

德兴铜矿低品位矿石堆浸场与大坞河流域土壤 重金属元素形态的环境特征

初娜¹⁾, 赵元艺¹⁾, 张光弟¹⁾, 张勤²⁾, 蔡剑辉¹⁾,

熊群尧¹⁾, 李德先¹⁾, 王金生³⁾, 赵金艳³⁾

1) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037

2) 中国地质科学院地球物理地球化学研究所, 河北廊坊, 102849

3) 北京师范大学水科学研究院, 100875

内容提要:本文主要采用连续提取法对德兴铜矿地区低品位矿石堆浸场和大坞河流域的土壤样品进行元素形态分析。低品位矿石堆浸场中 As、Cu 元素含量最高分别达到 95.7 $\mu\text{g/g}$ 和 1867 $\mu\text{g/g}$, 都严重超过国家三级土壤标准, 但是通过元素形态分析得到, As 元素主要以硫化物态存在(百分比为 50%~80%), Cu 元素主要以有机结合态存在(百分比为 50%~60%), 能稳定存在于矿石中。其他元素如 Cd、Mo、Pb、Zn 都以有机物结合态为主, Cr 元素以硅酸盐态为主, Hg 元素以硫化物态占主要, 重金属迁移性差, 对环境的影响不大。

大坞河流域上中下游元素形态组成变化不明显。Cu 元素含量(平均为 400~500 $\mu\text{g/g}$)超过国家三级土壤标准, 但是 Cu 元素主要是以有机结合态存在(比例为 35%), 稳定性相对较好。而 Cd 元素虽然在样品中含量在国家三级土壤标准之下, 其水溶态、吸附态和碳酸盐态所占的比例较大(30%左右), 容易发生迁移转化, 对环境的影响较大。Pb 元素以有机结合态为主, 百分比达到 45%; As、Hg 元素以硫化物态占主导, 百分比大于 50%, 对环境有潜在的影响。其他元素如 Cr、Mo、Zn 的硅酸盐态比例最大(50%左右), 能比较稳定的存在于土壤中, 对环境的影响较小。

关键词: 重金属元素形态分析; 土壤环境; 大坞河; 德兴铜矿

重金属污染是矿区环境污染中严重问题之一, 重金属可以通过地下水、土壤、植物等途径进入人体, 危及人体健康(张发旺等, 2001)。而目前重金属总量已经不能完全反映其对环境的危害程度, 因为重金属存在形态不同, 其迁移性、毒性和生物有效性相差很大(Urasa et al., 1996; Chaudhuri et al., 2003; Whiteley et al., 2003; Hartwig et al., 2005)。目前对重金属污染研究主要是通过连续提取法来确定重金属各形态的含量, 再将重金属的形态与生物有效性和毒性相联系, 从而达到研究重金属对环境危害程度的目的(邵孝侯等, 1994; 王学峰等, 2004)。

德兴铜矿由于多年的采矿积累了大量的低品位矿石和废矿石, 分别堆积在祝家村、杨桃坞和西源废石场。为进一步对铜的回收利用, 废石场多用硫杆

菌和稀硫酸进一步喷淋矿石浸取铜, 同时在这个过程中产生大量的氧化酸性废水。由于种种原因, 德兴铜矿地区环保设施运行效率不高, 做不到对所有的酸性废水进行处理后排放。因此祝家村废石场的酸性废水就通过排放、渗漏等方式排入大坞河中。大坞河含有的酸性废水与重金属严重污染了下游有关地区(何孟常等, 1999; 许万文等, 2004)。据已有研究资料得知, 大坞河河水铜离子含量达到 12~30mg/L, 底泥中达 500~900mg/L, 乐安河底泥中达到 500mg/L, 有关土壤中铜含量平均为 186.5 mg/L, 是土壤中铜正常值的 10 倍左右, 导致铜矿下游污染严重, 使得几个村庄的大片良田变成了荒地, 已经波及到鄱阳湖的底泥(黄长干等, 2004)。多年来德兴铜矿地区的环境问题一直备受关注(吴飞等,

注: 本文为国土资源部专项项目“矿产资源开发对环境的影响及整治示范研究”之子项目“矿床地质环境模型及环境评价”(编号 30302408-2)和国土资源部百人计划项目资助成果。

收稿日期: 2006-03-09; 改回日期: 2006-11-29; 责任编辑: 周健。

作者简介: 初娜, 女, 1983 年生, 硕士研究生, 主要从事环境科学研究。Email: chuna0605@163.com。通讯作者: 赵元艺, Email: yuany-izhao2@sina.com。

1997;周东美等,2002;赵元艺等,2003;赖发英等,2004;陈怀满等,2005),但是对于重金属在该地区迁移转化的研究还不是很全面。

本文主要针对德兴铜矿低品位矿石堆浸场和大坞河流域的土壤,采用连续提取法进行形态分析,研究土壤中重金属元素存在的主要形态,结合德兴铜矿地区的特点分析重金属在土壤中的迁移转化,为矿区生态环境恢复提供一定的理论依据。

1 德兴铜矿和大坞河流域简介

德兴铜矿位于江西省上饶地区德兴县泗洲镇,距德兴县城 22 km,是世界上铜资源量在 800 万 t 以上的 8 个斑岩型矿床之一,为目前亚洲生产规模最大的铜矿。德兴铜矿包括富家坞、铜厂和朱砂红 3 个矿床,3 处共探明可开采的矿石总储量为 16 亿 t,含铜 800 万 t,含钼 29 万 t,还有十余种价值较高的伴生元素^①。矿区是一个以黄铜矿为主的多元素共生硫化物矿床,共生元素有 Cu、S、Fe、Pb、Zn、Mo、Ag、Au、Co、Bi、As、Mn、Si、Al、Ti、Ca、Mg 等,矿石储量大,Cu 品位虽低但较均匀,矿石类型简单,矿体埋藏较浅,在温热气候条件下,由于强烈的风化和淋溶作用,土体下面形成厚达数米至数十米的红色风化壳,Ca、Mg、K、Na 等金属元素有明显迁移,而 Al、Fe 明显富集,构成铁铝型风化壳^②。

大坞河河流全长 14 km,汇水面积 34 km²。流经矿区腹地,在矿区北部汇入乐安河,乐安河最终汇入鄱阳湖。具体位置见图 1。

2 样品与实验

2.1 样品采集

取样时间是 2004 年 4 月,共采集样品 26 件。在大坞河源头的低品位矿石场采集 4 件被酸淋滤过的矿石样品;对大坞河上、中、下游分别取样,其中上游 10 件,中游 2 件,下游 14 件。在大坞河上游西岸分别采集了两个土壤剖面,下游地区同样采集土壤剖面(图 1)。

采样时尽量避免受居民生活环境污染的土壤,选择具有代表性的采样点。应用 GPS 定位仪确定采样点的经纬度,并记录所取样品周围的环境状况与土壤状况。土壤样品由中国地质科学院地球物理地球化学研究所进行元素含量分析和元素形态分析。

2.2 样品分析

土壤中重金属元素含量的测试方法为:Pb 的测定主要采用 X 荧光光谱法,Zn、Cu 采用 PS-4 型电

感耦合等离子原子发射光谱仪进行测量;Cd 使用 508 型原子吸收光度计进行分析;Hg 采用王水溶矿法并用 XGY1011A 型原子荧光光度计进行分析。各元素分析方法的各项技术指标均满足中国地质调查局技函[2000]09 文“关于印发《覆盖区多目标地球化学调查样品测试及质量监控暂行规定》的通知”中的规定。为保证样品测试的准确性,部分样品进行了平行样测定。

采用连续提取法对土壤样品重金属元素进行形态分析。连续提取法是一种化学分析方法,主要应用于土壤和水系沉积物中重金属的研究,它能给重金属的迁移转化的深入研究提供最有力的数据支持(Tessier et al.,1979)。具体分析过程如下:

(1)水溶态:称 2.5 g 样品于 250 mL 聚乙烯塑料烧杯中,加入 25 mL 蒸馏水(煮沸、冷却),用稀盐酸(HCl)和氢氧化钠溶液(NaOH)调 pH=7,摇匀,在 25±2℃下在振荡器上振荡 2 h。取下,除去盖子,在离心力 4000 g 下离心 20 min,将上清液滤出,向剩余残渣中加 100 ml 蒸馏水,沉淀、离心后,弃去水相,留下残渣。

(2)吸附态:向残渣中加入 1 M 的柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O),摇匀,盖上盖子,在 25±2℃下振荡 2 h,再离心 20 min。分取上清液于比色管中,加入浓盐酸(HCl),摇匀,留测各元素。向残渣中加 100 mL 蒸馏水,沉淀离心后,弃去水相,留下残渣。

(3)碳酸盐态:向残渣中加入 25 mL 1 mol/L 醋酸溶液(CH₃COOH),摇匀,盖上盖子,在 25±2℃下振荡 5 h,再离心 20 min,再分取上清液于比色管中,加 5 mL 浓 HCl,稀释定容,留测各元素。对残渣再进行水洗、沉淀、离心操作。

(4)有机结合态:向残渣中加入 50 mL 0.1 mol/L 的焦磷酸钠溶液(Na₄P₂O₇·10H₂O),调 pH=10,摇匀,振荡 3 h,离心 20 min,取上清液,加浓硝酸(HNO₃)+浓高氯酸(HClO₄),加热至高氯酸白烟冒尽,取下,加 1 mL 1+1(v+v)盐酸溶液(HCl)或硝酸溶液(HNO₃),水洗表面器,加热溶解盐类,取下,冷却,定容,摇匀,留测各元素。

(5)硫化物态:向残渣中加入 0.5 g 次氯酸钾(KClO₄)粉末,摇匀,振荡 2 h,离心 20 min。将上清液滤入比色管中,加 5 mL 浓盐酸(HCl),定容,摇匀,留测各元素。

(6)硅酸盐态:将残渣风干、磨细、称重。称取 0.2000 g 样品于聚四氟乙烯坩埚中,水润湿。加氢

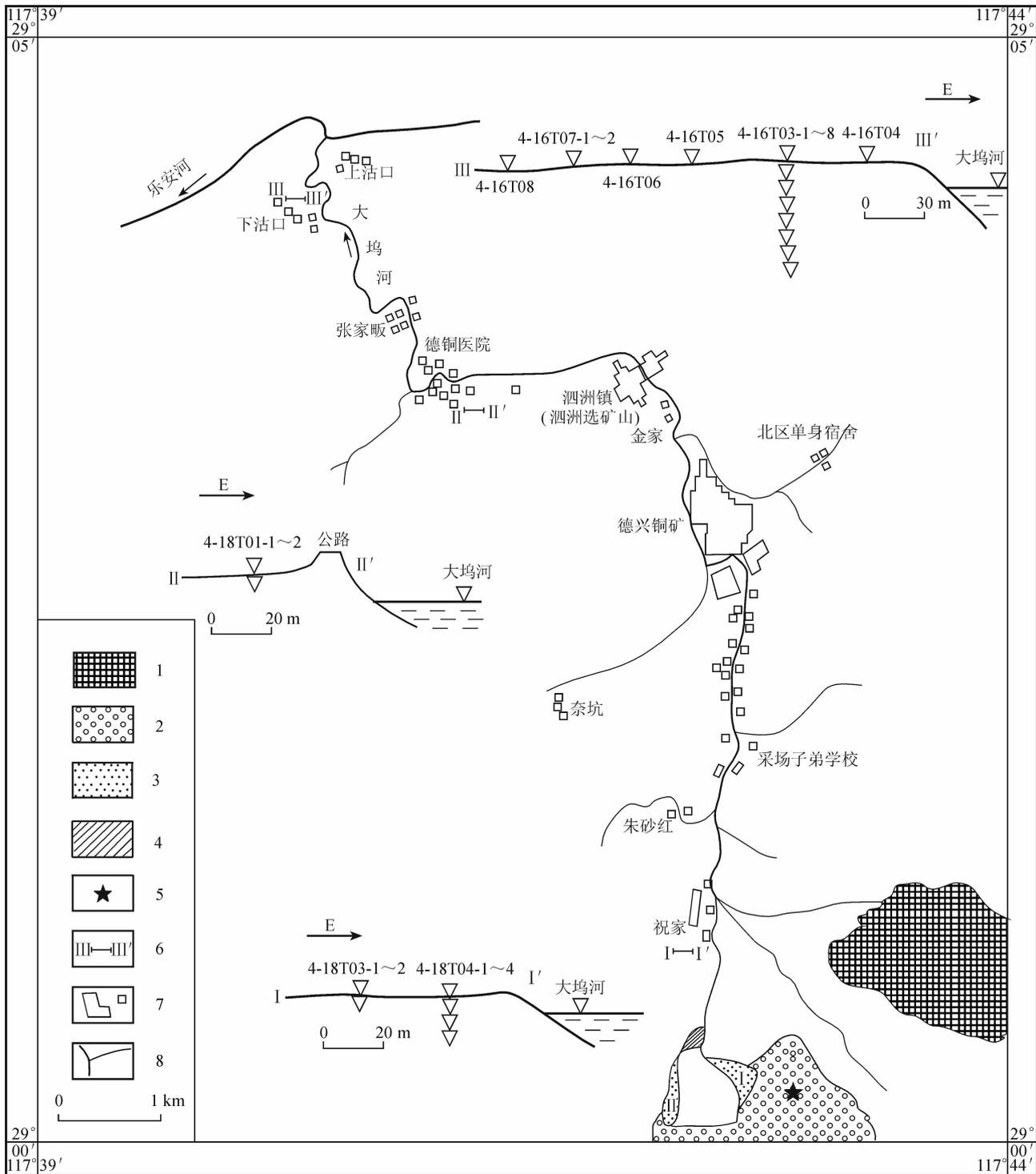


图 1 低品位矿石堆浸场和大坞河土壤样品分布示意图

Fig. 1 Sketch map showing the distribution of samples of low-grade ore plot and soil along Dawu River

- 1—铜矿采场; 2—祝家村排石场; 3—酸性集液池及编号; 4—酸性水库; 5—低品位矿石堆浸场取样位置;
- 6—大坞河流域土壤采样剖面; 7—村庄; 8—河流

- 1—Copper mining ground; 2—piling ore ground in Zhujiacun; 3—acid water pond and serial numbers; 4—acid reservoir;
- 5—sampling points of mining plots; 6—sampling profile of soil along Dawu River; 7—villages; 8—rivers

氟酸(HF)、硝酸(HNO₃), 冲洗坩埚壁, 电热板上加热至盐类溶解, 取下冷却, 用水定容 25 mL, 摇匀, 留

测各元素。

用原子荧光光谱法(AFS)测元素 As、Se 和

Hg,用等离体质谱法(ICP-MS)测 Cd、Cr、Cu、Mo、Pb 和 Zn。

3 数据的精密度和准确度

3.1 数据的精密度

通过计算重复样品前后两个测量值之间的相对偏差 (RE),得到数据的精密度。 $RE = [A - (A + B) / 2] \div [(A + B) / 2] \times 100$,其中 RE 为相对偏差,A、B 分别为前后两次测量值。通过对元素含量部分重复样品和元素形态部分重复样品的计算,得到表 1 和表 2。从表 1 元素含量精密度表格中得到,大部分元素的 RE 值小于 5%,只有个别样品中个别元素的 RE 值超过 10%。这种精密度符合数据分析的要求。

从表 2 得到,元素形态数据的相对偏差要大于元素含量间的相对偏差。大部分样品中元素的 RE 值在 10%左右,As、Cd、Cu 元素水溶态和吸附态的 RE 值较大,可能是由于这两种形态含量很小,分析过程中造成的系统误差较大。由于水溶态和吸附态在元素形态中所占的比例很小,故对分析数据结果讨论没有太大的影响。其他元素形态中对元素起重要作用的形态精密度都较好。

3.2 数据的准确度

目前我国还没有形态分析的国家标准物质,形态分析只是相对分析,不同的要求和目的对形态的划分也不同,采取的方法也不同,这样得出的结果也有一些差别,所以形态分析的标准值也是相对于一定的方法而言的(李展强等,2005)。

表 1 样品中元素含量($\mu\text{g/g}$)的精密度

Table 1 The precision of heavy metal contents ($\mu\text{g/g}$) in samples

样品号	参数	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Pb	Se	Zn
4-18T04-1	测量值 1	65.4	0.212	112	109	0.038	0.9	51	0.16	147
	测量值 2	44.5	0.224	113	116	0.043	1.1	52	0.16	155
	RE(%)	19.0	2.7	0.4	3.1	6.0	10.0	0.9	0	2.6
4-18T04-4	测量值 1	52.4	0.273	110	84	0.151	1.4	117	0.35	128
	测量值 2	45.6	0.285	111	83	0.168	1.3	117	0.40	131
	RE(%)	7.0	2.0	0.4	0.6	5.0	3.7	0	6.6	1.1
4-16F03	测量值 1	5.7	0.117	62	274	0.023	18.9	10	2.90	11
	测量值 2	5.9	0.127	68	298	0.026	19.5	11	2.73	11
	RE(%)	1.7	4.0	4.6	4.0	6.0	1.5	4.7	3.0	0
4-16T07-1	测量值 1	21.6	0.268	101	293	0.270	9.4	72	0.62	170
	测量值 2	20.5	0.334	107	304	0.307	9.5	78	0.56	173
	RE(%)	2.0	11.0	2.8	1.8	6.4	0.5	4.0	5.0	0.8
检出限		1	0.020	3	1	0.002	0.2	2	2.01	2

表 2 土壤样品中元素形态的精密度

Table 2 The precision of heavy metal speciation in soil samples

元素	参数	水溶态	吸附态	碳酸盐态	硫化物态	有机态	硅酸盐态
As($\mu\text{g/g}$)	测量值 1	0.005	0.070	0.011	17.8	4.28	8.33
	测量值 2	0.008	0.063	0.016	15.8	4.38	9.40
	RE(%)	23.2	5.2	18.5	5.9	1.1	6.0
Cd(ng/g)	测量值 1	3.2	10.8	34.4	15.0	63	98
	测量值 2	2.7	5.7	36.0	14.1	53	84
	RE(%)	8.5	30.9	2.2	3.1	8.6	7.6
Cu($\mu\text{g/g}$)	测量值 1	0.17	0.35	4.3	11.3	33	38
	测量值 2	0.13	0.20	5.0	9.6	27	38
	RE(%)	13.3	27.2	7.5	8.1	10.0	0
Pb($\mu\text{g/g}$)	测量值 1	0.32	0.35	2.6	7.2	38.3	7.3
	测量值 2	0.29	0.27	2.9	4.6	32.8	8.8
	RE(%)	4.9	12.9	5.4	22.0	7.7	9.3
Zn($\mu\text{g/g}$)	测量值 1	0.24	0.40	10.3	10.1	62.4	67.3
	测量值 2	0.25	0.34	11.0	7.9	46.3	65.8
	RE(%)	2.0	8.1	3.3	12.2	14.8	1.1

表3 元素含量与形态之和的对比

Table 3 The compariton between heavy metal contents and sum of the speciations

样品号	Cd			Cu			Pb			Zn		
	含量	Σ	σ	含量	Σ	σ	含量	Σ	σ	含量	Σ	σ
4-18T04-1	0.23	0.19	17.4	116	79.93	31.3	52	49.7	4.4	155	131.5	15.2
4-18T04-3	0.26	0.23	11.5	76	59.37	21.8	51	52.3	-2.5	130	113.4	12.7
4-18T04-4	0.29	0.28	3.4	83	70.49	15.1	117	118.0	-0.8	131	114.1	12.9
4-18T01-2	0.21	0.19	9.5	886	711.27	19.7	56	46.9	16.2	133	119.7	10.0
4-16T03-1	0.15	0.14	6.6	891	881.20	1.0	60	56.1	6.5	123	108.6	11.7
4-16T03-2	0.17	0.17	0	897	940.31	4.8	61	60.3	1.1	119	108.3	8.9
4-16T05	0.21	0.23	-9.5	543	566.31	-4.0	69	67.1	2.7	112	109.7	2.1

注:含量单位: $\mu\text{g/g}$; Σ —元素各形态之和,单位: $\mu\text{g/g}$; $\sigma = (\text{含量} - \Sigma) / \text{含量} \times 100\%$ 。

本文通过计算重金属含量与各形态之和的相对误差(σ)来衡量准确度的。选取部分样品中 Cd、Cu、Pb、Zn 元素的形态数据与含量进行对比分析,具体数据见表 3。其中 $\sigma = (\text{含量} - \Sigma) / \text{含量} \times 100\%$ 。从表 3 可以看到,各元素的 σ 值大小不一,最大的是 31.3%(Cu 元素),最小的 σ 值为 0。不过总的来看多数样品中元素的 σ 值集中在 10% 左右,这种误差可能偏大,主要是由于元素形态分析方法的不完善,再加上元素形态含量较小,分析过程中可能造成较大的误差。根据前人的研究(袁旭音等,2004),本文中的误差不会对数据的分析结果造成较大的影响。

4 重金属元素含量数据结果与讨论

各样品重金属元素含量数据结果见表 4。各样品采集位置详见图 1。

4.1 低品位矿石堆浸场重金属含量分析

从表 4 得到,低品位矿石堆浸场 4 件样品中

4-16F01 和 4-16F02 样品中重金属含量明显高于 4-16F03、4-16F04 样品(图 2),并且 As 含量是国家三级土壤标准的 2~3 倍、Cu 含量是国家三级土壤标准的 4~5 倍,其他元素含量均远低于国家三级土壤标准。而 4-16F03 和 4-16F04 样品中元素含量较低,可能由于 4-16F03 和 4-16F04 两件样品自然风化和酸淋滤的时间较长,矿石中的重金属元素被风化和淋滤掉的较多。

由此我们得出样品 4-16F01、4-16F02 属于淋滤时间较短的样品,而 4-16F03 和 4-16F04 属于经过长期风化和淋滤的样品,从两者的对比(图 2)中还得到在矿石的淋滤过程中,随着时间的推移,酸淋滤和风化的进行,矿石中变化较大的元素是 Cu、As、Zn、Mo、Pb,其他元素的变化不大。我们推测矿石淋滤前后变化较大的元素 Cu、As、Zn、Mo、Pb,从矿石中释放出来,容易随着雨水或者渗漏等进入水体中,污染大坞河的源头。

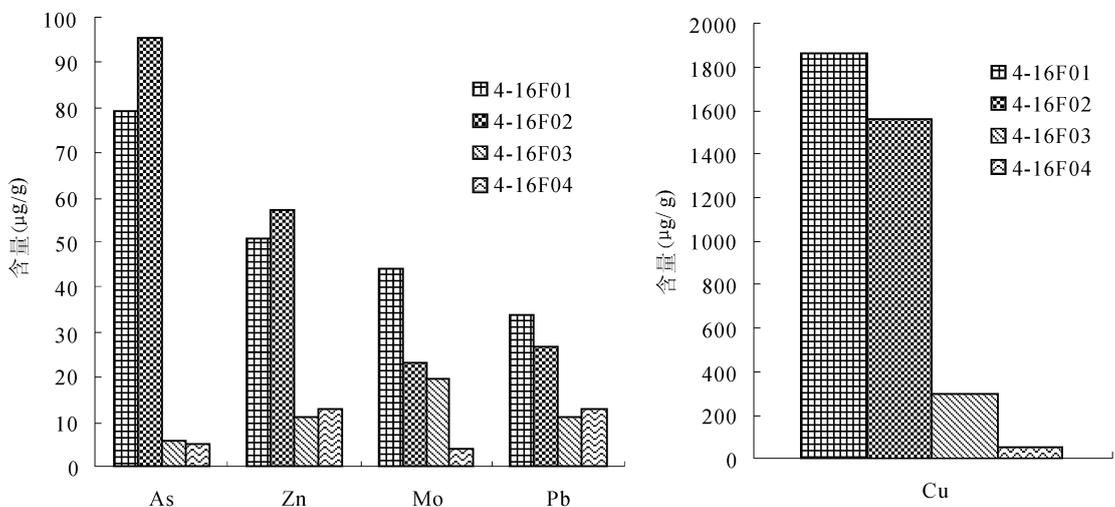


图2 低品位矿石堆浸场4件样品重金属含量对比

Fig. 2 The comparison of heavy metal contents in low-grade ore plot samples

表 4 低品位矿石堆浸场和大坞河流域重金属元素含量($\mu\text{g/g}$)Table 4 Total heavy metal contents($\mu\text{g/g}$) in low-grade ore plot and Dawu River

样品号	As	Cr	Cu	Mo	Pb	Zn	Cd	Hg	采样深度 (cm)	采样位置
4-16F01	78.9	70	1867	44.4	34	51	0.22	0.09	均匀取样	低品位矿石 堆浸场
4-16F02	95.7	72	1561	23.4	27	57	0.13	0.08		
4-16F03	5.9	68	298	19.5	11	11	0.13	0.03		
4-16F04	4.8	80	58	3.8	13	13	0.14	0.02		
4-18T03-1	55.9	128	183	3.7	63	163	0.20	0.04	20~40	大坞河上游祝家 村南大坞河西岸
4-18T03-2	51.3	128	195	3.2	66	158	0.16	0.05	0~20	
4-18T04-1	44.5	113	116	1.1	52	155	0.23	0.04	>80	
4-18T04-2	24.2	122	95	1.0	54	138	0.24	0.04	50~80	
4-18T04-3	41.2	109	76	0.9	51	130	0.26	0.05	20~50	
4-18T01-1	27.1	110	684	13.3	78	128	0.17	0.07	0~20	大坞河中游 德铜医院
4-18T01-2	20.7	118	886	12.3	56	133	0.21	0.07	20~35	
4-16T03-1	15.3	126	891	4.5	60	123	0.15	0.06	175~200	大坞河下游 下沾口村
4-16T03-2	27.6	115	897	4.7	61	119	0.17	0.06	150~175	
4-16T03-4	19.7	104	417	4.9	74	119	0.14	0.07	100~125	
4-16T03-6	33.6	108	547	5.2	66	114	0.16	0.06	50~75	
4-16T03-8	43.4	121	425	36.0	64	90	0.15	0.20	0~25	
国家三级 土壤标准	30	400	400		500	500	1.0	1.5		

4.2 大坞河流域重金属含量分析

大坞河流域土壤中重金属元素含量除了 Cu 元素,其他元素均在国家三级土壤标准之下,As 元素含量最大值是 $73.9 \mu\text{g/g}$,在部分样品中接近或者超过国家三级土壤标准值。Cu 元素在上游土壤样品中含量都在 $195\sim 76 \mu\text{g/g}$ 范围内,低于国家三级土壤标准;而在大坞河中下游地区土壤样品中 Cu 元素含量最高达到 $891 \mu\text{g/g}$,是国家三级土壤标准 2.22 倍(表 4)。其他元素在大坞河上中下游含量变化不是很明显,随着河水的流动没有表现出较明显的变化趋势。Cu 含量的变化可能由于大坞河上游河岸边有护栏,可以减轻河水对岸边土壤的渗透或漫灌。

5 重金属元素形态数据分析与讨论

土壤样品重金属元素各形态的百分比如表 5、6 所示。

5.1 低品位矿石堆浸场

在大坞河上游祝家村排石场的低品位矿石堆浸场采集了 4 件矿石样品(表 5)。可以看出 Cd、Cu、Mo、Pb、Zn 元素都是以有机结合态为主要存在形态(Cd: $30\%\sim 50\%$; Cu: $50\%\sim 70\%$; Mo: 50% 左右; Pb: 50% 左右; Zn: $30\%\sim 40\%$); As 元素以硫化物态占主导,所占百分比为 $50\%\sim 80\%$; Cr 元素以硅酸盐态为主,百分比为 $55\%\sim 75\%$; Hg 元素以硫化物态占最主要,百分比高达 95% 以上。

Cd、Cu、Mo、Pb、Zn 元素在原矿石中属于亲硫

性元素,一般都会形成硫化物,以硫化物态形式存在(王云等,1995)。堆浸场中的矿石是经过淋滤的,淋滤液中含有大量的氧化亚铁硫杆菌,此菌类主要用于浸取矿石中的重金属元素(项拥军,2000;柳建设等,2004;沈艳杰等,2005)。而在低品位矿石堆浸场中 Cd、Cu、Mo、Pb、Zn 元素主要以有机结合态存在,这可能与矿石场喷淋的淋滤液中含有氧化亚铁硫杆菌有关。矿石中重金属以有机结合态存在较稳定,难于发生迁移转化,对周围环境影响较小。

同时前人研究结果也表明,矿石堆浸场中的重金属元素在土壤中的含量随深度的增加不会有明显的变化,这说明重金属元素一般会集中在地表,对地下水的影响很小,并且这些重金属元素在矿石中维持一定的化学稳定性(Walder et al., 1995; Fanfani et al., 1997)。同时尾矿中重金属的形态不会随时间而发生改变(Fanfani et al., 1997)。但是也有研究表明随着矿石的风化作用,重金属元素的形态间会发生相互影响,但是这些重金属不易被释放,会在矿石中富集(Dang et al., 1997)。

5.2 大坞河上、中、下游土壤中金属元素形态

大坞河上、中、下游土壤样品元素的形态所占的百分比可见表 5 和表 6。由于各元素形态百分比在大坞河不同流域内变化不明显,故我们得到大坞河流域 8 种元素的平均形态百分比柱形图(图 3)。

5.2.1 水溶态和吸附态

呈水溶态的重金属是活性的,遇到水即可从样

表5 低品位矿石堆浸场与大坞河上、中游土壤样品元素形态百分比(%)

Table 5 Speciations percents of low-grade ore plot and soil samples elements from upper and middle reaches of Dawu River

样品号	低品位矿石堆浸场				上 游						中 游		
	4-16F01	4-16F02	4-16F03	4-16F04	4-18T03-1	4-18T03-2	4-18T04-1	4-18T04-2	4-18T04-3	4-18T04-4	4-18T01-1	4-18T012	
深度(cm)	0~20	0~20	0~20	0~20	20~40	0~20	>80	50~80	20~50	<20	0~20	20~35	
As	I + II	0.1	0.1	0.3	0.9	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.3	0.1	0.3
	III	0.3	0.4	0.1	0.6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.1	0.3	0.2
	IV	67.4	81.4	54.7	47.6	44.8	51.6	53.2	49.9	54.6	43.8	37.2	44.6
	V	21.0	4.2	7.8	13.5	12.6	17.3	14.7	13.1	11.5	16.1	33.3	19.4
	VI	11.1	13.9	36.9	37.3	42.2	30.5	31.7	36.3	33.1	39.6	29.0	35.3
Cd	I + II	4.3	15.3	10.3	12.8	7.0	8.4	4.3	7.6	6.3	8.0	7.9	7.5
	III	15.7	24.7	8.1	11.9	7.2	8.4	18.4	27.5	32.9	37.0	30.1	29.2
	IV	2.8	10.5	11.6	13.4	5.2	3.9	7.2	8.4	12.5	11.3	10.1	7.2
	V	31.8	37.4	51.6	42.6	13.1	20.4	27.1	25.2	25.4	13.3	18.1	24.0
	VI	33.2	11.9	18.3	19.2	67.2	50.4	42.9	31.2	22.8	30.2	33.7	32.0
Cr	I + II	7.9	7.5	13.7	6.6	6.0	5.2	4.4	8.9	9.0	6.8	5.1	6.3
	III	5.7	1.5	2.9	22.5	3.3	9.9	2.6	4.8	6.4	4.3	6.6	3.0
	IV	6.5	5.9	3.7	3.1	8.6	12.1	3.1	3.8	4.9	6.0	9.6	5.7
	V	17.1	28.4	4.0	9.8	13.4	17.1	12.1	16.2	17.4	7.0	13.2	10.7
	VI	62.6	56.5	75.4	57.8	68.6	55.5	77.6	66.1	62.1	76.1	65.5	74.2
Cu	I + II	1.2	1.2	0.5	1.6	1.1	1.1	0.4	0.6	0.8	0.7	1.9	1.3
	III	15.3	10.7	3.7	1.0	12.2	15.2	6.2	7.7	6.9	10.6	26.8	22.5
	IV	1.4	2.1	2.6	7.4	25.2	31.2	12.0	19.8	20.1	24.8	23.9	18.8
	V	57.9	63.6	68.7	64.7	37.0	35.1	33.7	35.2	33.5	25.5	28.8	29.5
	VI	24.1	22.4	24.4	25.2	24.4	17.2	47.5	36.6	38.6	38.3	18.5	27.8
Hg	I + II	0.4	0.7	0.8	1.1	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4
	III	0.3	0.3	0.8	0.8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	IV	96.5	93.4	97.7	97.0	92.3	86.2	69.1	92.9	89.9	93.6	96.4	95.6
	V	2.7	5.6	0.7	1.0	7.2	13.4	5.3	6.7	9.7	6.1	3.3	3.8
	VI	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Mo	I + II	0.6	17.2	0.5	0.9	0.8	1.1	1.9	5.9	5.6	2.5	0.6	1.2
	III	0.1	0.3	0.1	0.4	0.6	0.7	1.6	1.5	1.6	1.5	0.2	0.2
	IV	2.6	14.8	4.6	6.9	13.7	22.7	19.5	20.8	17.7	27.2	15.7	14.0
	V	49.6	44.2	56.1	50.9	40.6	40.9	33.3	32.2	35.4	24.3	35.7	31.6
	VI	47.1	39.6	38.6	40.8	44.1	34.5	43.6	39.5	39.6	44.3	47.7	52.9
Pb	I + II	1.8	3.0	4.8	2.6	1.7	1.7	1.1	1.0	1.3	1.2	1.3	1.9
	III	11.9	13.2	4.5	3.9	6.4	12.4	5.8	9.2	3.4	23.9	17.4	14.7
	IV	20.0	28.7	41.2	22.7	11.4	19.3	9.2	14.0	9.9	28.2	25.3	20.6
	V	45.1	36.8	21.0	52.4	37.0	48.8	66.0	62.7	69.9	33.5	36.2	39.2
	VI	21.1	18.1	28.4	18.3	43.4	17.7	17.7	12.9	14.9	13.0	19.6	23.4
Zn	I + II	1.9	1.2	2.6	1.6	0.9	0.8	0.3	0.4	0.3	0.4	0.5	0.5
	III	25.5	20.4	16.7	19.0	5.1	8.7	8.3	10.3	10.2	14.0	19.8	17.8
	IV	6.4	7.9	14.5	9.6	3.8	5.2	6.0	6.7	7.5	9.6	10.0	7.4
	V	37.4	41.6	29.0	39.0	33.3	39.2	35.2	34.5	31.7	22.8	27.7	30.6
	VI	28.8	28.8	37.0	29.9	56.7	45.9	50.0	48.0	50.1	53.0	41.9	43.5

注: I—水溶态; II—吸附态; III—碳酸盐态; IV—硫化物态; V—有机物态; VI—硅酸盐态; \—未分析出的相。

品中分离出来。吸附态的重金属主要是通过扩散作用和外层络合作用非专属性地吸附在土壤或沉积物的表面上,用离子交换的方式即可将它们萃取下来(党志等,2001)。水溶态重金属是存在于土壤溶液中的,可以直接被植物吸收利用,因此其迁移性很大,对土壤的危害也最大。吸附态的重金属虽然不是存在于土壤溶液中,但是可以通过离子交换使其

进入到土壤溶液中,从而被植物吸收。因此这两种形态的重金属很容易对食物链产生重大影响,也就是这些形态的重金属最易被释放,具有最大的可移动性、生物有效性和毒性。

在本文所采集的样品中,As、Cu、Hg、Mo、Pb、Zn元素的可交换态所占的比例都很小,并且在上、中、下游地区无明显变化。其中As的可交换态所

表 6 大坞河下游土壤样品元素形态百分比(%)

Table 6 Speciations fraction of all sample elements from lower reaches of Dawu River

样品号	4-16 T03-1	4-16 T03-2	4-16 T03-3	4-16 T03-4	4-16 T03-5	4-16 T03-6	4-16 T03-7	4-16 T03-8	4-16 T04	4-16 T05	4-16 T06	4-16 T07-1	4-16 T07-2	4-16 T08	
深度(cm)	175~200	150~175	125~150	100~125	75~100	50~75	25~50	0~25	30			<15	>15	0~20	
As	I+II	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.5	0.3	0.3
	III	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.5	0.2
	IV	49.0	48.7	57.6	41.7	55.3	50.4	47.6	53.8	56.7	50.2	53.3	47.1	38.2	50.8
	V	18.0	16.6	12.3	16.2	13.1	11.3	23.1	18.0	8.1	17.1	14.3	28.1	28.0	24.1
	VI	32.6	34.2	29.8	41.7	31.3	38.0	28.9	27.9	34.8	32.3	32.0	23.9	32.9	24.5
	Cd	I+II	6.6	5.1	7.8	8.3	8.4	7.3	6.8	5.1	5.2	4.1	5.7	8.7	6.5
III		30.6	22.5	18.5	28.7	27.6	14.5	5.4	6.1	1.8	13.0	23.1	27.8	28.7	11.2
IV		8.8	5.0	9.8	8.6	7.6	6.8	10.8	10.3	6.8	7.3	10.1	10.6	5.6	0.88
V		20.0	23.4	24.9	21.2	21.0	22.9	22.8	17.1	22.7	13.7	17.9	28.6	12.8	25.6
VI		41.4	43.8	38.8	33.0	35.3	48.4	53.9	61.4	63.4	61.8	43.0	24.2	46.3	46.0
Cr		I+II	9.5	4.8	7.7	5	4.9	5.1	4.2	4.8	6.1	4.1	4.0	5.4	5.2
	III	6.5	4.6	4.5	2.1	3.9	4.4	7.4	5.6	3.1	2.7	4.9	4.5	8.3	2.4
	IV	6.2	6.2	9.2	5.2	5.3	4.6	9.6	7.5	1.8	6.3	7.3	7.4	5.5	0.5
	V	13.6	14.2	15.0	10.4	10.4	12.5	17.0	9.8	10.3	9.2	12.9	11.1	10.1	15.9
	VI	64.0	70.1	63.5	77.3	75.4	73.2	61.6	72.2	78.6	77.6	70.7	71.6	70.8	72.6
	Cu	I+II	1.3	1.0	0.7	0.6	1.2	1.1	0.8	0.5	1.2	0.8	0.8	1.6	0.9
III		27.9	25.0	14.1	15.2	27.9	23.5	20.4	14.7	9.1	17.4	22.7	19.5	16.9	8.4
IV		21.7	23.2	24.1	21.8	29.9	19.7	26.2	22.4	5.6	28.7	30.9	34.3	22.4	5.1
V		27.1	29.6	33.5	26.0	0.3	29.7	30.4	30.6	53.7	25.4	27.9	27.8	41.6	44.1
VI		21.9	21.0	27.5	36.3	40.5	25.9	22.2	31.7	30.3	27.5	17.5	16.6	17.9	38.6
Hg		I+II	0.3	0.4	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
	III	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
	IV	95.9	94.3	94.1	91.4	94.4	93.7	93.2	95.7	97.1	97.1	97.6	97.6	97.2	88.9
	V	3.6	5.2	5.5	8.2	5.3	5.8	6.6	4.1	2.6	2.7	2.1	2.1	2.6	10.7
	VI	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	Mo	I+II	3.0	1.1	2.4	0.7	0.8	0.5	0.5	0.2	0.7	0.47	0.5	0.7	1.2
III		0.7	0.4	0.7	0.4	0.6	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.9	1.4
IV		20.9	16.6	22.9	18.1	19.5	13.2	28.8	16.3	7.4	14.2	15.9	14	16.2	5.2
V		25.8	26.8	32.7	25.2	27.1	34.3	31.6	31.3	40.5	23.0	31.1	31.6	29.6	45.2
VI		49.4	54.9	41.2	55.6	52.0	51.5	38.6	52.1	51.2	62.2	52.1	53.2	51.9	45.2
Pb		I+II	1.4	1.3	1.4	1.0	1.2	1.2	1.7	1.1	2.3	1.1	1.1	1.3	1.5
	III	16.2	14.4	10.9	13.8	12.0	13.2	15.2	7.4	3.4	7.6	8.3	10	11.3	5.2
	IV	18.3	16.9	17.7	16.8	15.9	10.5	19.1	15.0	9.9	19.5	17.7	22.5	17.6	8.1
	V	43.5	47.5	50.3	42.9	45.5	52.0	42.9	51.1	31.4	46.5	48.8	44.5	44.3	61.0
	VI	20.5	19.7	19.7	25.3	25.2	23.0	21.0	25.2	52.8	25.2	23.9	21.6	25.2	24.1
	Zn	I+II	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.7	0.4	0.7	4.0	0.5	0.5	0.5	0.5
III		12.8	10.9	8.4	11.0	12.6	12.8	8.3	10.2	9.5	12.5	16.8	15.1	20.6	6.8
IV		5.2	5.3	6.6	6.9	6.4	5.1	5.9	5.7	5.6	8.5	9.7	9.3	7.5	2
V		27.1	28.1	30.8	21.9	22.9	27.0	31.3	29.1	23.7	23.7	27.5	28.2	26.3	35.6
VI		54.5	55.1	53.7	59.7	57.5	54.2	53.8	54.2	57.1	54.8	45.4	46.8	45.0	54.8

注: I—水溶态; II—吸附态; III—碳酸盐态; IV—硫化物态; V—有机物态; VI—硅酸盐态; \—未分析出的相。

占百分比集中在 0.1%~0.3%, Cu 为 0.4%~1.6%, Hg 为 0.1%~0.4%, Mo 集中在 0.2%~3%, Pb 集中在 1%~2%, Zn 集中在 1%以下(图 3)。同时也有前人的研究表明多数土壤中重金属水溶态所占比例低,难溶于土壤溶液中,迁移转化的可能性降低(Tessier et al., 1979; Whiteley, 2003)。Cd、Cr 的水溶态和吸附态占百分比比较大,其中 Cd 为 4.3%

~8.7%, Cr 为 4%~9%。Cd、Cr 的迁移性比其他元素大,生物有效性和毒性相应地也高。在 Whiteley(2003)的研究中还出现表层土壤 Cd 的水溶态和吸附态达 20%。

5.2.2 碳酸盐态

碳酸盐态的重金属一般是由于沉淀或共沉淀作用与 CaCO₃反应而沉淀下来,用弱酸就可将此态的

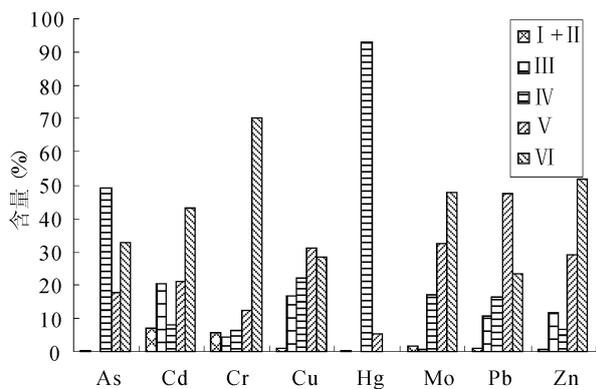


图3 土壤中各元素的形态平均百分比柱形图

Fig. 3 Column diagram of average percents of elements speciations

I+II—水溶态和吸附态, III—碳酸盐态, IV—硫化物态,
V—有机结合态, VI—硅酸盐态

I+II—Hydrotrope and Absorbate, III—Carbonate fraction,
IV—Sulphide fraction, V—Organic matters, VI—The residual

重金属溶解出来(党志等, 2001)。实验证明, 碳酸盐态重金属对 pH 变化反应强烈, pH 的大小决定其形态的迁移转化(Urasa et al., 1996; 莫争等, 2002)。一般以碳酸盐态为主要存在形式的重金属, 易于发生迁移, 如水溶或酸溶即可形成自由离子, 从而易被植物吸收, 生物有效性大, 从而在植物体内的毒性也大(王海等, 2002)。

在本文工作中, As、Hg、Mo 元素的碳酸盐态所占百分比都在 1% 以下; 而 Cr 集中在 1%~5% 之间; Cd、Cu、Pb、Zn 的碳酸盐态比例相对偏大, 百分比在 0%~30% 范围内(图 3)。故 Cd、Cu、Pb、Zn 的碳酸盐态容易在酸性条件下释放结合的重金属, 稳定性较差, 容易造成重金属在环境中的迁移转化。虽然 Cu 元素含量超过国家三级土壤标准, 但是其水溶态、吸附态和碳酸盐态所占的比例相对较小。在大马河上中游地区的地层中碳酸盐化十分广泛, 多在矿床的浅部发育。在铜厂南山采场和铜厂北山采坑处矿物中 CaO 和 CO₂ 的量占到主导。其中铜厂和朱砂红两矿床以白云石化和含铁白云石化为主(朱训等, 1983)。故在上中游的重金属碳酸盐态可能是重金属受本身矿床矿物影响所致。在下游地区, 由于在中游地区从大山选厂和泗洲选厂排进的碱性废水中含有大量的选矿厂选矿时用的石灰, 故大马河中碳酸盐较高, 导致下游土壤中重金属元素碳酸盐态含量很高。

Cd 元素在上游和中游地区土壤中碳酸盐态占主导, 所占的百分比在 30% 左右; 而在下游地区碳

酸盐态含量明显低于硅酸盐态, 百分比在 10%~30% 范围内波动。可能是上游地区的白云母和方解石矿物中的 CaO 对 Cd 影响比下游地区大得多所致。Cd 元素在上游地区随深度变化其碳酸盐态含量也呈现一定的规律性。在 4-18T04-1 到 4-18T04-4 中可发现随深度的增加, 碳酸盐态含量由 37%~18.4%。可见, 表层土壤中 Cd 元素的迁移转化能力比深层土壤中 Cd 强, 土壤酸性条件增强时, 表层土壤中的 Cd 将造成更大的危害, 以往的研究成果中也曾有同样的结论(王云等, 1995)。从对德兴铜矿地区已有的研究成果可以得到, 土壤中的 Cd 元素造成大马河流域有关的水稻和小白菜等的污染, 水稻中 Cd 元素的含量是国家水稻标准的 1.6~7.6 倍, 小白菜中的 Cd 元素的含量处于国家蔬菜标准的临界值^①, 推测这种污染应为该形态所致。Cd 碳酸盐态含量高的地区, 不易种植农作物, 农作物在酸性土壤可能较容易吸收碳酸盐态的 Cd 而造成污染。同时, 累积于土壤表层的 Cd 由于降水作用, 可溶态部分随水流动很可能发生迁移, 进入界面土壤和附近的河流或湖泊, 造成二次污染(王云等, 1995)。虽然在碳酸盐岩矿山环境中, 具有强中和作用能力的碳酸盐岩对抑制矿山环境重金属的释放有一定的意义(吴攀等, 2004)。但南方地区多是酸雨多发区, 并且大马河流域有矿山酸性废水的外排, 碳酸盐态 Cd 易被释放, 造成二次污染。

Cu 元素在上游地区碳酸盐形态含量在 6%~15% 范围内, 低于有机态、硫化物态和硅酸盐态含量, 而在中下游地区碳酸盐态集中在 15%~30% 范围内, 与有机态、硫化物态和硅酸盐态含量相当。在样品 4-16T03-1 到 4-16T03-8 中, Cu 的碳酸盐态含量随深度增加而呈增大趋势, 从 14.7%~27.9%。这说明深层土壤中 Cu 元素在酸性条件下更容易发生迁移转化, 可能对地下水等造成危害性。各地土壤条件和污染状况不同, Cu 元素碳酸盐态在深度上的含量变化也不相同。如在 Kuo 等(1983)的研究结果中, Cu 的碳酸盐态含量在深度上变化不大, 且都集中在 10% 以下。

Pb、Zn 两元素碳酸盐态在上、下游无明显的变化, 随深度增加也无太大差异。其中 Pb 的碳酸盐态集中在 10%~20% 内, Zn 的碳酸盐态含量集中在 5%~15% 内(图 3)。

5.2.3 硫化物态与有机结合态

硫化物态是 Chao (1984) 在用氧化剂(如 H₂O₂, NaClO 等)萃取还原性土壤中的有机物时, 发现

这一操作不仅氧化了有机物,还可氧化其中的硫化物。这些萃取剂一方面将样品中的硫化物或有机态氧化,还可将其从样品中萃取出来,释放出与硫化物或有机态相结合的重金属(党志等,2001)。硫化物态和有机结合态属于可氧化态,是以重金属离子为中心离子,以有机质活性基团为配位体的结合形式,或是硫化物与重金属生成难溶于水的物质,只有在强氧化条件下才可分解并释放出较大部分的重金属,造成二次污染,因而这部分重金属只具有潜在毒性和弱活动性。

从图3得到,硫化物态和有机结合态在8种重金属中所占的比例很大,其中Hg元素的硫化物态占到90%以上,是Hg元素最主要的存在形态;As元素的硫化物态也在50%左右,是As最主要的存在形式;有机结合态是Cu、Pb元素最主要的存在形式,所占的百分比在30%~40%范围内。其他元素的硫化物态和有机结合态所占的百分比在硅酸盐态之下。

Cd、Cr元素在上、中、下游的土壤样品中硫化物态与有机结合态所占比例都不大。其中Cd的硫化物态含量在10%左右,有机结合态比例为20%左右(相对于硅酸盐态含量来说其量不大)。Cr的硫化物态含量10%以下,有机结合态比例为10%~15%左右。由于Zn与Cd有相似的地球化学性质(吴攀等,2004),决定了两者的硫化态与有机态分布相似,故Zn的硫化物态也在10%以下,有机结合态在20%~30%内。

As元素的硫化物态比例为45%~50%(是As元素最主要的形态),而有机态只占到15%~20%,并且这种比例在上、中、下游的样品中无明显变化。大多数土壤中,As主要以无机态存在,但根据土壤中有机质含量的大小,As的有机态也是会有高低变化的。由于德兴铜矿中主要是黄铜矿 CuFeS_2 ,其中伴生的S含量很多,所以导致大坞河废水中 S^{2-} 含量高进而土壤中 S^{2-} 比例就大。As元素易与 S^{2-} 发生沉淀,以硫化物态存在。

Cu元素的硫化物态和有机结合态所占的比例都较大,其中Cu硫化物态所占的百分比为20%~30%,有机结合态比例为25%~30%(是Cu元素最主要的形态)。在铜矿上游祝家村的低品位矿石酸淋中,向矿石中喷含有硫杆菌的稀酸,将黄铜矿石等硫化物矿石中的大部分重金属淋滤出来,这些金属在硫杆菌的存在下,易形成有机结合态,这些废水由酸性水库渗出形成大坞河源头之一,故可能导致大

坞河沿岸土壤中重金属的有机结合态较高。同时Cu有强烈的螯合能力,可与土壤中各类有机质络合形成可溶态或难溶态络合物。这些络合物非常稳定,除非遭到微生物分解,否则所络合的Cu很难释放为植物所吸收利用(王云等,1995)。在Whiteley(2003)的研究中Cu的可氧化态(有机态和硫化物态)占到20%~95%范围内,他还发现 Cu_2S 占到了79%是由于 ΣS 的量比较大。同时在本文工作中土壤中 ΣS 的量也是很高的,导致Cu的硫化物态占到20%~30%。由此说明,Cu的各形态比例与各地土壤中的 ΣS 和有机质的含量多少有密切关系。

Hg元素的各形态中以硫化物态占到主导,所占比例在90%以上。地壳中的汞存在形式主要有3种:硫化物形式、游离态金属汞、以类质同象形式存在于其他矿物中的汞。植物从土壤中吸收的无机汞量少,但却易吸收有机汞(王云等,1995)。并且有机汞易通过食物链在生物体内逐级富集,毒性大。在本研究中,有机汞的量平均为4.3 ng/g,占到了5%以下。但 Hg^{2+} 易与 S^{2-} 形成难溶硫化汞,而当氧气充足时, HgS 又能转变为可溶性硫酸盐,并且可通过生物学作用形成甲基汞(王云等,1995)。因此Hg的硫化物态是有潜在的毒性,不能忽视它向甲基汞的转变。

Pb元素的硫化物态所占比例是10%~20%,有机结合态占40%~60%,其中有机结合态是Pb元素的最主要存在形态。可能由于Pb在从矿石中淋滤出来时,易在硫杆菌的作用下形成有机态。同时可能还与废水中含有的浮选剂有关,只是浮选剂可能只影响到大坞河的中下游。在冯素萍等(2004)的研究中,在污染区Pb的有机结合态占到60%~80%,就是由于Pb与有机质结合更牢固而致的。但有机的Pb对环境存在一定的威胁,据大坞河流域已有的调查研究成果^⑨,有关地区的水稻和小白菜中Pb的含量已经超过国家标准,其中水稻中的Pb达国家标准的2.1~3.4倍,小白菜中的Pb含量达国家标准的2.7~2.4倍,推测这种污染应为该形态Pb所致。

Mo元素的硫化物态与有机结合态不是Mo的主要存在形式,其硫化物态占到20%以下,有机结合态占25%~35%。

5.2.4 硅酸盐态

硅酸盐态又称为残渣态,是重金属最主要的结合形式,重金属元素一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中,故性质稳定,在自然界正常条件

下不易释放,能长期稳定在硅酸盐形态中,不易为植物所吸收,故在整个土壤生态系统中对食物链影响较小(李宇庆等,2004)。

大坞河流域土壤中 Cr、Zn、Mo 元素的硅酸盐态是其主要的存在形态,所占比例较大。Cr 的硅酸盐态占 60%~80%(在上、下游无差异)。Zn 元素的硅酸盐态占到 45%~60%(在上、下游也无明显差异)。Mo 的硅酸盐态在上游地区比例在 35%~45%,在下游地区所占百分比为 50%左右。As 元素的硅酸盐态比例小于其硫化物态,为 25%~40%。Pb 的硅酸盐态比例小于有机结合态,为 15%~25%(图 3)。Cd 元素在上游地区表层中硅酸盐态比例小于其碳酸盐态,但随深度增加硅酸盐态比例大于碳酸盐态。Cd 在下游地区无明显的深度变化,硅酸盐态是最主要的存在形态,占到 45%~60%。Cu 元素在上下游地区主要是硅酸盐态占到主导,但碳酸盐态,硫化物态和有机结合态的比例与硅酸盐态相差不大,硅酸盐态占到 25%~35%。

总之,大坞河流域土壤中 8 种重金属,大部分金属是以硅酸盐态占主导的,只有 Pb、As、Hg、Cu 的硅酸盐态比例不是最大的(图 3),这与 Tessier 等(1979)、郭平等(2005)的研究结果一致。

5.2.5 元素形态聚类分析

Cu 元素形态作聚类分析结果(图 4)可以看出,Cu 元素的碳酸盐态和硫化物态之间的距离系数最小,其次为吸附态。其他形态如硅酸盐态、有机态和水溶态之间的距离系数较大,彼此之间的联系较小。因此我们得到 Cu 元素形态中碳酸盐态和硫化物态之间联系最密切,说明土壤中碳酸盐态 Cu 含量随着硫化物态含量变化而变化,同时也说明了硫化物态 Cu 可能会向碳酸盐态 Cu 转化,使得 Cu 元素的迁移能力增强。而吸附态主要受到碳酸盐态和硫化

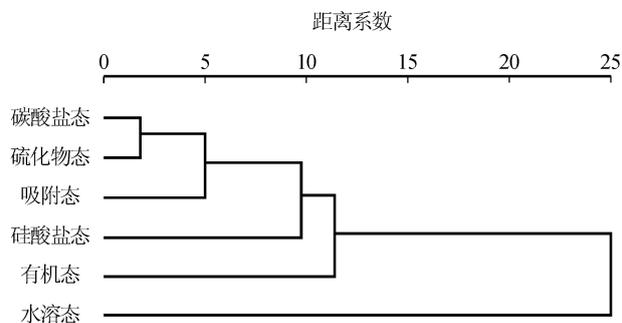


图 4 Cu 元素形态聚类分析谱图

Fig. 4 The hierarchical cluster analysis output of speciation of Cu

物态的影响,有可能是土壤条件变化时碳酸盐态和硫化物态 Cu 元素能转化为吸附态 Cu。

土壤中重金属的形态并不是固定的值,有很多的影响因素。依郭平等(2005)的研究可知土壤物化性质对重金属的长期作用,使各相态间形成动态平衡,其中土壤的 pH 值、氧化还原电位、含水率等可使各相态间发生改变。如丁疆华等(2001)指出 pH 影响 Cd、Zn 的化学形态在交换态和碳酸盐结合态之间发生转移。同时冯素萍等(2004)也指出污染物可使 Cu 由一种形态变为另一种形态,实质是污染物改变了土壤的物化性质,而引起重金属形态的转换。这种转换可使原先对植物毒害小的重金属形态转变为生物有效性大、污染严重的相态。本文中对 Cu 元素形态的分析也得到,其元素形态之间的联系可能会导致形态之间的转化。因此,我们要对大坞河流域土壤条件的变化提高警惕,以防重金属对环境影响的加重。

6 结论

低品位矿石堆浸场中 As、Cu 元素含量最高分别达到 95.7 $\mu\text{g/g}$ 、1867 $\mu\text{g/g}$,都严重超过国家三级土壤标准,但是通过元素形态分析得到,As 元素主要以硫化物态存在(百分比为 50%~80%),Cu 元素主要以有机结合态存在(百分比在 50%~60%),能稳定存在于矿石中。Cd、Mo、Pb、Zn 元素都以有机物结合态为主要的存在形式;Cr 元素以硅酸盐态为主;Hg 元素以硫化物态占主要。元素的这些存在形态迁移性差,对环境的影响不大。

大坞河流域土壤中 Cu 含量平均为 400~500 $\mu\text{g/g}$,超过国家三级土壤标准,其他元素含量均在国家三级土壤标准之下。但是通过元素形态分析发现,Cu 元素主要是以有机结合态存在(百分比在 35%左右),其水溶态、吸附态和碳酸盐态总的百分比也是 35%左右,因此 Cu 元素具有一定的迁移转化能力。Cd 元素含量在国家三级土壤标准之下,但是 Cd 元素的碳酸盐态占的比例在 30%左右,仅次于其硅酸盐态,因此从形态分析中得到 Cd 元素具有一定的迁移转化能力,其对环境的潜在影响是不可忽视的。

大坞河流域土壤中 Cr、Zn、Mo、Hg、As、Pb 元素含量均在国家三级土壤标准之下。同时通过元素形态分析得到,Cr、Zn、Mo 元素以硅酸盐态为最主要的存在形态,百分比都在 50%左右,能稳定存在于土壤中;As、Hg 元素以硫化物态占最大,Pb 元素

以有机结合态为最主要的形态,对环境存在潜在的影响。

大坞河流域重金属 Cu 元素形态中硫化物态和碳酸盐态关系密切,其次是水溶态,其他形态间联系不大。硫化物态、碳酸盐态和水溶态之间相互影响的作用较大,可能会发生形态间的转化。

德兴铜矿地区重金属元素含量所反映出对环境的影响状况与重金属元素形态所反映的环境效应应有差距,含量严重超过国家标准的元素其形态不一定是容易发生迁移转化的,对土壤的影响程度也就值得斟酌考虑;而含量较少的重金属元素对土壤环境效应不一定弱。因此在分析土壤中重金属元素污染情况时,要慎重全面的考虑。

注 释

① 赵元艺等,2006年。国土资源部专项项目第2子项目《矿床地质环境模型及环境评价》(2005年年报),中国地质科学院矿产资源研究所。

② 王新宇,郑水红等,1986年。《德兴铜矿三期工程环境影响评价报告书》,中国环境咨询中心江西中心。

参 考 文 献

陈怀满,郑春荣,周东美,等.2005.德兴铜矿尾矿库植被重建后的土壤肥力状况和重金属污染初探.土壤学报,42(1):29~36.

党志,刘丛强,尚爱安.2001.矿区土壤中重金属活动性评估方法的研究进展.地球科学进展,16(1):86~92.

丁疆华,温琰茂,舒强,等.2001.土壤环境中镉、锌形态转化的探讨.城市环境与城市生态,14(2):47~49.

冯素萍,梁亮,朱英,等.2004.河流底泥沉积物的形态分析(II)—Tessier形态分类法.山东大学学报(理),39(6):101~107.

郭平,谢忠雷,康春莉,等.2005.利用化学萃取法研究长春市土壤重金属化学形态及其影响因素.吉林大学学报(理科版),43(1):117~120.

何孟常,王子健,汤鸿霄.1999.乐安江沉积物重金属污染及生态风险性评价.环境科学,20(1):7~10.

黄长干,张莉,余丽萍,等.2004.德兴铜矿铜污染状况调查及植物修复研究.江西农业大学学报,26(4):629~632.

赖发英,刘燕德,涂淑萍,等.2004.重金属污染土壤的生态工程治理实验研究.农机化研究,(6):179~181.

李宇庆,陈玲,仇雁翎,等.2004.上海化学工业区土壤重金属元素形态分析.生态环境,13(2):154~155.

李展强,张汉萍,李海萍,等.2005.广州市黄埔港区土壤中汞的形态分析及分布特征.岩矿测试,24(1):31~39.

柳建设,夏海波,王兆慧.2004.德兴铜矿堆浸厂浸出率低的原因探讨.铜业工程,(1):23~26.

莫争,王春霞,陈琴,等.2002.重金属 Cu Pb Zn Cr Cd 在土壤中的形态分布和转化.农业环境保护,21(1):9~12.

邵孝侯,邢光熹,侯文华.1994.连续提取法区分土壤重金属元素形态的研究及其应用.土壤学进展,22(3):40~46.

沈艳杰,龚文琪,雷绍民,等.2005.氧化亚铁硫杆菌的形态及对 Fe²⁺ 的氧化研究.生物技术,15(2):64~66.

王海,王春霞,王子健.2002.太湖表层沉积物中重金属的形态分析.环境化学,21(5):430~435.

王学锋,杨艳琴.2004.土壤—植物系统重金属形态分析和生物有效性进展.化工环保,24(1):24~28.

王云,魏复盛,等.1995.土壤环境元素化学.北京:中国环境科学出版社,58~150.

吴飞,熊报国,等.1997.德兴铜矿废水治理进展.江西铜业工程,(4):5~10.

吴攀,刘丛强,张国平,等.2004.碳酸盐岩矿区河流沉积物中重金属的形态特征及潜在生态风险.农村生态环境,20(3):28~31.

项拥军.2000.硫化亚铁硫杆菌对黄铜矿的氧化作用.金属矿山,(10):24~26.

许万文,张文涛,等.2004.德兴铜矿酸性矿山废水污染分析.江西化工,(1):87~90.

袁旭音,张爱华,徐乃政.2004.太湖沉积物中重金属的地球化学形态及特征分析.地球化学,33(6):611~618.

张发旺,侯新伟,韩占涛.2001.煤炭开发引起水土环境演化及其调控技术.地球学报,22(4):345~350.

赵元艺,张光第,蔡剑辉,等.2003.德兴铜矿床地质模型初探.西北地质,36增刊:126~129.

周东美,王玉军,郝秀珍,等.2002.铜矿区重金属污染分异规律初步研究.农业环境保护,21(3):225~227.

朱训,黄崇轲,芮宗瑶,等.1983.德兴斑岩铜矿.北京:地质出版社,103~104.

Chaudhuri D, Tripathy S, et al. 2003. Mobility and bioavailability of selected heavy metals in coal ash and sewage sludge-amended acid soil. Environmental Geology, (44):419~432.

Chen Huaiman, Zheng Chunrong, Zhou Dongmei, et al. 2005. Changes in soil fertility and extractable heavy metals in Dexing copper mine pool after revegetation. Acta Pedologica Sinica, 42(1):29~36 (in Chinese with English abstract).

Chao T T. 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration [J]. J Geochem Explor, 20: 101~135.

Dang Zhi, Fowler M. 1997. Geochemical behavior of heavy metals during the natural weathering of coal mine spoil. Progress in Natural Science, 7(6): 700~706.

Dang Zhi, Liu Congqiang, Shang Aian. 2001. Review of the mobility and bioavailability of heavy metals in soil contaminated by mining. Advance in Earth Science, 16(1):86~92 (in Chinese with English abstract).

Ding Jianghua, Wen Yanmao, Shu Qiang. 2001. Fraction transformation of cadmium and zinc in soils. Urban Environment and Urban Ecology, 14(2):47~49 (in Chinese with English abstract).

Fanfani L, Zuddas Chessa P A. 1997. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. Journal of Geochemical Exploration, (58):241~248.

Feng Suping, Liang Liang, Zhu Ying, et al. 2004. Speciation analysis of the river sediment (II)——Tessier sequential chemical

- extraction procedures. *Journal of Shangdong University*, 39(6): 101~107 (in Chinese with English abstract).
- Guo Ping, Xie Zhong lei, Kang Chunli, et al. 2005. Chemical speciation of some heavy metals in urban soils in Changchun studied by chemical extraction and influencing factors. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 43(1): 117~120 (in Chinese with English abstract).
- Hartwig Tina, Owor Michael, et al. 2005. Lake George as a sink for contaminants derived from the Kilembe Copper Mining Area, Westen Uganda. *Mine Water and the Environment*, (24): 114~124.
- He Mengchang, Wang Zijian, Tang Hongxiao. 1999. Pollution and ecological risk assessment for heavy metals in sediments of Lean River. *Environmental Science*, 20(1): 6~10 (in Chinese with English abstract).
- Huang Changgan, Zhang Li, Yu Liping, et al. 2004. A study on pollution of environment by copper and its phytoremediation in Dexing Copper Mine. *Acta Agriculture Universities Jiangxisis*, 26(4): 629~632 (in Chinese with English abstract).
- Kuo S, Heilman P E, et al. 1983. Distribution and forms of copper, Zinc, Cadmium, Iron, and Manganese in soils near a copper smelter. *Soil Science*, 135(2): 101~109.
- Lai Faying, Liu Yande, Tu Shuping, et al. 2004. A experiment research of eco-engineering utilization the soil polluted heavy metals on the sides of Lean River. *Farm Machinery Research*, (6): 179~181 (in Chinese with English abstract).
- Li Yuqing, Chen Ling, Chou Yanling, et al. 2004. Speciation of heavy metals in soil from Shanghai chemical industry park. *Ecology and Environment*, 13(2): 154~155 (in Chinese with English abstract).
- Li Zhanqiang, Zhang Hanping, Li Haiping, et al. 2005. Speciation analysis of mercury and their distribution characters in soil from Huangpu Port. *Rock and Mineral Analysis*, 24(1): 31~39 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jianshe, Xia Haibo, Wang Zhaohui. 2004. The investigation into inefficient leaching in Dexing Copper leaching plant. *Copper Technology*, (1): 23~26 (in Chinese with English abstract).
- Mo Zheng, Wang Chunxia, Chen Qin, et al. 2002. Form distribution and transformation of heavy metals of Cu, Pb, Zn, Cr and Cd in soils. *Agro-environmental Protection*, 21(1): 9~12 (in Chinese with English abstract).
- Shao Xiaohou, Xing Guangxi, Hou Wenhua. 1994. Research on sequential extraction of heavy metal speciation in soil. *Progress in Soil Science*, 22(3): 40~46 (in Chinese with English abstract).
- Shen Yanjie, Gong Wenqi, Lei Shaomin, et al. 2005. Study of morphology of thiobacillus ferrooxidans and oxidation of Fe^{2+} by thiobacillus ferrooxidans. *Biotechnology*, 15(2): 64~66 (in Chinese with English abstract).
- Tessier A, et al. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844~851.
- Urasa I T, Macha S F. 1996. Speciation of heavy metals in soils, sediments, and sludge using DC-plasma atomic emission spectrometry coupled with ion chromatograph. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 64(2): 83~95.
- Walder I F, Chavez W X, et al. 1995. Mineralogical and geochemical behavior of mill tailing material produced from lead-zinc skarn mineralization, Hanover, Grant County, New Mexico, USA. *Environmental Geology*, (26): 1~18.
- Wang Hai, Wang Chunxia, Wang Zijian. 2002. Speciations of heavy metals in surface sediment of Taihu Lake. *Environmental Science*, 21(5): 432~435 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xuefeng, Yang Yanqin. 2004. Progresses in research on speciation and bioavailability of heavy metals in soil-plant system. *Environmental Protection of Chemistry Industry*, 24(1): 24~28 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yun, Wei Fusheng, et al. 1995. *Environmental Chemistry of Soil Elements*. Beijing: China Environmental Science Press, 58~150 (in Chinese).
- Whiteley J D. 2003. Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey, N. Wales, UK. *Applied Chemistry*, (18): 901~913.
- Wu Fei, Xiong Baoguo, et al. 1997. Progress on waste water government in Dexing Copper. *Jiangxi Copper Technology*, (4): 5~10 (in Chinese with English abstract).
- Wu Pan, Liu Congqiang, Zhang Guoping, et al. 2004. Chemical forms and risks of heavy metals in river sediment at carbonatite mining area. *Rural Eco-Environment*, 20(3): 28~31 (in Chinese with English abstract).
- Xiang Yongjun. 2000. Oxidization effect of thiobacillus ferrooxidans on chalcopyrite. *Metal Mine*, (10): 24~26 (in Chinese with English abstract).
- Xu Wanwen, Zhang Wentao, et al. 2004. Analysis on acidity waste water in Dexing Copper Mine. *Jiangxi Chemical Industry*, (1): 87~90 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Xuyin, Wang Aihua, Xu Naizheng. 2004. Chemical partitioning of heavy metals and their characteristics for sediments from Lake Taihu. *Geochimica*, 33(6): 611~618.
- Zhang Fawang, Hou Xinwei, Han Zhantao. 2001. Water-soil environmental evolution induced by coal mining and its regulating and controlling techniques. *Acta Geoscientia Sinica*, 22(4): 345~350 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Yuanyi, Zhang Guangdi, Cai Jianhui, et al. 2003. Primary study of geoenvironment in Dexing copper mine. *Northwestern Geology*, 36: 126~129 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Dongmei, Wang Yujun, Hao Xiuzhen, et al. 2002. Primary study of distribution of heavy metals in copper mines. *Agro-Environmental Protection*, 21(3): 225~227 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Xun, Huang Congke, Rui Zongyao, et al. 1983. *Dexing Porphyry Copper*. Beijing: Geological Publishing House, 103~104 (in Chinese).

Environmental Trait of Speciations of Heavy Metals in Low-Grade Ore Plot and Soil of the Dawu River Domain in the Dexing Copper Mine, Jiangxi Province

CHU Na¹⁾, ZHAO Yuanyi¹⁾, ZHANG Guangdi¹⁾, ZHANG Qin²⁾, CAI Jianhui¹⁾,
XIONG Qun Yao¹⁾, LI Dexian¹⁾, WANG Jinsheng³⁾, ZHAO Jinyan³⁾

1) *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Science, Beijing, 100037*

2) *Institute of Geophysics and Geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei, 102849*

3) *College of Water Science, Beijing Normal University, Beijing, 100875*

Abstract

The speciations of heavy metals in a low-grade ore plot and the Dawu River of the Dexing Copper Mine in Jiangxi Province are analyzed using a sequential extraction procedure. An analysis of heavy metal contents shows that, although the content of Cu is above the National Third Class Soil Criterion, Cu exists mainly in organic matter fraction that has good stability. While the contents of Cd is below the National Third Class Soil Criterion, hydrotrope, absorbate and carbonate fraction of Cd also take a large percent, which would easily pollute the soil. Pb mainly exists in organic matter fraction, while As and Hg exist mainly in sulphide fraction. Other heavy metals such as Cr, Mo and Zn mainly exist in the residual fraction.

Key words: speciation analysis; heavy metal elements; soil environment; Dawu River; Dexing Copper Mine; Jiangxi

