

文章编号:1672-058X(2013)08-0078-06

# 湘南锰矿废弃地重金属污染土壤的研究及评价\*

高陈玺, 李川\*\*, 彭娟, 苏迪

(重庆工商大学环境与生物工程学院, 重庆市, 400067)

**摘要:**采用地积累指数及 Lars Hakanson 潜在生态危害指数法对湘南锰矿废弃地重金属的生态危害进行评价与比较。结果表明矿区废弃地重金属污染严重, Cd 的地积累指数均大于 5, Mn、Pb、Cd 3 种重金属为该地产生生态危害的主要重金属, 5 种重金属元素污染顺序为 Cd>Mn>Pb>Cu>Zn。多种重金属潜在生态危害指数表明, 该地区重金属污染属于极强的生态危害。两种评价方法对比, 潜在生态危害指数法略为保守, 两者结合更具实际应用意义。从尾砂坝下游旱地的研究结果可知, 采矿产生的废水已经污染到下游土地, 在这些土地上种植的农作物可能受重金属污染, 建议不要食用。

**关键词:** 锰矿废弃地; 重金属; 地积累指数; 潜在生态危害指数

**中图分类号:** X505

**文献标志码:** A

随着采矿业的迅速发展, 矿区废弃地的土壤重金属污染问题已成为环境污染的热点问题之一。矿区废弃地不仅占用大量土地, 而且还是严重的污染源, 矿山开采过程中的尾矿(含有 Mn、Pb、Zn、Cu、Cd 等有害元素)经风化淋滤使有害元素转移到土壤中, 造成土壤质量下降的同时污染农作物, 最后通过食物链进入人体, 影响人类健康<sup>[1]</sup>, 因此, 加强矿区环境土壤重金属污染的研究, 对土壤中重金属污染程度和危害性大小进行合理的评价, 才能对环境质量进行监控和治理。以湘南东湘桥锰矿为研究对象, 采用我国土壤重金属评价中使用最为广泛的地积累指数评价法和潜在生态危害指数评价法进行比较和探讨, 对矿区周围重金属污染土壤的评价、生态修复和安全利用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 土壤样品采集

分别于 2011 年 9 月、2011 年 10 月和 2011 年 11 月对东湘桥锰矿区进行了实地调查和采样, 选取样地的范围基本覆盖了整个矿区, 包括: 生境①: 开采区恢复区(5 年以上), 生境②: 开采区恢复区(1-5 年), 生境③: 废渣堆恢复区(矿渣明显), 生境④: 尾砂坝恢复区(2-3 年), 生境⑤尾砂坝下游旱地。其中生境①、②、③、④为矿区废弃地, 生境⑤为矿区废弃地下游旱地, 上面种有辣椒等农作物。土壤样品主要在植物根部周围进行土壤取样, 取样深度为 0~20 cm。

### 1.2 土壤样品测定方法

土壤样品采用 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO 消解、定容并摇匀作为待测液。消解后的样品用原子吸收分光光度法

收稿日期: 2013-03-22; 修回日期: 2013-04-10.

\* 基金项目: 重庆市自然科学基金(2010BB4261)、重庆市教委科学技术研究项目(KJ120720, KJ120727).

作者简介: 高陈玺(1988-), 女, 湖南永州人, 硕士研究生, 从事土壤环境研究.

\*\* 通讯作者: 李川(1975-), 男, 重庆市人, 博士, 研究员, 硕士生导师, 从事环保关键技术及设备研究. E-mail: chuanli@21cn.com.

(AA-7020 型)用原子吸收分光光度法测定金属总量,结合实际情况,选取影响较大的 5 种重金属污染元素(Mn、Pb、Zn、Cu、Cd)为评价因子,进行测定。

### 1.3 土壤重金属污染评价方法

#### 1.3.1 地积累指数评价法

地积累指数又称 Mull 指数<sup>[2]</sup>,是广泛用于研究沉积物及其他物质中重金属污染程度的定量指标<sup>[3-5]</sup>,其表达式为  $I_{geo} = \log_2 [C_n / (1.5 \times B_n)]$ ,  $C_n$  是元素 n 在沉积物中的含量;  $B_n$  是沉积物中该元素的地球化学背景值。

#### 1.3.2 潜在生态危害指数法

瑞典著名地球化学家 Hakanson<sup>[6]</sup>(1980)提出的潜在生态指数法(The Potential Ecological Risk Index) (RI)是目前最为常用的评价重金属污染程度的方法之一,方法将重点放在了重金属对环境的生态效应方面,考虑了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。在不分析重金属元素形态的情况下,通过研究重金属的沉积学特征、生物学特征和毒理学、病理学特征就可以定量的研究某一沉积物中重金属的污染程度,即潜在生态危害程度。

其计算方法如下:

(1)  $E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i$ ; (2)  $C_f^i = C_s^i / C_n^i$ ; (3)  $RI = \sum_{j=1}^n E_r^i$ 。其中  $T_r^i$  为单个污染物的毒性响应系数。Hankanson 提出的毒性响应系数值: Cd=30, Pb=Cu=5, Zn=1, 根据毒性特征,确定 Mn 的毒性响应系数为 2。  $C_f^i$  为某一金属的污染参数,  $C_s^i$  为表层土壤中重金属的实测含量,  $C_n^i$  为计算所需的参比值, RI 为 n 种金属的潜在生态危害指数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤重金属污染状况

土壤重金属污染质量浓度结果,湖南省土壤背景值、中国土壤背景值<sup>[7]</sup>见表 1。由表 1 可知,研究地土壤重金属 Mn、Pb、Zn、Cu、Cd 的含量都远远超过土壤背景值,其中生境③(废渣堆恢复区)的重金属污染最为严重, Mn、Pb、Cd 分别是湖南土壤背景值的 63.14、9.24、288.89 倍。5 个生境的污染程度为:生境③(废渣堆恢复区)>生境②(开采区恢复区(1-5 年))>生境④(尾砂坝恢复区)>生境①(开采区恢复区(5 年以上))>生境⑤(尾砂坝下游旱地)。

表 1 锰矿区土壤中各种重金属含量\*

| 重金属元素     | Mn/(mg/kg) | Zn/(mg/kg) | Pb/(mg/kg) | Cu/(mg/kg) | Cd/(mg/kg) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 生境①       | 7 330.1    | 145.6      | 102.7      | 45.6       | 7.6        |
| 生境②       | 21 452.    | 297.8      | 268.4      | 122.1      | 30.3       |
| 重金属含量 生境③ | 28 982.7   | 312.4      | 274.4      | 134.2      | 36.4       |
| 生境④       | 19 254.7   | 275.9      | 251.6      | 119.5      | 34.9       |
| 生境⑤       | 2 384.2    | 118.5      | 86.3       | 30.7       | 2.2        |
| 湖南背景值     | 459        | 94.9       | 29.7       | 27.3       | 0.126      |
| 中国背景值     | 583        | 74.2       | 26         | 22.6       | 0.097      |

\* 生境①:开采区恢复区(5 年以上),②:开采区恢复区(1-5 年),③:废渣堆恢复区(矿渣明显),④:尾砂坝恢复区(2-3 年),⑤尾砂坝下游旱地

## 2.2 土壤重金属的污染评价

### 2.2.1 地积累指数法

重金属地积累指数分级与污染程度的关系列于表 2。研究区各元素的地积累指数及其污染情况见表 3、表 4。从计算结果来看,以两种背景值所得结果基本一致,5 个生境的污染程度为:生境③(废渣堆恢复区)>生境②(开采区恢复区(1-5 年))>生境④(尾砂坝恢复区)>生境①(开采区恢复区(5 年以上))>生境⑤(尾砂坝下游旱地)。以污染最严重的生境③(废渣堆恢复区)为例:Mn、Cd 2 种重金属元素的 I<sub>geo</sub> 均在 5 以上,达极严重污染水平,Pb 的 I<sub>geo</sub> 属于 2~3,为中-强度污染,Zn、Cu 的 I<sub>geo</sub> 属于 1~2,为中度污染。从生境⑤(尾砂坝下游旱地)的研究结果可知,采矿产生的废水已经污染到下游土地,在这些土地上种植的辣椒等物应已受重金属污染,建议不要食用。从整个研究区重金属污染来看,Cd 的地积累指数均大于 5,Cd、Mn、Pb 的污染非常严重,5 种重金属元素污染顺序为 Cd>Mn>Pb>Cu>Zn。

表 2 地积累指数分级与污染程度

| I <sub>geo</sub> | I <sub>geo</sub> ≤ 0 | 0 < I <sub>geo</sub> ≤ 1 | 1 < I <sub>geo</sub> ≤ 2 | 2 < I <sub>geo</sub> ≤ 3 | 3 < I <sub>geo</sub> ≤ 4 | 4 < I <sub>geo</sub> ≤ 5 | I <sub>geo</sub> > 5 |
|------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|
| 分级               | 0                    | 1                        | 2                        | 3                        | 4                        | 5                        | 6                    |
| 污染程度             | 无污染                  | 轻-中                      | 中等                       | 中-强                      | 强污染                      | 强-极严重                    | 极严重                  |

表 3 各元素地积累指数\*\*

| 元素 | I <sub>geo</sub> |      |      |      |       |             |      |      |      |       |
|----|------------------|------|------|------|-------|-------------|------|------|------|-------|
|    | 以湖南省背景值为参比       |      |      |      |       | 以中国土壤背景值为参比 |      |      |      |       |
|    | 生境①              | 生境②  | 生境③  | 生境④  | 生境⑤   | 生境①         | 生境②  | 生境③  | 生境④  | 生境⑤   |
| Mn | 3.41             | 4.96 | 5.40 | 4.81 | 1.79  | 3.07        | 4.62 | 5.05 | 4.46 | 1.45  |
| Zn | 0.03             | 1.06 | 1.13 | 0.95 | -0.26 | 0.38        | 1.42 | 1.49 | 1.31 | 0.09  |
| Pb | 1.20             | 2.59 | 2.62 | 2.50 | 0.95  | 1.40        | 2.78 | 2.81 | 2.69 | 1.15  |
| Cu | 0.16             | 1.58 | 1.71 | 1.55 | -0.42 | 0.43        | 1.85 | 1.99 | 1.82 | -0.14 |
| Cd | 5.33             | 7.32 | 7.59 | 7.53 | 3.54  | 5.71        | 7.70 | 7.97 | 7.91 | 3.92  |

\*\* 生境①②③④⑤同表 1

表 4 各元素污染情况\*\*

| 元素 | 污染情况       |             |     |             |          |             |             |     |             |          |
|----|------------|-------------|-----|-------------|----------|-------------|-------------|-----|-------------|----------|
|    | 以湖南省背景值为参比 |             |     |             |          | 以中国土壤背景值为参比 |             |     |             |          |
|    | 生境①        | 生境②         | 生境③ | 生境④         | 生境⑤      | 生境①         | 生境②         | 生境③ | 生境④         | 生境⑤      |
| Mn | 强污染        | 强-极<br>严重污染 | 极严重 | 强-极<br>严重污染 | 中等<br>污染 | 强污染         | 强-极<br>严重污染 | 极严重 | 强-极<br>严重污染 | 中等<br>污染 |
| Zn | 轻-中        | 中等          | 中等  | 轻-中         | 无污染      | 轻-中         | 中等          | 中等  | 中等          | 轻-中      |
| Pb | 污染         | 污染          | 污染  | 污染          | 污染       | 污染          | 污染          | 污染  | 污染          | 污染       |
| Cu | 中等         | 中-强         | 中-强 | 中-强         | 轻-中      | 中等          | 中-强         | 中-强 | 中-强         | 轻-中      |
| Cd | 轻-中        | 中等          | 中等  | 中等          | 无污染      | 轻-中         | 中等          | 中等  | 中等          | 无污染      |
|    | 污染         | 污染          | 污染  | 污染          | 无污染      | 污染          | 污染          | 污染  | 污染          | 污染       |
|    | 极严重        | 极严重         | 极严重 | 极严重         | 强污染      | 极严重         | 极严重         | 极严重 | 极严重         | 强污染      |
|    | 污染         | 污染          | 污染  | 污染          |          | 污染          | 污染          | 污染  | 污染          |          |

\*\* 生境①②③④⑤同表 1

2.2.2 潜在生态危害指数法

Hakanson 认为,潜在生态危害指数 RI 以下几个条件为基础<sup>[8]</sup>:(1) 含量条件:表层沉积物的金属浓度,RI 值应随表层金属污染程度的加重而增大;(2) 数量条件:金属污染物的种类数,受多种金属污染的沉积物的 RI 值应高于只受少数几种金属污染的沉积物的 RI 值;(3) 毒性条件:金属的毒性水平,毒性条件是根据“丰度原则”来区分各种污染物,由于重金属的沉积作用及对固体的亲合作用使得毒性和稀有性之间存在着一种比例关系,毒性高的金属应比毒性低的金属对 RI 值有较大贡献。区域潜在生态危害指数 RI 与污染程度的关系为:RI<150,沉积物对区域具有轻微的生态危害;150≤RI<300,沉积物具有潜在生态危害;300≤RI<600,沉积物具有强生态危害,RI≥600 沉积物具有极强生态危害。单个污染物的潜在生态危害系数  $E_i^j$  与污染程度的关系为: $E_i^j<40$ ,轻微的生态危害; $40\leq E_i^j<80$ ,中等的生态危害; $80\leq E_i^j<160$ ,强的生态危害; $160\leq E_i^j<320$ ,很强的生态危害; $E_i^j\geq 320$ ,极强的生态危害。表 5 为以湖南省土壤背景值为参比值所计算的东湘桥尾矿地 5 种重金属潜在生态危害系数和潜在生态危害指数以及对应的污染程度。

计算结果表明,Cd 为极强的生态危害,其中生境③的生态危害系数高出极强生态危害指数临界值 27 倍。Mn 在生境②、生境③、生境④中为强的生态危害,在生境①、生境⑤中为轻微的危害。Pb 在生境②、生境③、生境④为中等生态危害,在生境①、生境⑤中为轻微的危害。Mn、Pb、Cd 3 种重金属为该地区产生生态危害的主要重金属,Cu、Zn 为轻微生态危害。多种重金属潜在生态危害指数表明,地区重金属污染属于极强的生态危害,5 种重金属污染顺序为 Cd>Mn>Pb>Cu>Zn,五个生境的污染程度为:生境③(废渣堆恢复区)>生境②(开采区恢复区(1-5 年))>生境④(尾砂坝恢复区)>生境①(开采区恢复区(5 年以上))>生境⑤(尾砂坝下游旱地)。

表 5 研究地各重金属的潜在生态危害指数及污染程度\*\*

| 元素 | Eif      |          |          |          |          | 污染程度 |     |     |     |      |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|------|-----|-----|-----|------|
|    | 生境①      | 生境②      | 生境③      | 生境④      | 生境⑤      | 生境①  | 生境② | 生境③ | 生境④ | 生境⑤  |
| Mn | 31.94    | 93.47    | 126.29   | 83.90    | 10.39    | 轻微危害 | 强危害 | 强危害 | 强危害 | 轻微危害 |
| Zn | 1.53     | 3.14     | 3.29     | 2.91     | 1.25     | 轻微   | 轻微  | 轻微  | 轻微  | 轻微   |
| Pb | 17.29    | 45.19    | 46.20    | 42.36    | 14.53    | 轻微   | 中等  | 中等  | 中等  | 轻微   |
| Cu | 8.35     | 22.36    | 24.58    | 21.89    | 5.62     | 轻微   | 轻微  | 轻微  | 轻微  | 轻微   |
| Cd | 1 809.52 | 7 214.29 | 8 666.67 | 8 309.52 | 523.8    | 极强   | 极强  | 极强  | 极强  | 极强   |
| RI | 1 868.63 | 7 378.44 | 8 867.02 | 8 460.57 | 1 841.31 | 极强   | 极强  | 极强  | 极强  | 极强   |

\*\* 生境①②③④⑤同表 1

2.3 两种评价方法对比

5 种重金属元素 (Mn、Zn、Pb、Cu、Cd) 在两种评价方法中的污染程度见表 6。可以看出以两种评价方法得出的结论不全相同,Mn、Zn、Pb、Cu、Cd 在两种评价方法中都有差别,整体来看潜在生态危害指数法略为保守。以 Mn 为例,在生境①中地积累指数法评价结果为强污染,而潜在生态危害指数法得出结果为轻微污染,在生境⑤地积累指数法评价结果为中等污染,而潜在生态危害指数法得出结果为轻微污染。虽然潜在生态危害指数法略为保守,但是潜在生态风险指数考虑毒性系数,更具环境意义。在污染顺序上,两种评价方法所得出的结论是一样的,5 种重金属的污染顺序为 Cd>Mn>Pb>Cu>Zn,说明湘南东湘桥锰矿废弃地主要重金属污染来自于 Mn、Pb、Cd。

表 6 各元素在土壤中的污染程度

| 生境  | 评价方法    | 重金属元素(污染) |      |      |      |      |
|-----|---------|-----------|------|------|------|------|
|     |         | Mn        | Zn   | Pb   | Cu   | Cd   |
| 生境① | 地积累指数法① | 强         | 轻-中  | 中等   | 轻-中  | 极严重  |
|     | 地积累指数法② | 强         | 轻-中  | 中等   | 轻-中  | 极严重  |
|     | 生态危害指数法 | 轻微危害      | 轻微危害 | 轻微危害 | 轻微危害 | 极强危害 |
| 生境② | 地积累指数法① | 强-极严重     | 中等   | 中-强  | 中等   | 极严重  |
|     | 地积累指数法② | 强-极严重     | 中等   | 中-强  | 中等   | 极严重  |
|     | 生态危害指数法 | 强危害       | 轻微危害 | 中等危害 | 轻微危害 | 极强危害 |
| 生境③ | 地积累指数法① | 极严重       | 中等   | 中-强  | 中等   | 极严重  |
|     | 地积累指数法② | 极严重       | 中等   | 中-强  | 中等   | 极严重  |
|     | 生态危害指数法 | 强危害       | 轻微危害 | 中等危害 | 轻微危害 | 极强危害 |
| 生境④ | 地积累指数法① | 强-极严重     | 轻-中  | 中-强  | 中等   | 极严重  |
|     | 地积累指数法② | 强-极严重     | 中等   | 中-强  | 中等   | 极严重  |
|     | 生态危害指数法 | 强危害       | 轻微危害 | 中等危害 | 轻微危害 | 极强危害 |
| 生境⑤ | 地积累指数法① | 中等        | 无    | 轻-中  | 无    | 强    |
|     | 地积累指数法② | 中等        | 轻-中  | 轻-中  | 无    | 强    |
|     | 生态危害指数法 | 轻微危害      | 轻微危害 | 轻微危害 | 轻微危害 | 极强危害 |

### 3 结论与建议

(1) 湘南东湘桥锰矿废弃地土壤生境①、②、③、④中 5 种重金属含量均远远高于湖南土壤背景值和全国背景值。以生境③为例: Mn 28 982.77 mg/kg, Zn 312.47 mg/kg, Pb 274.47 mg/kg, Cu 134.7 mg/kg, Cd 36.47 mg/kg, 其中 Mn、Pb、Cd 分别是湖南土壤背景值的 63.14、9.24、288.89 倍。且按中国土壤环境质量标准(GB15618—1995 pH6.5), Pb、Zn、Cu 的含量均超过二级标准, Cd 远远超过三级标准, Mn 含量也远远超过 170~1 200 mg/kg 适中标准的上限值。

(2) 地累积指数表明 5 种重金属元素的污染等级分别为: Cd 的 I<sub>geo</sub> 均在 5 以上, 达极严重污染水平, Mn、Pb、Zn、Cu 在各个生境中的污染程度不一, 整个矿区废弃地重金属污染极其严重, Mn、Pb、Cd 3 种重金属为该地区产生生态危害的主要重金属, 5 种重金属元素污染顺序为 Cd>Mn>Pb>Cu>Zn。

(3) 潜在生态危害指数反映出: Cd 为极强的生态危害, 其中生境③的生态危害系数高出极强生态危害指数临界值 27 倍。Mn 在生境②、生境③、生境④中为强的生态危害, 在生境①、生境⑤中为轻微的危害。Pb 在生境②、生境③、生境④为中等生态危害, 在生境①、生境⑤中为轻微的危害。Mn、Pb、Cd 3 种重金属为该地区产生生态危害的主要重金属, Cu、Zn 为轻微生态危害。

(4) 湘南东湘桥锰矿废弃地重金属污染严重, 两种评价法研究表明, 土壤中重金属 Mn、Pb、Cd 的污染很严重, 潜在生态危害指数法研究表明, Mn、Pb、Cd 为潜在生态危害的主要贡献因子, 是今后土壤修复工作的重点。

(5) 两种评价法对比, 潜在生态危害指数法略为保守, 对 Mn、Cu、Zn 污染评价相比较为低, 但是潜在生态风险指数考虑毒性系数, 更具环境意义。

(6) 从土壤采样点研究, 5 个生境的污染程度为: 生境③(废渣堆恢复区)>生境②(开采区恢复区(1~5 年))>生境④(尾砂坝恢复区)>生境①(开采区恢复区(5 年以上))>生境⑤(尾砂坝下游旱地)。因此治理的矿区重金属污染时针对不同生境可以采取不同的方法, 因地制宜。从生境⑤(尾砂坝下游旱地)的研究结

果可知,采矿产生的废水已经污染到下游土地,在这些土地上种植的辣椒等物应已受重金属污染,建议不要食用。

#### 参考文献:

- [1] 余平.采矿环境地球化学研究[J].矿产与地质,2002,16(6):360-363
- [2] MULLER G. Index of geo accumulation in sediments of The Rhine River [J].Geojournal,1969,2(3):108
- [3] 柴世伟,温琰茂,张亚雷,等.地积累指数法在土壤重金属污染评价中的应用[J].同济大学学报:自然科学版,2006,34(12):1658-1661
- [4] 许中坚,吴灿辉,刘芬,等.典型铅锌冶炼厂周边土壤重金属复合污染特征研究[J].湖南科技大学学报:自然科学版,2007,22(1):111-114
- [5] 周秀艳,王恩德.辽东湾潮间带底质重金属污染地积累指数评价[J].安全与环境学报,2004,4(2):22-24
- [6] LARS H K. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control-A Sedimentological Approach [J]. Water Research, 1980 (14):975
- [7] 中国环境监测总站.中国土壤环境背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990
- [8] 陈静生,王忠,刘玉机.水体金属污染潜在危害:应用沉积学方法评价[J].环境科技,1989,9(1):16-25

## Research and Assessment on Heavy Metal Pollution in the Soil of Abandoned Mn Mines in Southern Hunan

**GAO Chen-xi, LI Chuan, PENG Juan, SU Di**

(School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and  
Business University, Chongqing 400067, China)

**Abstract:** Geoaccumulation index (I<sub>geo</sub>) and Lars Hakanson potential ecological harm index are used to evaluate and compare the ecological hazard of heavy metal on the soil of abandoned Mn mines in Southern Hunan and the results show that the heavy metal pollution at the soil of the abandoned Mn mines is serious, that the I<sub>geo</sub> of both Mn and Cd is beyond 5, that Mn, Pb and Cd are main heavy metals for the hazard on production and ecology in this area, that the pollution order of the five metals is Cd>Mn>Pb>Cu>Zn, and that the potential ecological harm index of many heavy metals indicates that the heavy metal pollution in this area has extreme ecological hazard. Comparison of the two evaluation methods reveals that potential ecological harm index method is a little conservative and the combination of the two methods is of real significance. According to the research results of dry land at the downstream of Weisha Dam demonstrate that the waster water from the mining has polluted the land at the downstream and the crops planted in the land may be polluted by the heavy metals and the food from the crops should not be eaten.

**Key words:** the land from abandoned Mn mine; heavy metal; geoaccumulation index (I<sub>geo</sub>); potential ecological harm index

责任编辑:田 静