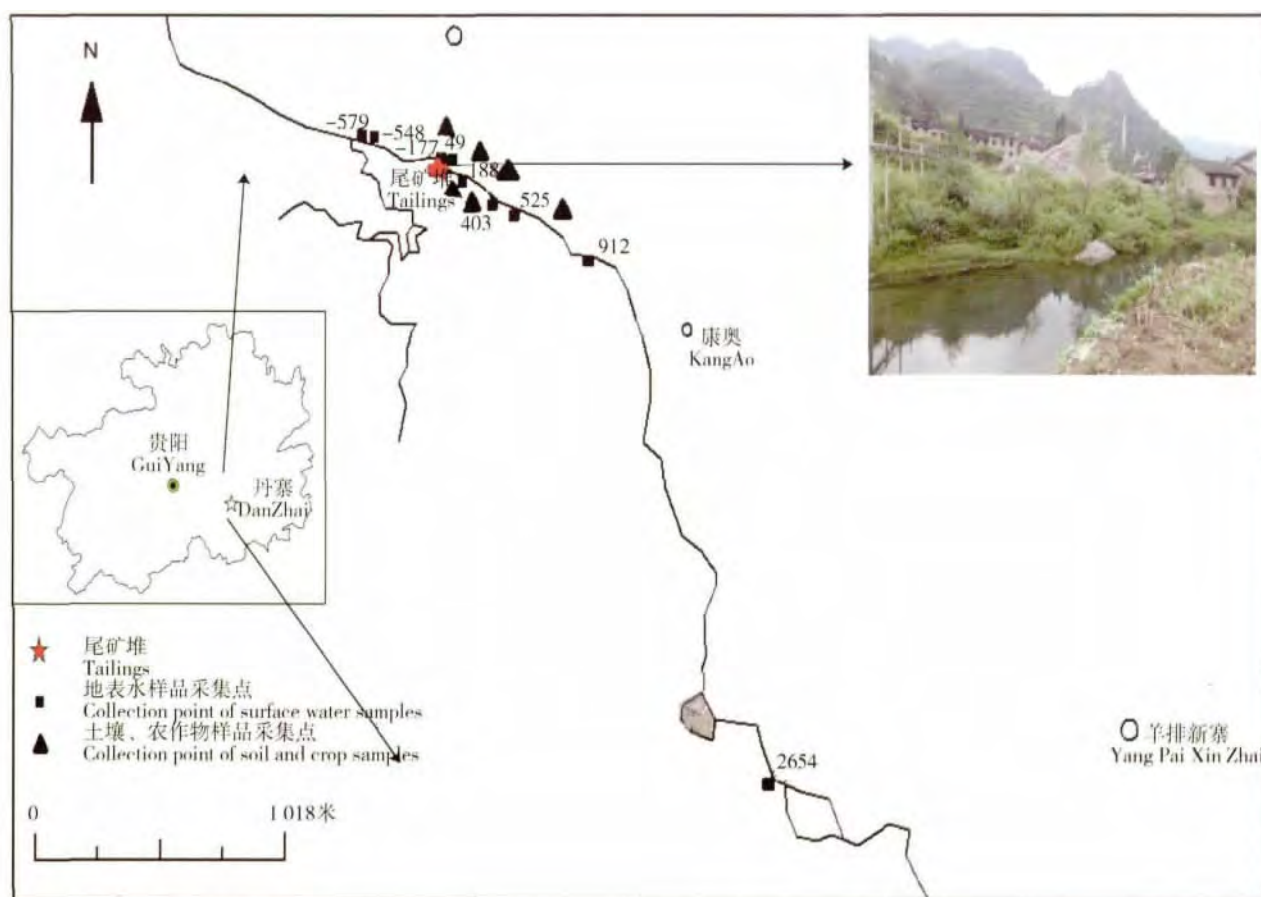


图1 丹寨汞矿采样点位

Fig. 1 Sampling point in Danzhai Hg-mined

土壤的采集采用4分法,每个样品从农田选取 $5\text{ m} \times 5\text{ m}$ 的正方形,从4个顶点和中心处共5处采集1 kg的表层土壤(0~20 cm)均匀混合后用4分法从中选取1 kg土壤,装入保鲜袋。

农作物样品的采集,是选择生长于河流两侧的农田,分别采集了玉米(*Zeamays* L.)、水稻(*Oryza sativa* L.)、辣椒(*Capsicum annuum* Linn)和红薯(*Dioscorea esculenta*)。

水样的采集过程中使用硼硅玻璃瓶,作为采样瓶,采样前所有器皿均经过超净处理,具体过程如下:(1)装满浓 HNO_3 浸泡48 h后用超纯水洗数遍。(2)马弗炉500摄氏度灼烧冷却后包上双层保鲜袋。取样前所有采样瓶润洗3遍,采样操作过程中均使用一次性聚乙烯手套,最大限度减少操作过程中带入的人为污染。

1.2.2 尾渣淋滤液收集与处理

分别用 H_2O (去离子水)、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (0.1 mol

$\cdot\text{L}^{-1}$)、 CaCl_2 (0.1 mol $\cdot\text{L}^{-1}$) 3种淋洗剂淋洗尾渣中的Hg;用 H_2O (离子水)、 CH_3COONa (0.1 mol $\cdot\text{L}^{-1}$)、 NaH_2PO_4 (0.1 mol $\cdot\text{L}^{-1}$)与 Na_2HPO_4 (0.1 mol $\cdot\text{L}^{-1}$)(3:2 V/V)的混合溶液3种淋洗剂淋洗尾渣中的As。称取5 g矿渣于离心管内,分别加入8种淋洗剂,每种淋洗剂分别设置3个平行,震荡30 min离心(Thermo Mach 1.6R,上海泰恒科学仪器有限公司)取上清液测定。

1.2.3 土壤和农作物样品处理

尾渣及土壤样品带回实验室后,自然风干,用玛瑙研磨将其研磨后过100目筛后备用。称取0.2 g左右的土壤样品加入25 mL的比色管中,依次加入5 mL超纯水,5 mL王水,震荡至混匀,95℃水浴2 h后冷却沉淀12 h,取上清液。

农作物样品采集带回实验室后用自来水冲洗干净,置于烘箱40℃烘干然后用植物粉碎机将其粉碎后备用。称取0.05~0.1 g植物样品于特氟龙消解

罐中,加入 3 mL 浓 HNO_3 ,静止至无气泡为止。密闭消解罐至于钢套中,拧紧放入烘箱(150 ~ 155℃)加热 6 h。然后,向冷却的消解罐中加入 1 ~ 2 mL H_2O_2 90℃ 下盖盖加热 1h,开盖加热至近干,加入 0.34 mL 浓 HNO_3 转入离心管,并用超纯水洗涤特氟龙罐 2 ~ 3 次,转移至离心管。

1.2.4 地表水样品处理

沿河流采集的 8 个水样以及尾矿堆附近的山体渗滤液装入采样瓶后,24 h 内加入 1% (V/V) 亚沸蒸馏-超纯 HCl,密封后用双层保鲜袋包装带回实验室至于冰箱中(0 ~ 4℃)避光保存。

1.2.5 样品分析

淋滤液以及地表水总汞含量的测定利用 Tekran2500 型测汞仪(绝对检出限 0.1 pg)测定(Tekran 公司,加拿大),土壤及农作物样品总汞含量的测定利用俄罗斯生产的 LUMEX 测汞仪测定。土壤及农作物的消解液、淋滤液以及地表水的总砷含量的测定使用 AFS-230E 双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司)。尾矿渣样品中金含量的测定委托于中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室测定。

1.2.6 数据质量控制

样品测定过程中,尾渣和土壤消解的回收率为 101.7%,利用土壤标准物质做标样(RTC-CRM023-50G)和数据质量控制。样品测定过程中,植物消解的回收率为 94.8%,利用柑橘叶做标样(GBW10020)和数据质量控制。

1.2.7 污染程度和尼梅罗指数的计算

污染程度(contamination degree)是评价重金属污染最常用的参数之一,该参数表的是被监测的重金属元素的超标情况,其模型如下^[12]:

$$CD = \sum_{i=1}^n C_{f,i} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{A,i}}{C_{N,i}} - 1 \right) \quad (2.1)$$

其中 CD 表示研究区域重金属元素污染的综合指标, $C_{f,i}$ 表示的是第 i 个元素的污染因子, $C_{A,i}$ 表示的是第 i 个元素的分析值, $C_{N,i}$ 表示环境中元素浓度的允许上线,一般为土壤环境质量标准。如果要获得某一种重金属元素的污染情况,只需用公式 2.2 计算即可。

$$C_{f,i} = \frac{C_{A,i}}{C_{N,i}} - 1 \quad (2.2)$$

污染因子大于 0 表示该元素超标,污染因子越大,该元素的污染程度越严重;污染因子小于 0 表示

该元素未超标,污染因子越小,土壤环境质量状况越好。考虑到研究区域为矿山,背景值偏高,本文计算重金属元素污染程度时选用二级评价标准。

尼梅罗(N. L. Nemerow)综合污染指数法^[13]:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{n} \sum P_i \right)^2 + P_{i\text{最大}}^2}{2}} \quad (2.3)$$

式中 $P_{\text{综}}$ 为尼梅罗综合污染指数; P_i 为土壤中 i 元素标准化污染指数, $P_i = C_i/S_i$, C_i 为 i 元素的实际浓度, S_i 为 i 元素的评价标准; n 为样品个数; $P_{i\text{最大}}$ 为所有元素污染指数中的最大值。

2 结果(Results)

2.1 尾渣中汞砷淋滤特征

尾渣的 pH 为 9.87,总汞含量为 20.73 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,总砷含量为 523.21 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。不同淋洗剂所得淋滤液的总汞及总砷含量见表 1。 H_2O 主要提取尾渣中可溶态 Hg 和 As; 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 和 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaH_2PO_4 与 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 (3:2 V/V) 的混合溶液主要提取的是可交换态 Hg 和 As; 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 主要提取的是碳酸盐结合态 Hg 和 As; 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 和 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COONa 主要提取的是有机结合态 Hg 和 As^[14]。

使用 H_2O (去离子水)、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、 CaCl_2 (0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 3 种淋洗剂淋洗尾渣,淋洗液中总汞含量均超过了《国家地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) V 类水标准;用 H_2O (离子水)、 CH_3COONa (0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、 NaH_2PO_4 (0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与 Na_2HPO_4 (0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (3:2 V/V) 的混合溶液 3 种淋洗剂淋洗尾渣,淋洗液中总砷含量均超过了《国家地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) V 类水标准。其中使用 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 淋洗尾渣,淋滤液中 Hg 浓度最高 (12.12 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),是国家地表水安全质量标准 Hg 含量的 12 倍;使用 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaH_2PO_4 : 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 为 3:2 的混合溶液淋洗尾渣,淋滤出的砷浓度最高 (9 929.8 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),是国家地表水安全质量标准 As 含量的 99 倍。因此,露天堆放的尾渣,经过雨水淋溶, Hg 和 As 等元素在自然淋滤、降雨浸泡过程中迁移从而转入水体和土壤,具有一定的环境风险。

菲律宾 Palawan Quicksilver 汞矿区的炉渣淋滤水中可溶态汞含量高达 30 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,尾渣中的 Hg 随着降雨冲刷不断汇入矿区地表河流,造成了汞污染向矿区周围环境及下游地区迁移,使汞污染面积不

表 1 淋滤液 Hg 和 As 浓度 (n=3)
Table 1 The concentration of Hg and As in eluent (n=3)

淋洗剂 Eluant	Hg/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	As/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	地表水环境质量标准 Hg 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Environmental quality standard for surface water Hg concentration/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	地表水环境质量标准 As 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Environmental quality standard for surface water As concentration/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
H ₂ O	11.27 ± 1.33	140.96 ± 15.88		
0.1mol·L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄	12.12 ± 1.44	—		
0.1mol·L ⁻¹ CaCl ₂	3.46 ± 0.39	—	≤1	≤100
0.1mol·L ⁻¹ CH ₃ COONa	—	221.82 ± 41.74		
NaH ₂ PO ₄ :Na ₂ HPO ₄ (3:2)	—	9929.85 ± 79.09		

断扩大^[15]。调查表明,斯洛文尼亚 Idrija 汞矿有 1.5 t 金属汞随着矿山废水迁移至爱琴海^[15]。金肇岩等^[16]模拟酸雨条件下对煤矿周围土壤进行砷淋滤试验,在 pH 为 5 的条件下淋滤出 5.97% 的砷。贵州是我国南方酸沉降比较严重的省份之一,贵州降水 pH 在 5 左右^[17]。在此条件下堆放在自然的尾渣中的 Hg 和 As 可能较多以可溶态与碳酸盐结合态形式向环境迁移,从而造成环境污染。

2.2 尾矿堆放周围土壤及农作物 Hg 和 As 分布特征及污染程度评价

2.2.1 尾矿堆放周围土壤及农作物 Hg 和 As 分布特征

丹寨汞矿地区土壤 Hg 和 As 含量分别为 11.5 ~ 79.7 mg·kg⁻¹ 和 23.7 ~ 356.5 mg·kg⁻¹, 分别是《土壤环境质量标准》(GB15618-1995) II 类土壤中所允许最大总汞和总砷的 56 ~ 115 倍和 1 ~ 14 倍。

丹寨污染土壤汞含量与贵州其它汞矿区土壤汞含量在同一水平。仇广乐^[18]等报道贵州万山汞矿区和滥木厂汞矿区土壤总汞含量分别达 790 mg·kg⁻¹ 和 610 mg·kg⁻¹。

为了了解 Hg 和 As 对作物的影响,本研究采集了玉米、水稻、辣椒和红薯 4 种农作物,测定结果表明它们的地上部分总汞含量在 0.1 ~ 11.5 mg·kg⁻¹ 之间,总砷含量在 0.3 ~ 3.7 mg·kg⁻¹ 之间。均超过了《食品安全国家标准》(GB2762-2012)。总汞含量和总砷含量分别是《食品安全国家标准》(GB2762-2012) 中所允许最大总汞和最大总砷的 10 ~ 1150 倍和 1.6 ~ 7.4 倍。

冯新斌^[15]等研究发现我国贵州汞矿区蔬菜和稻米总汞含量分别高达 18 mg·kg⁻¹ 和 1.1 mg·kg⁻¹, 当地居民头发中总汞含量高达 213 mg·kg⁻¹。说明汞元素有很强的生物积累效应,矿区居民长期施用高汞农作物,如谷类作物或蔬菜等,也会遭受严重的汞

表 2 土壤及农作物 Hg 和 As 含量
Table 2 The content of Hg and As in soil and crop

样品名称 Sample	Hg 含量 (mg·kg ⁻¹) The content of Hg	As 含量 (mg·kg ⁻¹) The content of As
土壤 (n=6)	11.5 ~ 79.7 ± 27.0	23.7 ~ 356.5 ± 188.5
玉米 (ZeamaysL.)		
水稻 (Oryza sativa L.)		
辣椒 (Capsicum annuum Linn)	0.1 ~ 11.5 ± 2.7	0.3 ~ 3.7 ± 1.2
红薯 (Dioscoreaesculenta)		
(n=6)		
《食品安全国家标准》 (GB2762-2012) National food safety standard (GB2762-2012)	≤0.01	≤0.5

污染。丹寨矿区土壤以及农作物汞含量与万山矿区基本接近,丹寨矿区汞污染已十分严重,Hg 通过食物链传递,会对生态系统以及该矿区的居民健康造成威胁。

2.2.2 尾矿堆放区域污染程度

利用公式 2.2 计算得到贵州丹寨尾矿堆周围土壤相比于《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)^[19] 污染程度,利用公式 2.3 计算出尼梅罗综合污染指数。结果显示尾矿堆附近土壤处于严重 Hg 污染,其污染指数高达 10.5 ~ 78.7; 尼梅罗综合污染指数为 62.97; 同时该区域土壤也受到 As 污染,利用国家土壤环境质量标准换算,除了其中一个样点的 As 污染程度小于 0 属于未超标,其它样点 As 污染程度均大于 0,污染程度为 0.08 ~ 13.26; 尼梅罗综合污染指数为 13.41。

2.3 地表水 Hg、As 分布特征

地表水经过尾矿堆后水体 Hg 和 As 浓度高于

上游浓度(图2和图3)。尾矿堆放点上游所采的三个水样总汞浓度分别为110.1、118.6和102.4 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当河流流经尾矿堆后,河水总汞含量增加至160.3 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,相对于堆放点上游总汞浓度增加了45.2%。河流远离尾矿堆放点后,总汞浓度变化逐渐降低,这可能与以下2方面原因有关:其一,河流中、下游没有尾矿渣堆,因此对河流影响较小;其二,水体的自净作用及向周围土壤迁移等使得河流水总汞浓度降低。刘鹏^[20]报道丹寨地表水 Hg 浓度为6.18~578.48 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,与本研究结果一致。

在尾矿堆放点上游所采的3个水样,其中-579、-548中总砷浓度低于仪器的检出限,177总砷的浓度为2 262.074 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当河流流经尾矿堆后,河水总砷浓度逐渐增加,随着河流继续远离尾矿堆放点,其砷浓度逐渐降低。

在距离尾矿堆403 m处采得的山体渗滤液总Hg浓度223.1 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,总As浓度5 580.19 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,这些浓度远超出《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)。此山体为矿渣于当地土壤混合长时间堆积在农田周围,可能由于当地降水的原因或者地下水迁移的原因在山脚处有渗滤液冒出,流向周围农田及地表水。

GB3838—2002 规定农业用水(V类水)Hg含量不超过1 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,丹寨汞矿区地表水中的Hg都在正常范围;规定农业用水As含量不超过100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,该地区地表水中As浓度也在正常范围内,但尾矿渗滤液Hg、As含量均高于环境背景值,这些有毒重金属会随着降雨的冲刷或通过其它迁移途径缓慢释放到环境中,成为该地区的潜在的污染源。

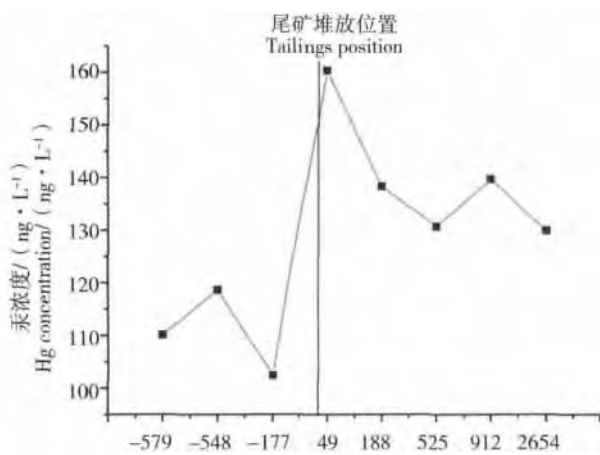


图2 地表水 Hg 浓度变化特征

Fig. 2 Hg concentration in surface water

2.4 丹寨尾渣 Au 含量

丹寨尾渣中金含量为0.54 $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$,可以探索利用植物提取技术来回收尾渣中的金。植物冶金,也称植物采矿,是通过种植高生物量且富集高浓度重金属的作物,对其作物进行的再生产^[21]。Au元素是植物冶金的最佳候选元素,但植物通常不富集Au元素,然而一些植物能够浸出浸滤剂使得土壤中的Au活跃起来。Anderson等^[22]发现利用氰化物和硫氰化物可以诱导植物对金吸收,在Au含量每公顷1kg的土壤上种植印度芥菜,在诱导剂的诱导下,植物体金含量可达100 $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ 的Au。Anderson等^[23]在含Au量为0.6 $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ 的土壤上种植印度芥菜和玉米,发现印度芥菜在施加NaCN后对金的富集能力大大增加,植物体内Au的平均含量可达39 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可见在金含量在0.6 $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ 基质种植植物,然后利用化学诱导剂诱导,植物体可富集相当高含量的金。本研究中,丹寨尾渣中金含量为0.54 $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$,在化学诱导剂诱导下,植物可能富集高含量的金,使得植物冶金成为可能。由于冶炼废渣不利于植物生长,因此在进行植物冶金前,必须对冶炼废渣进行改良,使得植物能定植并能达到一定生物量,这样才能达到植物冶金的要求。

化学诱导剂不仅能促进植物对金的吸收,还能促进植物对汞和砷的吸收。王建旭等^[24]发现添加硫代硫酸铵能显著促进印度芥菜对汞的吸收。Petrucelli等^[25]发现添加硫代硫酸铵能显著促进植物对砷的吸收。因此,在植物冶金同时,植物也可能将汞和砷富集,降低尾渣中可淋滤汞和砷的含量,使得汞和砷的通过淋滤造成的环境风险降低。

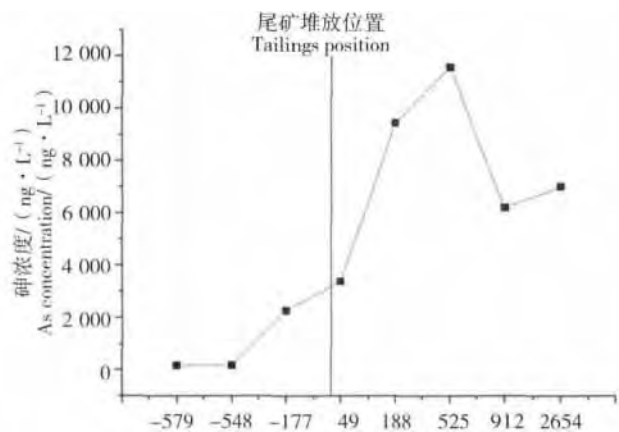


图3 地表水 As 浓度变化特征

Fig. 3 As concentration in surface water

通讯作者简介: 冯新斌(1968—), 男, 研究员, 主要研究方向为环境地球化学主要从事环境中汞、镉、铅等有害重金属元素的生物地球化学循环与人体健康、重金属污染环境修复和非传统元素稳定同位素地球化学。

参考文献:

- [1] 李颖, 张锦瑞, 赵礼兵, 等. 我国有色金属尾矿的资源化利用研究现状[J]. 河北联合大学学报, 2014, 36(1): 5-8
Li Y, Zhang J R, Zhao L B, et al. Research progress on the comprehensive utilization of non-ferrous metal mine tailings [J]. Journal of Hebei United University, 2014, 36(1): 5-8 (in Chinese)
- [2] 徐凤平, 周兴龙, 胡天喜. 我国尾矿资源利用现状及建议[J]. 云南冶金, 2007, 36(4): 25-37
Xu F B, Zhou X L, Hu T X. Current situation of using tailing resource in our country and some suggestions [J]. Yunnan Metallurgy, 2007, 36(4): 25-37 (in Chinese)
- [3] 贵州省地方志编纂委员会. 贵州省志——地质矿产志[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1992
Guizhou Local Chronicles Compilation Committee. Guizhou Province—Geological Records [M]. Guiyang: Guizhou People's Publishing, 1992 (in Chinese)
- [4] 夏勇, 吴学益, 贾蓉芬, 等. 丹寨汞金矿床成矿构造地球化学模拟实验[J]. 大地构造与成矿学, 1994, 2: 118-123
Xia Y, Wu X Y, Jia R F, et al. Danzhai mercury gold met-allogenic tectono geochemical simulating experiment [J]. Geotectonica ET Metallogenia, 1994, 2: 118-123 (in Chinese)
- [5] 李红阳, 高振敏, 杨竹森, 等. 贵州丹寨卡林型金矿床地球化学特征[J]. 地质科学, 2002, 37(1): 1-7
Li H Y, Gao Z M, Yang Z, et al. Geochemical features of Danzhai carlin-type gold deposit, Guizhou province [J]. Chinese Journal of Geology, 2002, 37(1): 1-7 (in Chinese)
- [6] 林齐维, 李庆新, 瞿丽雅, 等. 丹寨汞矿冶炼厂土壤汞污染的初步研究[J]. 贵州环保科技, 1998, 2: 23-31
Lin Q W, Li Q X, Qu L Y, et al. Preliminary study on the Danzhai mercury mine smeltery of Hg contaminated soil [J]. Guizhou Environmental Protection Science, 1998, 2: 23-31 (in Chinese)
- [7] 刘鹏, 吴攀, 陶秀珍. 贵州丹寨汞矿土壤汞含量的变化趋势[J]. 环境科学与技术, 2005, 28: 9-10
Liu P, Wu P, Tao X Z. The change trend of Guizhou Danzhai mercury mine soil mercury content [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 28: 9-10 (in Chinese)
- [8] 刘荣相, 张朝辉. 贵州东南部喀斯特汞金矿带苔藓植物及其重金属富集特征[J]. 中国岩溶, 2010, 29(1): 41-47
Liu R X, Zhang Z H. Bryophytes and its heavy metal accumulation in mercury-gold ore belt in the karst area of southeast Guizhou [J]. Carsologica Sinica, 2010, 29(1): 41-47 (in Chinese)
- [9] 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 2008, 27(1): 201-212
Xiao X Y, Chen T B, Liao X Y, et al. Regional distribution of arsenic contained minerals and arsenic pollution in China [J]. Geographical Research, 2008, 27(1): 201-212 (in Chinese)
- [10] 赵永红, 曹鑫康, 周丹, 等. 钨矿尾矿砂中砷迁移过程中的形态转化研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(2): 51-55
Zhao Y H, Cao X K, Zhou D, et al. Study on morphological transformation of the arsenic migration process in tungsten mine tailings [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(2): 51-55 (in Chinese)
- [11] 苏连文, 吴永贵, 刘方, 等. 贵州丹寨汞矿区土和渣中重金属的含量及形态分析[J]. 贵州农业科学, 2010, 38(2): 202-204
Su L W, Wu Y G, Liu F, et al. Concentration and form analysis of heavy metals in soil and residues in Danzhai mercury mining areas in [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2010, 38(2): 202-204 (in Chinese)
- [12] 王丽颖. 大庆市土壤主要有毒重金属地球化学基线研究与污染评价[D]. 吉林: 吉林大学出版社, 2009
Wang L Y. Geochemical baselines study and pollution assessment of main toxic heavy metals of soil in Daqing city [D]. Jilin: Jilin University Press, 2009 (in Chinese)
- [13] 宋春然, 何锦林, 谭红, 等. 贵州省农业土壤重金属污染的初步评价[J]. 贵州农业科学, 2005, 33(2): 13-16
Song C R, He J L, Tan H, et al. Primary appraisal for heavy metal pollution in farm soil of Guizhou province [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2005, 33(2): 13-16 (in Chinese)
- [14] 陈天虎, 冯军会, 徐晓春. 国外尾矿酸性排水和重金属淋滤作用研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(2): 41-46
Chen T H, Feng J H, Xu X C. The research progress on the acid drainage and heavy metal leaching of foreign mine tailings [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2001, 2(2): 41-46 (in Chinese)

- [15] 冯新斌,仇广乐,付学吾,等. 环境汞污染[J]. 化学进展,2009,2(3): 436–457
Feng X B, Qiu G L, Fu X W, et al. Mercury pollution in the environment [J]. Progress in Chemistry, 2009, 2(3): 436–457 (in Chinese)
- [16] 金肇岩,龙小玲,苏庆平,等. 东北某原煤中砷、汞淋滤特征的研究[J]. 煤质技术,2010,6: 51–54
Jin Z Y, Long X L, Su Q P, et al. The research on the leaching characteristics of arsenic and mercury in a raw coal from northeast of China [J]. Coal Quality Technology, 2010, 6: 51–54 (in Chinese)
- [17] 李巍,李佳,侯锦湘,等. 贵州龙里实验区酸性降水特征及变化趋势[J]. 中国环境科学,2010,30(2): 155–160
Li W, Li J, Hou J X, et al. Analysis of acid rain's characteristics and variation tendency in Longli experimental plot, Guizhou [J]. China Environmental, 2010, 30(2): 155–160 (in Chinese)
- [18] 仇广乐,冯新斌,王少峰,等. 贵州汞矿矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究[J]. 环境科学,2006,27(3): 550–555 (in Chinese)
Qiu G L, Feng X B, Wang S F, et al. Total mercury and methylmercury in soil collected from Guizhou Hg-mined areas [J]. Environmental Science, 2006, 27(3): 550–555
- [19] 国家环境保护总局. GB15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社,1995
The Central People's Government of The People's Republic of China. GB15618—1995 Environmental Quality Standard for Soil [S]. Beijing: Chinese Standard Press, 1995 (in Chinese)
- [20] 刘鹏. 贵州典型汞矿区环境中汞的污染研究[D]. 贵阳: 贵州大学出版社,2006
Liu P. Mercury pollution of typical mercury mining area of Guizhou [D]. Guiyang: Guizhou University Press, 2006 (in Chinese)
- [21] 范麦妮,王海娟,戴文娇. 植物冶金的研究进展[J]. 安徽农业科学,2007,35(34): 10958–10959
Fan M N, Wang H J, Dai W J. Research progress in phytomining [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2007, 35(34): 10958–10959 (in Chinese)
- [22] Anderson C W N, Fabio M, John M. A field demonstration of gold phytoextraction technology [J]. Minerals Engineering, 2005, 18: 385–392
- [23] Anderson C W N, Brooks R R, Stewart R B et al. Harvesting a crop of gold in plants [J]. Nature, 1998, 395: 553–554
- [24] 王建旭,冯新斌,商立海,等. 添加硫代硫酸钠对植物修复汞污染土壤的影响[J]. 生态学杂志,2010,29(10): 1998–2002
Wang J X, Feng X B, Shang L H, et al. Effects of ammonium thiosulphate amendment on phytoremediation of mercury-polluted soil [J]. Chinese Journal of Ecology, 2010, 29(10): 1998–2002 (in Chinese)
- [25] Petruzzelli G, Pedron F, Tassi E, et al. The effect of thiosulphate on arsenic bioavailability in a multi contaminated soil. A novel contribution to phytoextraction [J]. Research Journal of Environmental and Earth Sciences, 2014, 6(1): 38–43 ◆