

铅锌矿渣堆周围农田土壤中铜和铅的分布分析

毛海立 余荣龙 (黔南民族师范学院化学与化工系, 贵州都匀 558000)

摘要 对堆积15~25年左右的铅锌矿渣堆周围10、20、50 m农田土壤中的重金属铅和铜的含量及其变化规律进行调查。结果表明,堆积时间越长的渣堆周围土壤中总铅的含量越高,而总铜的含量相对较低;距渣堆越近的土壤中重金属总量越高;在50 m内距渣堆越远的土壤中有效铜的含量随距离的增加而升高,有效铅的含量却相反,在距铅锌矿渣堆周围50~100 m甚至更远范围内的土壤都会受到重金属铅的污染。

关键词 火焰原子吸收分光光度法; 铅锌矿渣; 土壤; 重金属; 铜; 铅

中图分类号 X131.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)25-07884-02

Distribution of Copper and Lead in Soil around Lead-Zinc Tailing

MAO Hai-li et al (Department of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal College for Nationalities, Duyun, Guizhou 558000)

Abstract The content and the change rules of lead and copper were investigated in the soils around the lead-zinc tailing for 10, 20, 50 m distance, which was piled up about 15 to 20 years. The results showed that the longer accumulation of tailing was, the higher content of lead in the soils around the tailing was, while the lower content of copper was relatively. The closer to the tailing, the higher the content of heavy metals in the soils around the tailing was. In 50 m distance, there were negative correlation between effective lead and distance, but the effective lead and distance had positive correlation. The soils around the Lead-Zinc tailing about 50~100 m or even further was possibly polluted by the lead.

Key words Flame atomic absorption spectrophotometry; Lead-Zinc tailing; Soil; Heavy metal; Copper; Lead

贵州省都匀地区铅锌矿分布较多。矿石选取后的尾矿中含有一定的重金属,其中有毒重金属铅和铜的含量相对较高。研究表明,铅能损害人体的造血系统、神经系统及肾脏,并且致癌、致畸等。贫血就是急性或慢性铅中毒的一个早期表现。铅可能引起神经系统的结构和功能的改变,引起中枢神经脑水肿^[1-2]。铜作为蛋白质、酶的结构和催化化合物的辅助因子,是植物正常生长发育和生理过程所必需的元素。适量的铜对人和动植物都是有益的。但是过量的铜会产生大量的自由基($O^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$)和丙二醛(MDA),从而抑制植物的生长,引起新陈代谢的紊乱^[3]。有研究表明,当土壤中总铜含量达到150~400 ng/kg或者有效态铜含量(DTPA)超过15 ng/kg时,会对植物产生毒害。而且人体摄入过量的铜会引起一系列病变,如过量铜可能影响婴儿免疫功能的建立。人体摄入过量铜最易蓄积在肝脏。肝硬化、肝癌患者的血清铜含量明显高于正常人水平^[4]。矿石残渣若长时间堆积,则不仅占用土地资源,而且由于松散、干燥的残渣易随风飘散,再加上雨水的冲刷,残留的金属就会进入周围环境,污染土壤、水体。如,我国某铁合金厂的铬渣堆场,由于缺乏防渗措施,铬渣中的 Cr^{6+} 污染了20多平方千米的地下水,7个自然村的1800多眼水井的水无法饮用^[5]。此外,可溶性的重金属易被农作物吸收后进入食物链中,从而危害人畜健康。

根据国家食品卫生标准规定,蔬菜中Cu的含量不能超过10 ng/kg (GB15199-94),Pb的含量不能超过0.2 ng/kg (GB14935-94)。蔬菜中重金属元素含量,主要取决于环境中重金属污染情况^[6]。如果土壤中重金属含量超标,那么重金属就会通过蔬菜的富集作用危害人体健康。有关研究表明,叶菜类蔬菜(大白菜、西芹)对Pb的富集表现为高富集,对Cu的富集表现为中富集;根菜类蔬菜(萝卜)对Cu的富集表现为高富集,对Pb的富集表现为中富集;茎菜类蔬菜(莴笋)对Pb和Cu的富集均表现为中或低富集^[7]。为此,笔者就都匀

地区铅锌矿渣堆周围农田土壤距渣堆远近的重金属动态分布及影响因素作了研究,为地区环境治理及蔬菜的种植提供有价值的参考数据。

1 材料与方 法

1.1 仪器工作条件 采用火焰原子吸收法测定都匀地区铅锌矿渣堆周围土壤中铜、铅含量,仪器工作条件见表1。

表1 仪器工作条件

元素	测定波长 nm	光谱通带 nm	灯电流 mA	空气流量 L/min	乙炔流量 L/min	火焰 性质
铜	324.7	0.2	3	10	3	氧化性
铅	283.3	0.2	3	10	3	氧化性

1.2 标准曲线的绘制

1.2.1 铜标准曲线的绘制。分别准确吸取10 μg/ml铜标准使用液0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 ml于5个100 ml容量瓶中,用2%硝酸稀释至刻度,摇匀,依次将工作液喷入火焰,以表1的工作条件测定吸光度,以吸光度为纵坐标,以浓度为横坐标绘制标准曲线,线性回归方程为:

$$A = 0.122C + 0.001 (R = 0.9998) \quad (1)$$

1.2.2 铅标准曲线的绘制。分别准确吸取100 μg/ml铅标准使用液0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 ml于5个100 ml容量瓶中,用2%硝酸稀释至刻度,摇匀,依次将工作液喷入火焰,以表1的工作条件测定吸光度,以吸光度为纵坐标,以浓度为横坐标绘制标准曲线,线性回归方程为:

$$A = 0.016C (R = 0.9997) \quad (2)$$

1.3 样品采集与处理 样品采自贵州都匀的斗篷山(自然保护区)、大河铅锌矿选矿厂、老牛场铅锌矿场。斗篷山处农田范围较大,样品采用“X布点法”采集15个土样混合而成;大河及老牛场两处农田窄长,样品均采用“均匀点法”在不同的距离于一一直线上采集10个土样混合而成。采样深度均为15~20 cm。除去样品中颗粒较大的沙石、根茎等杂物,再用木棒碾碎混匀后采用“四分法”缩分,并且样品在自然条件下风干,筛分后在烘箱内于60℃温度下烘2 h后备用。

作者简介 毛海立(1975-),男,上海人,讲师,从事分析化学方面的研究。

收稿日期 2007-05-25

1.4 重金属总量的测定 称取0.5 g 过0.15 mm 筛(100 目)的土壤样品于聚四氟乙烯烧杯中,用少量蒸馏水将土样润湿,然后滴加5 ml 盐酸,低温加热使样品初步消解,当蒸发至溶液剩下2~3 ml 时取下冷却;加入8 ml 硝酸和3 ml 高氯酸,加盖后中温加热蒸发至粘稠状,取下冷却至室温;加入2 ml 氢氟酸,加盖低温加热10 min 左右,加热至粘稠状。若消解后产生黑色物质,则再加入1 ml 硝酸和1 ml 高氯酸,再蒸发至粘稠状。最后,定容,用原子吸收分光光度计测定。

1.5 有效重金属的测定 准确称取10 g 过0.9 mm 筛(20 目)的土样于100 ml 小烧杯中,加0.1 mol/L HCl 50 ml,用磁力搅拌器低速搅拌90 min。静置2 h 后离心过滤,定容后用原子吸收分光光度计测定。

2 结果与分析

2.1 距矿渣堆不同距离土壤中重金属总量 表2 表明,距渣堆距离不同的土壤中重金属含量不同。距渣堆越近的土壤,其重金属含量就越高,这与预期相符。土壤中铅的含量远远高于铜的含量。大河处土壤样品中铜的含量高于老牛场处土壤样品中铜的含量,而老牛场处铅的含量相对较高。这主要是由于这两处矿石的矿质、冶炼工艺以及矿渣堆积的时间不同所造成。张汉波等研究表明,堆积时间越长的矿渣堆其重金属含量就越高^[8]。因此,堆积时间越长的矿渣堆周围土壤中重金属含量也偏高(大河矿渣堆距今15 年左右,老牛场矿渣堆距今25 年左右)。采自大河的2、3、4 号样品中总铜的含量随着距离的增大而逐渐降低,但是变化不大,而铅含量的变化却非常明显。这是因为大河的土质结构主要以粘土为主,进入土壤中的铅大部分以 $Pb(OH)_2$ 、 $PbCO_3$ 、 $Pb_3(PO_4)_2$ 等难溶性化合物存在,可溶性极低,土壤粘土对铅的吸附作用大于对铜的吸附作用,因此土壤中铅的迁移转化率很低,而铜的迁移转化率相对较高^[9-10]。采自老牛场的5、6、7 号样品中铜和铅的含量都随着与渣堆距离的增大而降低,但变化都不是很明显,且总铜的含量比大河处低。这是由于老牛场的土质结构主要以砂土为主,并且矿渣堆积时间较长,周围土壤中有机质的含量相对较高。有机质在一定的范围内可以使有效铜大大增加,对铅的影响却较小^[11-13]。由于堆积时间长,同时受雨水的长期淋溶,所以铜的流失最为严重^[8]。因此,5、6、7 号样品的有效铜受这个因素影响而使得其含量较低。另外,砂土对铅和铜的吸附能力都相对较弱,因此重金属铅和铜的迁移转化较容易,只是铅的迁移能力没有铜的迁移能力强。

表2 重金属铜和铅的总含量

编号	总铜		总铅	
	含量 ng/kg	RSD %	含量 ng/kg	RSD %
1	14.20	0.416	65.20	1.925
2	103.00	1.249	1 047.40	0.829
3	83.60	1.144	337.40	0.415
4	70.20	0.542	102.80	0.301
5	48.80	0.527	1 253.20	0.365
6	42.20	0.938	981.80	1.444
7	36.80	0.633	620.40	1.088

注:1 表示都匀斗篷山(自然保护区)土壤样品;2、3、4 表示大河距渣堆10、20、50 m 的土壤样品;5、6、7 表示老牛场距渣堆10、20、50 m 的土壤样品。下表同。

2.2 距矿渣堆不同距离土壤中有效重金属含量 土壤中重金属总量只能反映土壤中铜的持有量,并不能反映重金属的活性以及供给能力。重金属的有效性不但与金属总量有关,而且受土壤许多因素的制约。明确铅锌矿渣堆周围土壤有效重金属的含量,对作物营养、植被修复及环境污染的治理具有实际意义^[14]。

表3、4 表明,采自斗篷山作为背景值的1 号样品中有效铜的含量较高,有效铅的含量却最低。这主要是由于斗篷山远离城区,所受污染小,而且该地区人类的活动较少,土壤植被覆盖率高,有机质含量相对较高,从而导致有效铜的含量也相对偏高。这与许多研究报道一致。研究还表明,有效铜含量随着距矿渣堆距离的增大呈上升趋势,而有效铅却呈下降趋势。这主要是因为土壤结构、土壤有机质含量不同。在近渣堆的土壤中,由于受各种重金属的污染,微生物、有机质含量都较低,远离渣堆的土壤所受污染相对较小,其微生物、有机质的含量也相对高一些,铜和铅都易与有机质结合形成有机态的铜和铅,但是有机态铜的可溶性较大,且微生物对有机态铜的释放作用也较大。因此,距渣堆越远的土壤中有效铜随微生物含量的增大其含量也不断升高,而有效铅的含量则随距离的增加而下降。

表3 有效重金属铜和铅的含量

编号	有效铜		有效铅	
	含量 ng/kg	RSD %	含量 ng/kg	RSD %
1	2.74	0.190	4.22	1.136
2	1.40	0.691	22.89	1.598
3	2.46	0.713	12.46	1.541
4	15.10	0.677	11.20	1.550
5	0.39	0.795	66.50	0.410
6	1.04	0.862	12.91	0.675
7	1.57	0.810	7.83	0.905

表4 可溶性重金属占重金属总量的百分比 %

编号	铜	铅
1	19.30	6.47
2	1.36	2.19
3	2.94	3.69
4	21.54	10.89
5	0.80	5.31
6	2.46	1.31
7	5.86	1.26

3 结论

与国家土壤环境质量标准^[15] 相比,在所测定样品中,1 号样品作为背景值,其总铜的含量符合国家一级标准,总铅的含量符合国家二级标准。而在矿渣堆周围的土壤中大河选矿厂周围土壤中总铜符合国家二级标准,铅却远远超过了国家三级标准,且有效铅含量也较高;老牛场矿厂周围土壤总铜符合国家一级标准,但总铅远远高于国家三级标准,且有效铅的最高含量达66 ng/kg,是背景值的15 倍多。这说明在矿渣堆周围50~100 m 甚至更远的范围内农田都受到了重金属铅的污染。

参考文献

- [1] 《三废治理与利用》编委会. 三废治理与利用 M. 北京: 冶金工业出版社,1995:302.

(上接第7885页)

- [2] 熊亚. 环境铅接触对健康的影响[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(9): 49 - 53.
- [3] 杨兵, 廖斌, 邓冬梅, 等. Cu^{2+} 对两种生态型鸭趾草 Cu 积累和抗氧化酶的影响[J]. 中国环境科学, 2004, 24(1): 9 - 13.
- [4] 王济, 李阳兵, 王文琼. 喀斯特地区代表性土壤中铜的形态研究[J]. 中国岩溶, 2006, 25(4): 290 - 292.
- [5] 王琪. 工业固体废物处理及回收利用[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 266.
- [6] 李学德, 花日茂, 岳永德. 合肥市蔬菜中铬、铅、镉和铜污染现状评价[J]. 安徽农业大学学报, 2004, 31(2): 143 - 147.
- [7] 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.

- [8] 张汉波, 段昌群, 胡斌, 等. 不同年代废弃的铅锌矿渣堆中重金属的动态变化[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(1): 67 - 69.
- [9] 黄瑞农. 环境土壤学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 153 - 156.
- [10] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996: 200 - 220.
- [11] 刘斌, 黄玉溢, 陈桂芬. 广西耕地土壤铜的含量及其影响因素[J]. 广西农业科学, 2006, 37(6): 707 - 709.
- [12] 李字庆, 赵建夫, 陈玲, 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.
- [13] 陈维新. 农业环境保护[M]. 北京: 中国农业出版社, 1993: 131 - 146.
- [14] 余崇祥, 廖文奎. 湖南土壤有效铜的含量与分布[J]. 湖南农业科学, 1994(5): 40 - 41.
- [15] 魏树和, 周启星, 王新, 等. 农田杂草的重金属超标积累特性研究[J]. 中国环境科学, 2004, 24(1): 105 - 109.