

矿山尾砂土壤重金属污染及形态分析^①

安定明

(张家口学院, 河北 张家口 075000)

摘要: 通过对矿山周边不同层次土壤采样提取, 分析土壤中重金属污染程度及形态, 结果表明, 在上层土壤中重金属的污染扩散情况较为严重, 且多以残渣态为主; 根据土壤中重金属污染程度及形态, 对矿山尾砂土壤重金属污染治理与防范提出了合理建议。

关键词: 土壤修复; 矿山尾砂; 重金属污染; 重金属形态

中图分类号: X825

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.04.028

文章编号: 0253-6099(2020)04-0110-04

Heavy Metal Pollution and Speciation Analysis for Mine Tailings Soil

AN Ding-ming

(Zhangjiakou University, Zhangjiakou 075000, Hebei, China)

Abstract: The soil at different levels around the mine was sampled for analyzing the degree of heavy-metal pollution and the form of pollutant in the soil. The results show that there is more serious contamination and scattering of heavy metals in the upper layer of soil, and the pollutant are mainly in the form of residues. Based on the pollution degree and the form of heavy metal pollutant in the soil, some reasonable suggestions were proposed for the treatment and prevention of heavy metal pollution of sand tailings in the mine.

Key words: soil restoration; mine sand tailings; heavy metal pollution; heavy metal forms

我国已经开发的矿产资源约20万处, 多数为伴生矿物^[1-3]。伴生矿物结构较复杂, 开采难度较大, 加之开采技术不成熟, 开采设备不先进, 导致采矿过程中产生大量难以利用的尾砂。矿山尾砂中含有较多的重金属残留矿渣, 并且这些重金属具有强烈的迁移性, 随着雨水的冲刷在地表扩散, 流入周围河流中或逐渐深入到土壤深层^[4]。通常把密度超过 4.5 g/cm^3 的金属称之为重金属, 因此矿山尾砂中的重金属主要有镍、铜、铬、镉等^[5-8]。另外, 由于矿山的挖掘与冶炼技术的欠发达, 在加工矿山的产生过程中, 会产生大量的废石渣与加工废水, 矿渣的长期堆放与废水的随意排放对当地的生态环境造成直接影响^[9-10]。因此, 研究矿山周边土壤中重金属污染程度及形态, 对矿山尾砂土壤重金属污染治理与防范具有重要意义。

1 实验

1.1 实验矿区概况

此次实验研究的矿山位于河北省石家庄市境内,

此矿山是开采时间较长的矿区, 由于以往的开采技术不成熟, 导致该矿区产生大量富含重金属的尾砂, 堆积在该矿区周围。石家庄市地处华北平原, 降雨量充沛且土质疏松, 导致该矿区的尾砂随着雨水的冲刷作用, 逐渐向周围土壤中大范围扩散。该矿区位于郊区位置, 附近有大量的野生植物与农田作物。由于矿山尾砂堆积时间较长, 附近土壤中的重金属含量持续增加, 对周边植物、农作物生长, 居民生活造成了严重危害^[11]。

1.2 实验原料与仪器

1.2.1 土样采集

所研究矿山的地形多为丘陵, 设定土壤样本采集线路为: 以矿山尾砂区为样本采集的始点, 以矿山下游的农田为采集终点, 沿途共设置20个采样点。以每个采样点为中心分别采集土壤样品100 g, 采集深度0~60 cm。为了提高实验研究数据的精度, 每隔20 cm划分1个采样层次, 共分为3个深度层次进行采集, 分别为上层: 0~20 cm, 中层: 20~40 cm, 下层: 40~60 cm。

将采集的所有土壤样品放入土壤样本袋中密封,

① 收稿日期: 2020-02-13

基金项目: 河北省旅游局旅游发展专项项目(2015-016); 2012年度河北省社会科学发展研究项目(201203268)

作者简介: 安定明(1968-), 男, 山西平遥人, 硕士, 副教授, 主要研究方向为区域可持续发展。

以用于后续的实验研究。共设置 20 个土壤样本采集区域,因此共有上、中、下层土壤样本 60 份。

1.2.2 实验试剂

实验过程所用主要试剂如表 1 所示。

表 1 实验试剂

| 试剂 | 化学式 | 纯度 |
|-----|------------------------------------|---------|
| 醋酸 | HAc | 分析纯 |
| 冰醋酸 | CH ₃ COOH | 分析纯 |
| 盐酸 | HCl | 35%~37% |
| 硝酸 | HNO ₃ | 69% |
| 乙酸铵 | CH ₃ COONH ₄ | 分析纯 |
| 乙醇 | C ₂ H ₆ O | 分析纯 |
| 氢氟酸 | HF | 分析纯 |
| 高氯酸 | HClO ₄ | 分析纯 |

1.2.3 实验仪器

主要实验仪器包括电子天平、微波消解仪、光谱仪。实验用化学玻璃器皿在应用前均进行强酸处理,并用自来水反复清洗。

1.3 实验方法

重金属在土壤中通过沉淀、络合吸附、溶解、凝聚等各种反应,会形成不同化学形态,并表现出不同活性,土壤中重金属的形态不同,它的活性和对植物的有效性也不同。根据重金属在土壤中的积累机制,常把土壤中重金属分为 4 种存在形态,即酸溶态、可还原态、可氧化态、残渣态。

此次实验采用 BCR(Community Bureau of Reference)连续提取法,对土壤中的重金属元素进行提取,具体提取过程如下:

1) 酸溶态:用电子天平称取 50 g 风干状态的土壤样本并置于试管中,用滴管取 20 mL 醋酸溶液滴入试管中,在常温下让混合物充分振荡 16 h,离心 20 min 后取上清液冷藏保存,将 20 mL 去离子水加入振荡混合的残渣中,在相同常温下离心处理 25 min 后弃去洗涤液。

2) 可还原态:向 1) 中提取后的残留土壤样品中加入 0.5 mol/L 的 NH₂OH·HCl(用 HNO₃ 调节 pH=2) 20 mL,在相同的常温条件下振荡 16 h,其他步骤同 1),测定可还原态。

3) 可氧化态:向 2) 中提取后的残余土壤样品中加入清水 10 mL 与 30% H₂O₂ 溶液 10 mL,常温条件下静置 1 h 让其充分反应,将充分反应后的液体在酒精灯加热条件下蒸干,冷却后加入乙酸铵溶液 25 mL,常温下振荡 16 h,其余步骤同 1),测定可氧化态。

4) 残渣态:向 3) 中提取后的残余土壤样品中分别加入硝酸溶液 10 mL 与氢氟酸溶液 5 mL,用酒精灯

加热至沸腾,再加热 10 min,冷却后加入高氯酸溶液 25 mL,之后保持持续加热装填直至土壤样品干燥并产生白色烟雾,在土壤样品加热至近干状态时,向样品中加入高氯酸溶液 25 mL 并继续加热,在其蒸干后加入硝酸溶液 20 mL 让样品充分溶解,以检测残渣态。

采用 SPSS19.0 软件对实验数据进行统计处理,通过 GIS10.7 软件分析土壤中重金属的分布特征。

2 实验结果与分析

2.1 不同土壤深度重金属形态特征

对取自 3 级土壤层次的 60 份土壤样本进行测试、对比研究,得出矿山尾砂不同深度土壤中重金属的形态特征如表 2 所示。

表 2 不同土壤深度下重金属的形态特征

| 金属名称 | 形态 | 金属含量均值/(mg·kg ⁻¹) | | |
|------|-----|-------------------------------|--------------|--------------|
| | | 上层(0~20 cm) | 中层(20~40 cm) | 下层(40~60 cm) |
| 锌 | I | 57.94 | 14.12 | 20.89 |
| | II | 58.26 | 6.97 | 6.15 |
| | III | 72.05 | 7.51 | 12.03 |
| | IV | 128.31 | 55.01 | 58.16 |
| 铅 | I | 24.15 | 9.76 | 13.17 |
| | II | 53.92 | 17.21 | 9.92 |
| | III | 28.83 | 13.05 | 12.96 |
| | IV | 45.24 | 23.18 | 23.56 |
| 镍 | I | 87.63 | 51.29 | 55.34 |
| | II | 225.13 | 151.67 | 93.49 |
| | III | 21.09 | 5.11 | 0.98 |
| | IV | 113.17 | 112.69 | 68.75 |
| 铜 | I | 36.91 | 2.62 | 7.23 |
| | II | 44.77 | 10.21 | 9.05 |
| | III | 39.18 | 5.67 | 6.14 |
| | IV | 60.85 | 28.99 | 29.05 |
| 铬 | I | 6.06 | 13.16 | 11.97 |
| | II | 12.31 | 16.42 | 13.27 |
| | III | 33.42 | 30.94 | 23.46 |
| | IV | 89.09 | 80.23 | 51.99 |
| 镉 | I | 1.29 | 0.81 | 0.06 |
| | II | 0.91 | 0.62 | 0.01 |
| | III | 1.52 | 0.49 | 0.03 |
| | IV | 2.47 | 2.52 | 0.08 |

注: I 为酸溶态; II 为可还原态; III 为可氧化态; IV 为残渣态。

分析表 2 中数据可知,在 3 个土壤层次中,6 种重金属的赋存形态各不相同。在上层土壤中,可还原态镍含量最多,含量高达 225.13 mg/kg,其次是残渣态镍和锌,而 6 种重金属的酸溶态及可氧化态含量均较低;在中层土壤中,6 种重金属的赋存形态均以残渣态为主,其次是还原态,酸溶态均较低;在下层土壤中,重金属的赋存形态基本以残渣态为主,其次是溶酸态,而可还原态及可氧化态均较低。说明在上层和中层土壤

中,可还原态和残渣态的重金属对周围土壤环境的影响较大,而下层土壤中,残渣态及溶酸态的重金属对土壤环境影响较大。

2.2 不同土壤深度中各重金属形态占比情况

不同土壤深度下,6种重金属的形态分布如图1~3所示。

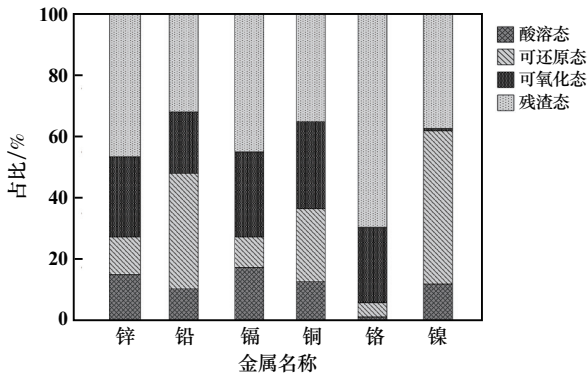


图1 上层土壤各重金属的形态分布

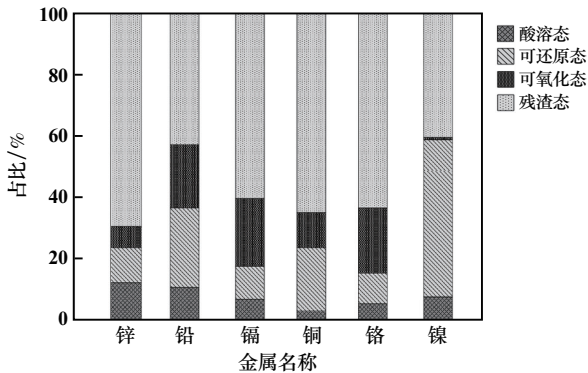


图2 中层土壤各重金属的形态分布

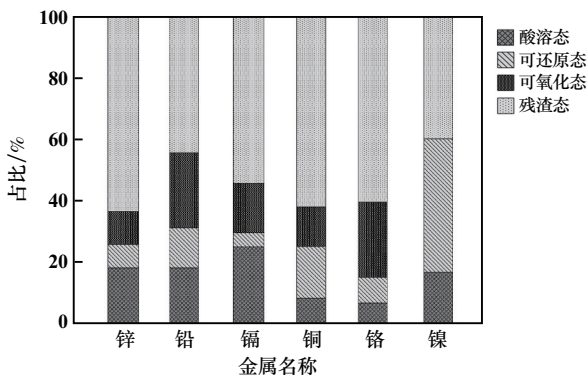


图3 下层土壤各重金属的形态分布

在上层土壤中,锌元素的残渣形态所占比例最高,镍元素的可还原形态占主导地位,镍元素的可氧化形态与其他金属的可氧化形态占比相差较大。镉、铜、铬元素均以残渣形态为主,其他形态的占比均小于残渣形态。

在中层土壤中,铜元素的酸溶形态占比最少,锌元素的酸溶形态占比最多;锌元素的残渣形态占比最高;

镍元素的可氧化形态占比最少。

在下层土壤中,镍元素的可氧化形态占比最少;锌元素的残渣形态占比最高,其次是铜元素,且铬元素的残渣形态与铜元素十分接近。

综上所述,在3个土壤深度情况下,锌元素与镍元素主要以可还原态、残渣态为主,铬元素主要以可氧化态、残渣态为主,铜、铅、铬主要以残渣态为主。

2.3 不同土壤深度重金属分布

上层土壤中重金属元素分布情况如图4所示。

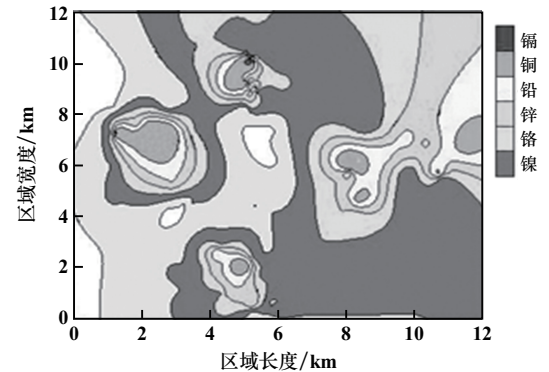


图4 上层土壤重金属分布

分析图4可知,在上层土壤中,元素的分布最为广泛,占整个研究区域的40%左右,并且由表2可知,上层土壤中,金属镍的金属形态多为可还原态和残渣态。镍分布范围越广说明重金属在土壤上层的流动性较高,随着雨水或地表径流的扩散能力强。因此研究区域中大部分区域均存在镍元素,而镉元素的分布范围最小。金属镍的粉尘对人体皮肤黏膜和呼吸道有刺激作用,可引起皮炎和气管炎,且镍具有积存作用,大量的金属镍粉尘堆积甚至引发肺癌。因此,在上层土壤污染的防治中,应主要考虑可还原态和残渣态的金属镍对周围土壤环境的影响。

中层土壤中重金属元素分布情况如图5所示。

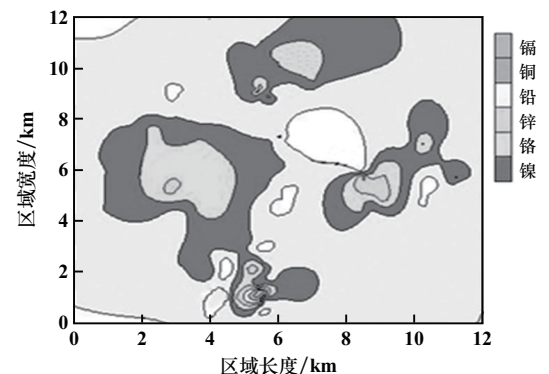


图5 中层土壤重金属分布

从图5可以看出,在中层土壤中,6种重金属的分

布范围均有所减小,但镍元素的分布范围仍然最为广泛,且镍元素的分布由上层连续型分布变成分散型分布,说明各种重金属在中层开始进行过渡扩散。

下层土壤中重金属元素分布情况如图6所示。

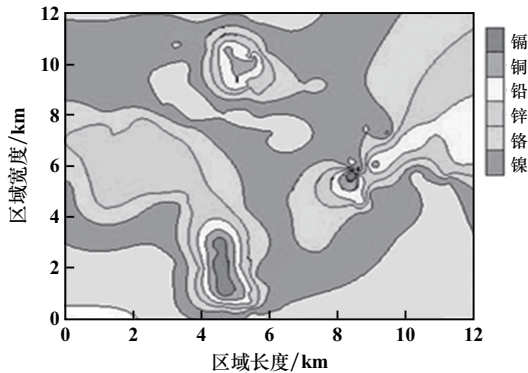


图6 下层土壤重金属分布

分析图6可知,在深层土壤中,各种重金属的分布范围均高于上层与中层土壤,说明各种重金属在下层土壤的积累程度较高,导致各种重金属的扩散范围较为广泛。

综上所述,上层土壤的重金属污染范围较大,下层土壤的重金属积累程度较高且扩散范围较广泛,并且3个层次中重金属多以残渣形态存在。该区域内土壤中重金属铜和铅含量均较低,因此,该区域防治重金属对土壤的污染,应主要考虑镍、锌,其次为铜、铬。

2.4 防范措施

本文研究发现,矿山尾砂土壤重金属污染形态多以残渣态为主,且集中于表层。基于研究结果,提出污染治理建议如下:

1) 矿山尾砂土壤重金属污染主要集中在表层,且多为重金属镍污染,可以采用化学固定剂使重金属凝结,形成块状并析出。

2) 重金属在土壤中主要以残渣态存在,残渣态的重金属不能被生物利用,且生态风险较低。因此,土壤重金属治理应以防范为主,注意关注土壤pH值的变化,避免土壤酸化。

3) 蚯蚓对锌有良好的富集作用,在重金属锌污染严重的上层土壤中放养蚯蚓,待其富集重金属后,采用电激、清水等方法驱出蚯蚓集中处理,对重金属污染土壤进行治理。

4) 根据重金属多富集在土壤表层的特性,可去除受污染的表层土壤后,将下层土壤耕作活化;或用未被

污染活性土壤覆盖后进行耕作,达到土壤修复的目的。

5) 采用改良剂对重金属污染的土壤进行修复,在被重金属污染的土壤中加入固定配方的改良剂,使得改良剂与重金属之间出现吸附作用、拮抗作用以及氧化还原作用,最终使土壤中重金属污染物的活性下降。

3 结 论

1) 对河北石家庄境内某矿山尾砂土壤重金属污染及形态进行了分析,研究发现,在本文研究区域内,矿山尾砂土壤重金属污染形态多以残渣态为主,且主要集中于表层。

2) 针对矿山尾砂土壤重金属污染形态,提出了修复土壤的建议。

3) 开展土壤重金属污染与形态研究,对同类矿山防治重金属污染具有参考价值。

参考文献:

- [1] 曹耀华,张永康,高照国,等. 高寒荒漠区某铜矿区土壤重金属污染分析[J]. 矿产保护与利用, 2019,39(2):95-100.
- [2] 梁雅雅,易筱筠,党志,等. 铅锌尾矿库对周围环境重金属污染风险评价指标的建立及方法[J]. 生态学杂志, 2018,37(6):1772-1780.
- [3] 王哲,宓展盛,郑春丽,等. 生物炭对矿区土壤重金属有效性及形态的影响[J]. 化工进展, 2019,38(6):2977-2985.
- [4] 张军,胡方洁,卢陈彬,等. 稀土矿区土壤重金属污染控制研究的几点建议[J]. 应用化工, 2018,47(6):1254-1257.
- [5] 王春光,刘军省,殷显阳,等. 基于IDW的铜陵地区土壤重金属空间分析及污染评价[J]. 安全与环境学报, 2018,18(5):1989-1996.
- [6] 何沛南,何明友,白宪洲. 基于GIS耕地土壤重金属元素异常信息提取及其污染源探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2018,37(5):967-972.
- [7] 周继梅,岳婷婷,周磊,等. 骨炭钝化含黄铁矿多重金属尾矿的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2018,37(3):485-491.
- [8] 薛清波,魏浩,张国瑞,等. 某铀矿周边土壤典型重金属污染特征及植物筛选[J]. 中国矿业, 2019,28(6):81-88.
- [9] 刘军,张成福,孙冬杰,等. 草原区煤矿开采对周边旱作农田土壤养分和重金属的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2019,35(7):909-916.
- [10] 李敏,滕泽栋,朱静,等. 解磷微生物修复土壤重金属污染研究进展[J]. 生态学报, 2018,38(10):3393-3402.
- [11] 刘炯. 土壤改良剂对矿区先锋植物富集重金属能力的影响[J]. 矿冶工程, 2018,38(5):122-125.

引用本文: 安定明. 矿山尾砂土壤重金属污染及形态分析[J]. 矿冶工程, 2020,40(4):110-113.