

内蒙古草原某铜钼矿区土壤重金属 污染潜在生态危害评价*

毛香菊^{1,2}, 肖芳^{1,2}, 马亚梦^{1,2}, 邹安华³, 孙体昌³

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州 450006; 2. 国土资源部多金属矿评价与综合利用重点实验室, 郑州 450006; 3. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要:对土壤中重金属污染进行潜在生态危害评价,是监控土壤环境质量和预防土壤污染的前提与基础。该工作对位于内蒙古草原的某新建大型铜钼矿区土壤重金属空间分布特征进行研究,并采用 Hakanson 潜在生态危害指数法对铜钼矿区土壤 8 种重金属 (Cd、Cr、Cu、As、Hg、Ni、Pb 和 Mo) 的潜在生态危害进行评价。结果表明,单一重金属元素和多种重金属元素的潜在生态危害平均值均为轻。多种重金属潜在在危害中等的土壤占样品总数的四分之一以上,所占面积是总面积的 21.41%,土壤重金属污染危害程度中等的区域主要是厂区及周边 2~4 km 范围,与矿业活动布局一致。

关键词:土壤;重金属污染;潜在生态危害;铜钼矿区

中图分类号:X751 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2016)02-0054-04

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2016.02.011

Evaluation on Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Soils of Copper – Molybdenum Mine Region in Inner Mongolia

MAO Xiangju^{1,2*}, XIAO Fang^{1,2}, MA Yameng^{1,2}, ZOU Anhua³, SUN Tichang³

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Zhengzhou 450006, China; 2. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MLR, Zhengzhou 450006, China; 3. University of Science and Technology, Beijing 10083, China)

Abstract: Evaluation on potential ecological risk of heavy metals is premise of soil environmental quality monitoring and prevention of soil pollution. The spatial distribution characteristics of heavy metals in a copper – molybdenum mine region soils were studied, and the potential ecological risk of Cd, Cr, Cu, As, Hg, Ni, Pb and Mo was evaluated by Hakanson's potential ecological risk index method. The results showed that both single and multi – heavy metals potential ecological risks were slight. The soil samples with middle multi – heavy metals potential ecological risk account for more than a quarter, with an influence area up to 21.41%. Area around the factory and inside was the middle multi – heavy metals potential ecological risk district. This spatial distribution is consistent with the mining and processing layout.

Key words: soil; heavy metals pollution; potential ecological risk; copper – molybdenum mine region

重金属在土壤环境中的累积具有时间滞后性,即环境的响应时间晚于污染的发生^[1]。因此,研究

新建矿山的土壤重金属污染特征,评价其潜在生态危害具有非常重要的预警意义^[2-3]。目前土壤环境

* 收稿日期:2015-12-04

基金项目:中国地质调查局地质调查工作项目(12120113006900)

作者简介:毛香菊(1983-),女,河南郑州人,博士,助理研究员,主要研究方向是矿山水土环境调查,岩矿分析。

质量的评价方法多种多样,常见的方法有单因子指数法、模糊综合评价法^[4]、灰色聚类法^[5]、综合指数法及遥感监测法^[6]等。其中,瑞典著名地球化学家 Hakanson^[7] 基于水体沉积物背景提出的潜在生态危害指数法是较为流行的方法。该方法考虑了重金属的毒性效应、浓度和背景地域性,具有简便、快速及较为准确的特点。不同重金属具有不同的生物毒性,从而对环境造成的生态危害不同,用定量的方法划分出单一重金属及多种重金属的潜在生态危害程度,目前已被广泛应用于沉积物及土壤重金属元素的污染评价中^[8-10]。位于内蒙古满洲里西南的某新建大型铜钼矿山,是我国高纬、极寒地区第一个现代化有色金属矿山,该矿山位于生态脆弱、环境承载力极低的草原地区,容易发生累积性的水土环境污染问题,导致严重的生态危机。本文对该铜钼矿区及周边区域土壤重金属污染状况进行了调查研究,采集表层土壤样品并分析测定其中重金属元素的含量,采用 Hankanson 潜在生态危害指数法对该铜钼矿区土壤重金属的潜在生态危害进行了评价,目的是为草原生态系统中土壤重金属污染防治提供科学依据,减少因矿业活动引起的重金属污染对人体健康和草原生态系统造成的危害。

1 材料与方法

1.1 样品采集与分析

在矿区及周边约 200 km² 范围内,采集表层(0~20 cm)土壤样品。采样点的布置以查明矿区土壤重金属元素污染现状为目的。首先采用网格法均匀布点,取样 112 件;其次在采矿场、尾矿库、废石

堆等周围加密取样 32 件,最后在不受采选活动影响的周边区域采集对照土样 3 件,共计 147 件土样。每个土壤样品视采样单元内的土壤均匀情况决定采集单样或混样,每个子样重量不少于 0.5 kg,混合均匀后采用四分法缩减至样品重量不小于 1 kg。土壤样品经除杂、风干处理后,于 60 ℃ 恒温箱中烘干至恒重,用玛瑙研钵研磨至 0.074 mm 以下,包装待测。

采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定土壤样品中的 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Mo,原子荧光光谱法(AFS)测定其中的 As 和 Hg 的含量。

1.2 Hankanson 潜在生态危害评价方法

单一重金属元素的潜在生态危害系数(E_r^i)定义为重金属元素的污染程度(C_r^i)与重金属元素的毒性系数(T_r^i)的乘积,计算公式为:

$$E_r^i = C_r^i \times T_r^i \tag{1}$$

相同含量的重金属,其毒性响应系数越大,对生态环境的危害也越大,8 种重金属元素的毒性系数见表 1^[11-13]。

重金属污染程度(C_r^i)计算公式为:

$$C_r^i = C_i^i / C_n^i \tag{2}$$

式(2)中, C_i^i 为土壤中重金属元素浓度的实际测定值, C_n^i 为评价土壤重金属元素污染的参比值。本文采用内蒙古呼伦贝尔盟土壤重金属元素背景值作为评价参比值(见表 2)。

表 1 各重金属元素的毒性响应系数

重金属元素	Cd	Cr	Cu	As	Hg	Ni	Pb	Mo
毒性响应系数(T_r^i)	30	2	5	10	40	5	5	15

表 2 研究区土壤重金属污染评价的标准

不同参考标准	土壤重金属含量限值/(mg·kg ⁻¹)							
	Cd	Cr	Cu	As	Hg	Ni	Pb	Mo
内蒙古呼伦贝尔盟土壤背景值	0.048	35.12	14.22	5.40	0.037	17.43	11.74	0.8
土壤环境质量 II 级标准限值(1995)	0.30	200	100	30	0.50	50	300	—
土壤无机污染物环境质量 II 级标准值(2008)	0.45	200	100	30	0.70	90	80	—

注:Mo 为内蒙河套地区土壤背景值^[14]。

多种重金属元素的潜在生态危害指数(RI)即为单一重金属元素潜在生态危害指数之和,即:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot C_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot C_i^i / C_n^i \tag{3}$$

潜在生态危害系数(E_r^i)、潜在生态危害指数(RI)与污染程度的关系见表 3。

表 3 E_r^i 和 RI 值对应的污染程度及潜在生态危害程度

E_r^i	单因子污染物生态危害程度	RI	综合潜在生态危害程度
$E_r^i < 40$	轻	$RI < 150$	轻
$40 \leq E_r^i < 80$	中	$150 \leq RI < 300$	中
$80 \leq E_r^i < 160$	强	$300 \leq RI < 600$	强
$160 \leq E_r^i < 320$	很强	$RI \geq 600$	很强
$E_r^i \geq 320$	极强		

2 结果与分析

铜铅矿区 144 件土壤样品的重金属元素最小值、最大值、平均值、标准偏差、变异系数等特征值见表 4。表中数据表明,8 种重金属含量均低于国家土壤环境质量 II 级标准限值(标准值见表 2,由于研究区位于草原牧区,评价标准采用国家土壤环境质量标准 GB15618-1995;GB15618-2008 中相应 pH 范围的土壤无机污染物的环境质量第二级标准与 1995 版相当甚至更低,故本工作仍采用 1995 版的标准);虽然未超过国家土壤环境质量标准,但除 Hg

和 Ni 外均高于内蒙古土壤背景值。铜铅矿区土壤重金属元素含量高于内蒙古土壤参比值的元素依次为 As、Pb、Cu、Mo、Cr 和 Cd,即该矿区土壤受到矿业活动累积污染最明显的元素是 As,其次是 Pb、Cu、Mo、Cr 和 Cd,几乎未受 Hg 和 Ni 的污染。

采用 SPSS 17.0 软件对矿区土壤各重金属元素含量进行相关性分析,结果见表 5。从表中数据可以看出,各元素在 0.01 水平极显著相关,表明它们之间具有很高的同源性,极可能都来自相同的矿业或者其他人为活动。

表 4 铜铅矿区土壤重金属元素的含量变化及其特征

元素	Cd	Cr	Cu	As	Hg	Ni	Pb	Mo
矿区内最小值/(mg·kg ⁻¹)	0.02	25.14	13.97	10.08	0.02	11.57	16.07	0.69
矿区内最大值/(mg·kg ⁻¹)	0.17	75.43	39.22	30.35	0.07	25.33	30.54	2.92
平均值/(mg·kg ⁻¹)	0.05	38.94	21.20	13.72	0.03	16.46	19.56	1.16
标准差	0.02	6.83	5.39	2.40	0.01	2.87	2.08	0.34
变异系数	0.38	0.18	0.25	0.17	0.29	0.17	0.11	0.30
含量极差/平均值	3.00	1.29	1.19	1.48	1.67	0.84	0.74	1.92
研究区均值/呼伦贝尔盟参比值	1.04	1.11	1.49	2.54	0.81	0.94	1.67	1.45

表 5 矿区土壤重金属元素间的相关关系

元素	Cd	Cr	Cu	As	Hg	Ni	Pb	Mo
Cd	1							
Cr	0.403**	1						
Cu	0.446**	0.360**	1					
As	0.477**	0.354**	0.417**	1				
Hg	0.286**	0.264**	0.292**	0.432**	1			
Ni	0.379**	0.332**	0.841**	0.420**	0.336**	1		
Pb	0.410**	0.460**	0.460**	0.584**	0.317**	0.495**	1	
Mo	0.471*	0.473**	0.365**	0.715**	0.483**	0.333**	0.629**	1

** 0.01 水平极显著相关。

以内蒙古土壤背景值作为参比值,对铜铅矿区土壤样品进行单一重金属元素及多种重金属元素的潜在生态危害评价,潜在生态危害系数和综合污染指数的计算结果列于表 6,各元素的潜在危害等级、均值及样本所占的百分数列于表 7。结合表 3、表 6 和表 7 可以看出,在 144 件样品中,Cd、As、Hg 和 Mo 的危害等级绝大部分为轻微,分别有 17.69%、0.68%、25.85% 和 2.04% 的样品危害等级为中等;

Cr、Cu、Ni 和 Pb 则全部为轻微危害。各重金属的危害程度由大到小的排序依次为 Cd > Hg > As > Mo > Pb > Cu > Ni > Cr,其平均潜在危害程度均为轻($E_i^p < 40$),综合潜在危害程度也为轻($RI < 150$)。从侧面说明了虽然有色金属铜铅矿的开发对土壤环境造成了一定的累积污染,但由于开发年限较短(2009 年建成投产),潜在生态危害较轻。

表 6 矿区土壤重金属元素潜在生态危害评价结果

元素	Cd	Cr	Cu	As	Hg	Ni	Pb	Mo	RI
E_i^p 范围	12.5-106.3	1.4-4.3	4.9-13.8	18.7-56.2	21.6-75.5	3.5-7.3	6.8-13.0	12.9-54.8	92.6-220.3
E_i^p 均值	33.6	2.2	7.5	25.4	32.8	4.7	8.3	21.8	136.3
标准偏差	12.7	0.4	1.9	4.4	9.6	0.9	0.9	6.4	27.7
变异系数/%	38.0	18.00	25.0	17.0	29.0	17.0	11.0	30.0	20.0
E_i^p 极差/均值	2.8	1.3	1.2	1.5	1.7	0.8	0.7	1.9	0.9

表 7 单个重金属元素的潜在危害等级、均值及样本所占的百分数

元素	轻微		中等		强	
	E_r^i 均值	样本所占百分比/%	E_r^i 均值	样本所占百分比/%	E_r^i 均值	样本所占百分比/%
Cd	29.32	82.31	49.87	16.33	100.00	1.36
Cr	2.2	100				
Cu	7.5	100				
As	25.19	99.32	56.20	0.68		
Hg	28.25	74.15	45.8	25.85		
Ni	4.7	100				
Pb	8.3	100				
Mo	21.26	97.96	46.88	2.04		

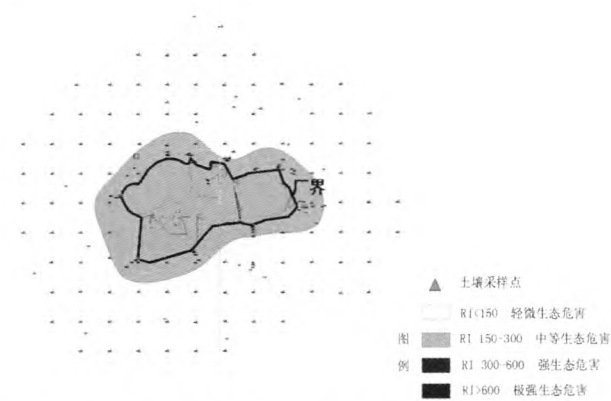


图 1 矿区土壤重金属元素综合潜在生态危害程度分区图

图 1 为矿区土壤重金属元素的潜在污染危害指数空间分布图,从图中可以看出,土壤重金属污染危害程度中等的区域主要是厂区及周边 2~4 km 范围。其余区域为轻微生态危害地区。中等潜在危害区域所占面积是总面积的 21.41%。整体来说,生态危害的空间分布规律与矿业活动的布局具有较高的一致性。

3 结论

(1) 重金属的元素含量测试结果表明,铜钼矿区周周边八种重金属元素含量有较大差异,研究区重金属 Cd、Cr、Cu、As、Pb 和 Mo 的平均值超过了内蒙古呼伦贝尔盟土壤元素背景值,说明有色金属铜钼矿的开采、选矿及尾矿堆存等矿业活动造成了土壤中重金属的累积污染。

(2) 但由于该铜钼矿山开发年限较短(2009 年建成投产),单一重金属元素和多种重金属元素的潜在生态危害平均值均为轻。多种重金属潜在危害中等的土壤占样品总数的四分之一以上,所占面积是总面积的 21.41%,整体而言,土壤的潜在生态危害较轻。土壤重金属污染危害程度中等的区域主要是厂区及周边 2~4 km 范围,与矿区的采选布局一致。

参考文献:

[1] 赵元艺,曾辉,徐友宁,等. 金属矿集区地球化学环境累积效应的理论与工作方法[J]. 地质通报,2014,33(8): 1106-1113.

[2] 邱海源. 土壤重金属潜在生态危害评价及其同源相关性研究[J]. 资源节约与环保,2011(1):68-70.

[3] 涂常青,温欣荣,张镜,等. 硫化铜矿区周边农田土壤重金属污染及其生态危害评价[J]. 土壤通报,2013,44(4):987-992.

[4] Bernard Fisher. Fuzzy environmental decision - making: application to air pollution [J]. Atmosphere Environment, 2003,37:1865-1877.

[5] 袁媛,马建华. 土壤重金属污染灰色聚类法评价[J]. 洛阳理工学院学报(自然科学版),2009,19(2):9-12.

[6] Vincent de Paul Obade, Rattan Lal. Assessing land cover and soil quality by remote sensing and geographical information systems (GIS) [J]. Catena,2013,104:77-92.

[7] Hakanson L. An ecological risk index for aquaic pollution control - a sedimentological approach [J]. Water Research,1980,14(8): 975-1001.

[8] 王方园,洪华娣,岑艳,等. 东江流域底泥重金属分析及潜在环境生态风险[J]. 环境化学,2012,31(9):1328-1334.

[9] 徐友宁,张江华,赵阿宁,等. 小秦岭某金矿区农田土壤重金属污染的潜在生态危害评价[J]. 地质通报,2008,27(8):1272-1278.

[10] 周炜,陈静,李军,等. 应用潜在生态危害指数法评价巡司河表层沉积物中的重金属污染[C]//中国环境科学学会学术年会论文集,武汉:中国环境科学学会学术年会,2009.

[11] 徐友宁,张江华,赵阿宁,等. 小秦岭某金矿区农田土壤重金属污染的潜在生态危害评价[J]. 地质通报,2008,27(8):1272-1278.

[12] 徐争启,倪师军,张成江. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术,2008,31(2):112-115.

[13] 林丽钦. 应用毒理学安全评价数据推算重金属毒性系数的探讨[C]//2009 重金属污染监测、风险评价及修复技术高级研讨会. 北京,2009.

[14] 高红霞,王喜宽,张青,等. 内蒙古河套地区土壤背景值特征[J]. 地质与资源,2007,16(3):209-212.