

河流沿岸环境对粤北大宝山矿废水锰污染的环境响应^{*}

付善明, 周永章, 张澄博, 杨小强, 丁健, 赵宇鹄
(中山大学地球环境与地球资源研究中心 // 地球科学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 粤北大宝山铁多金属矿床的开发给环境带来了严重的危害。采选产生的废液及固体废弃物堆积的淋滤酸水, 携带大量重金属离子排入下游河道, 严重危害矿区及其酸水流域的生态环境。从尾砂、水体、河底沉积物、土壤以及食用蔬菜等方面探讨整个环境系统对 Mn 的环境响应。结果表明, 河流水中高含量 Mn 直接源于尾砂, 并受水体 pH 的显著影响; 在高 pH 时, 河底沉积物能够大量聚集水体中的 Mn 并稳定存在。在水体 pH 值降低时, Mn 会被再次从河底沉积物中释放出来, 形成河流二次污染; 土壤中 Mn 含量和土壤 pH 值有良好正相关关系; 在蔬菜中 Mn 含量与根系土中 Mn 总量关系不明显, 这与植物对 Mn 的吸收利用有关。

关键词: 酸性废水; Mn 污染; 环境响应; 大宝山矿; 广东

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529 6579 (2007) 02-0092-05

矿山的开采, 特别是金属硫化物矿采选产生的废液及废石和尾矿等固体废弃物堆积产生的淋滤酸水, 导致了严重的环境问题^[1]。大量有毒有害重金属离子随着矿山酸水排入下游河道, 严重危害矿区及其酸水流域的生态环境^[2]。

大宝山外排酸性废水对环境的影响一直以来都受到关注^[3-12], 这些研究主要集中对该区 Cu、Pb、Cd、Zn、As 等元素或是对单个环境体系的影响。

锰是地壳中仅次于铁的较为丰富的一种活泼金属元素之一, 在土壤和沉积物里比较丰富^[13], 锰通过价态和溶解度的改变而在沉积环境和水环境之间发生交换。锰是人体和植物生长所必需的微量营养元素之一, 浓度过量则会产生毒害作用^[14-15]。锰毒多发生在淹水的酸性土壤中, Mn²⁺ 是致毒的形态, 在较低的 pH 条件下才会出现。

本文将大宝山矿区矿床 - 土壤 (含河底沉积物) - 水体 - 生物视为统一的生态环境系统, 探讨整个环境系统对 Mn 的环境响应。

1 区域地质地理概况

大宝山矿地处广东省韶关市曲江和浈源两县的交界处, 流域影响范围为东经 113°40' - 113°43', 北纬 24°30' - 24°36'。该区位于亚热带季风气候,

温暖潮湿多雨, 表层岩石风化强烈。大宝山矿是一座大型铁多金属硫化物伴生矿床, 矿区主矿体上部为褐铁矿体, 下部为铜硫矿体, 并伴生有钨、铋、钼、金和银等有色金属矿^[16]。选矿尾砂及废石主要排放在两个由尾砂坝拦截形成的两个大型尾矿库 (铁龙尾砂库和槽对坑尾砂库) (图 1), 部分常年被水淹没。尾砂及废石含有大量的黄铁矿和黄铜矿等多种金属硫化物, 在与空气接触后很快被氧化并生成硫酸, 同时将大量的有毒有害重金属离子释放

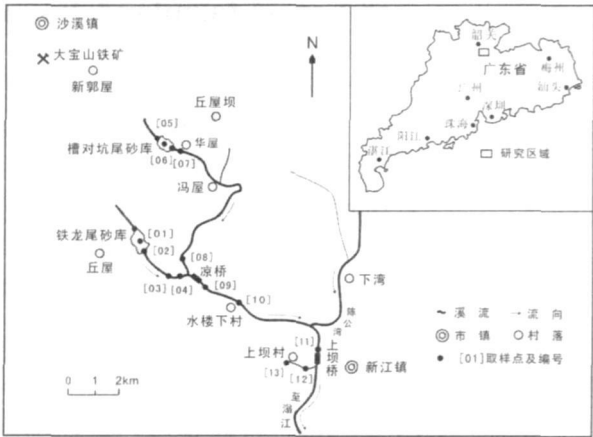


图 1 大宝山矿酸水影响流域及取样点示意图
Fig. 1 Location of Dabao Mountain acid mine drainage area and sampling points

^{*} 收稿日期: 2006 - 07 - 11
基金项目: 广东省自然科学基金研究团队资助项目; 广东省科技厅重大专项攻关项目 (2004A3030800 2005A30402006); 国家教育部支持中山大学 985 工程 GIS 与遥感的地质应用创新平台 (105203200400006); 产业与区域发展研究创新基地 (105203200400010); 国土资源部农业地质与生态地球化学调查项目专题 (1212015112116)

出来，并随酸水被直接排放到河流之中，造成矿区及其流域沿岸生态环境的严重恶化。最为严重的是位于下游的新江镇上坝村，该河段河水颜色赤红，底泥发黑，河内鱼虾绝迹，用河水灌溉的农田，土质被破坏，农作物产量逐年下降^[6 7 17]，严重恶化的生态环境还损害了村民的健康，曾经的鱼米之乡，已成了远近闻名的污染区^[17]。

2 样品的采集及测试

2.1 采样点选择及样品采集

研究区域包括尾矿库及矿山废水影响的横石河水，下游至上坝村污水灌溉区。源至两个尾砂库的流水在凉桥处汇合，并流至上坝桥，上坝村引用该河水进行农业灌溉。根据污染水体的流动方向共设计采样点 13 个（图 1）。每个取样点均取水样，并于 [01] 和 [05] 两个尾砂库中各取尾砂样品，于 [04、07、09、10、11、12、13] 点取河流沉积物样品，于 [04、07、08、09、10、13] 点河岸水稻田中采取土壤剖面，于居民生活的华屋村 [07]、凉桥村 [09]、水楼下村 [10] 和上坝村 [13] 各取食用蔬菜及其根系土样品。其中取样前三个月以来，企业已暂停开采，尾砂库尾砂暂停排放，并在铁龙尾砂坝出水口堆放生石灰，以期治理污水的排放。

2.2 制样及仪器测试

水样在野外采集时当场测定其 pH 值，用塑料瓶取回实验室后即进行 Mn 离子和 SO_4^{2-} 离子浓度测定；尾砂及底泥样品自然风干后研磨过 200 目筛，经王水、高氯酸和氢氟酸混酸消解后进行 Mn 离子浓度测定，并取部分尾砂进行 X 射线粉晶衍射，以测定其矿物组成；土壤样品自然风干后过 1 mm 筛，并计算出大于 1 mm 砂砾含量，取部分过筛土壤进行 pH 值测定^[18]，另再取部分过筛土壤研磨过 200 目筛后经王水、高氯酸和氢氟酸混酸消解后进行 Mn 离子浓度测定；蔬菜样品取食用部分，经清水洗净泥土后用高纯水冲洗多次，烘干后经浓硝酸消解并进行 Mn 离子浓度测定。Mn 离子浓度由 ICP-AES 测得， SO_4^{2-} 离子浓度由离子色谱仪测得。

3 结果与讨论

3.1 尾砂矿物组成

尾砂的 X 射线粉晶衍射结果显示其主要由硫化物矿物黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、褐铁矿、方铅矿、闪锌矿、辉铜矿等矿物组成，其中硫含量可高达 26%^[19]，其在与空气接触后很快被氧化并产

生硫酸，酸水对金属离子的释放有直接作用。这使得伴生的多种毒害重金属元素进入河流之中，成为危害环境的直接根源。对尾砂样品金属 Mn 总量的分析显示，其含量范围为 628 ~ 5243 mg/kg 平均 1580 mg/kg 如此高 Mn 含量的尾砂就是直接的污染源，对下游的潜在污染危害是严峻的。

3.2 水环境中 Mn 浓度变化

大量的研究表明，在受金属污染的水体中，水相中金属的含量较少，而且随机性很大，常随排放状况与水力学条件而变化^[20]。在硫多金属矿产开发产生的废水中，酸度和 SO_4^{2-} 离子成为影响废水中的重金属浓度的重要因素。一般认为，Mn 在 pH < 7 的废水中浓度较大，在 pH 为 2 ~ 3 时浓度值最高；在碱性（pH > 7）废水中，浓度比较低^[25]。强酸阴离子 SO_4^{2-} 的存在，会驱动土壤中盐基阳离子大量淋滤，有机质分解减弱；毒害金属元素的高度累积，致使土壤板结，农作物生长发育受阻，甚至衰亡^[2 21]。

从图 2 可以看出整个酸水流域中 pH 值对 Mn 浓度有着直接的影响，并呈现一定的负相关。点 [01] - [04] 为汇合前铁龙支流，受尾砂坝出水口 [02] 处堆放生石灰的影响，该河段样点 [03] 和 [04] pH 值均呈碱性，分别为 8.8 和 9.4 且只检测到极少量 Mn 的存在；点 [05] - [08] 位于槽对坑支流，该河段 Mn 的浓度和 pH 值变化均不大。[09] - [13] 为两支流混和后河段，其 Mn 浓度逐渐降低，同时 pH 值也逐渐增加，轻微的变化波动也表现出良好的负相关。其中上坝村水田 [13] 积水的 pH 低至 3.3 Mn 的浓度则高达 9.4 mg/L，高出地表水环境质量标准（0.1 mg/L，GB 3838 - 2002）的 94 倍之多。

从图 2 还可以看出， SO_4^{2-} 离子浓度和 Mn 浓度具有相似的变化规律，水体 pH 值越低， SO_4^{2-} 离子浓度和 Mn 浓度则相应越高。位于铁龙支流的 [03] 和 [04] 点，由于生石灰的使用， SO_4^{2-} 浓度减小至 200 mg/L 左右；在槽对坑支流，除出水口 [05] 处 SO_4^{2-} 离子浓度较高外，其余样点的 Mn 浓度和 SO_4^{2-} 浓度变化不大。整体而言，除尾砂库及出水口位置， SO_4^{2-} 离子浓度高出地表水环境质量标准（250 mg/L，GB 3838 - 2002）外，下游河段 SO_4^{2-} 离子浓度并未超标，由此可见出水口堆放生石灰对水体酸度和 Mn 离子含量具有一定的控制作用，同时也说明源头治理才是有效的控制河流下游污染的有效方法。

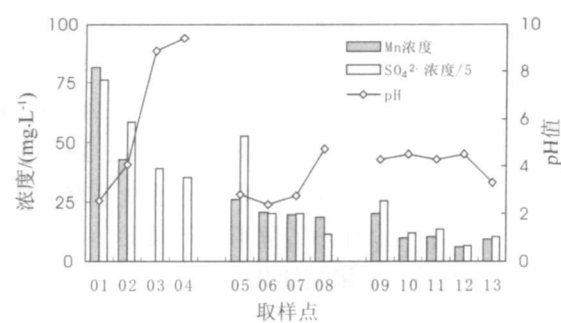


图 2 水体中 Mn 及 SO_4^{2-} 浓度与 pH 值关系图

Fig. 2 Relationship of Mn and SO_4^{2-} concentration and pH value

3.3 河底沉积物对酸水和 Mn 污染的响应

河底沉积物主要由有机质、铁锰氧化物及次生粘土矿物组成，这些组分对进入其中的重金属离子有很强的吸附作用，致使水体中的重金属污染物绝大部分聚集于河底沉积物中^[20]，并逐渐积累。当水动力学条件改变时，重金属离子又会重新被释放出来，形成次生污染。

图 3 为河底沉积物中 Mn 含量与该样点河水 pH 值之间的关系图，可以看出，整个流域中河底沉积物中 Mn 含量均较高。但随着河流水 pH 值的降低，酸度的增加，对应河底沉积物中 Mn 含量则相应减少，这暗示河流沉积物中 Mn 含量与河水 pH 值之间存在着某种平衡，在适当的 pH 值范围，残留于河底沉积物中的 Mn 则能够稳定存在，当河水酸度增加时，会使残留于河底沉积物中的 Mn 重新释放出来。因此，施加生石灰而呈碱性的铁龙支流在和槽对坑支流混合后，pH 值仍较低，残留于河底沉积物中的部分 Mn 得到释放，水体 Mn 浓度增加。

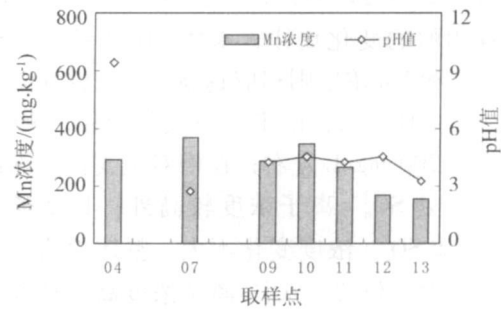


图 3 河底沉积物 Mn 含量与河水 pH 值关系图

Fig. 3 Relationship of Mn concentration of deposits and pH value of water

3.4 土壤对酸水和 Mn 污染的响应

引用河水灌溉农田或泛洪时河流淹没土壤，都使得沿岸土壤不断的酸化和板结，重金属含量增

加。一般而言，Mn 在土壤里以溶于水的 Mn^{2+} 与土壤胶体发生交换的 Mn^{2+} 、有机结合的 Mn 和各种 Mn 氧化物形式存在^[13]。土壤理化性质影响着土壤重金属总量和形态，其中以土壤 pH 及粒度与其关系密切^[22]。

沿着河岸共采集了受酸水影响的 6 个土壤剖面，图 4 为该 6 个土壤剖面中 Mn 含量与土壤 pH 值之间的关系图。可以看出，在土壤剖面垂向深度上，土壤 Mn 含量和 pH 值之间存在着较好的拟合关系。在 pH 值较高时，Mn 含量也较高，说明较高的 pH 值对 Mn 在土壤中的积累有直接作用。另外，表层土 Mn 含量均低于底层土，这应和矿山活动暂停、正值枯水期以及清洁雨水的冲刷淋滤有关。各剖面的变化特征分析如下。

剖面 [04] (图 4A) 采自铁龙支流 [04] 点河岸的废弃水田，剖面深至 50 cm 即见到砾石层，该剖面常被河水淹没，污染较为严重。在整个剖面上，pH 值较稳定，Mn 含量变化也不大，但均较高，20~30 cm 层有所增加，这应是长期耕作和灰肥施用形成犁底层的原因。该剖面砂砾含量高，其 1 mm 以上砂砾含量平均高达 14.3%，使得金属离子具有较好的向下迁移性，Mn 污染至深层土壤。

剖面 [07] (图 4B) 采自 [07] 点槽对坑尾矿库下约 500 m 的华屋村废弃水田，剖面深 50 cm 即见到砾石层。该河段直接受尾矿废水的作用，整个剖面上 Mn 含量较高且变化很大，pH 值也相对较高并呈现明显正相关。表明较高的 pH 值对维持土壤较高的 Mn 含量有显著作用。此外该剖面砂砾含量变化大，表层仅为 2.6%，底层则高达 61.7%，这也是 Mn 含量变化较大的一个原因。

剖面 [08] (图 4C) 采自槽对坑支流 [08] 点河岸水稻田，深约 50 cm 即见砾石层。剖面的 Mn 浓度与 pH 值变化范围均较大，但也表现出良好的正相关。

剖面 [09] (图 4D) 采自两条支流混和后约 1 km 的凉桥村水稻田，深约 60 cm 即见砾石层。该剖面上 Mn 浓度变化很大。其中 20~30 cm 层突增至 2087 mg/kg，这也和犁底层有一定关系，pH 值在这个变化过程中仍表现较好的相关性。

剖面 [10] (图 4E) 采自水楼下村水稻田，深约 40 cm 即见砾石层。该剖面砂砾含量较高，平均可达 29.7%，新的引水灌溉工程，因而 Mn 含量较低，且变化不大。这也说明，通过改变灌溉方式，对污染土壤的恢复具有明显作用。

剖面 [13] (图 4F) 采自污染最为严重的上坝村水稻田，剖面深 70 cm，见到渗透的地下水，

土壤为粘土质, 砂砾含量较低也最均匀, 最高仅为 4.9%。从图中可以看出, Mn 含量变化和 pH 值变化最为拟合, Mn 含量不高, 但变化幅度大, 此外

该剖面 pH 值是所有剖面最低的 ($pH = 3.7 \sim 4.0$), 尽管 Mn 总量较低, 但较低的 pH 值将使 Mn 离子具有较高的活性和危害性。

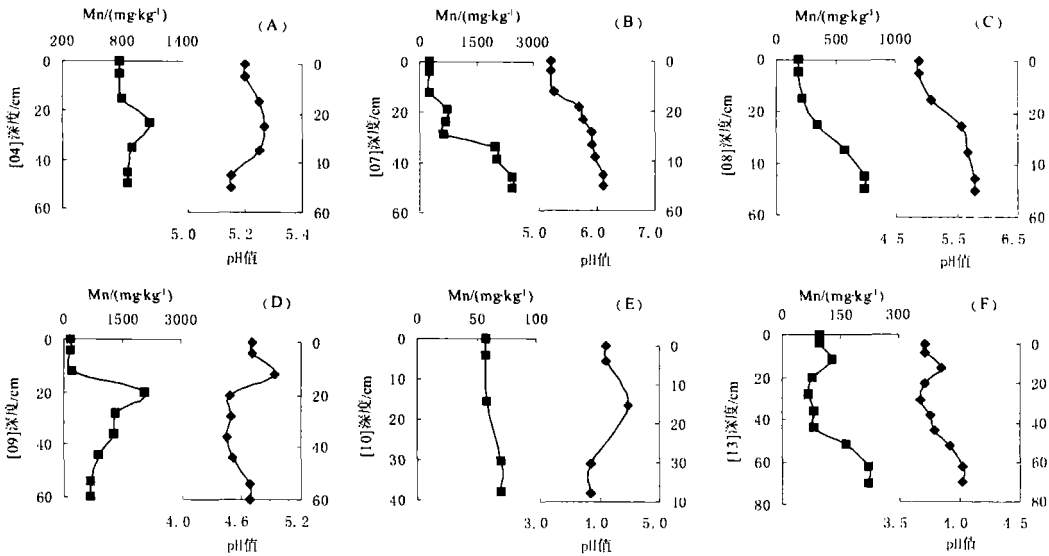


图 4 土壤剖面中 Mn 含量与土壤 pH 值的关系图
Fig. 4 Relationship between Mn concentration and pH value in soil profiles

3.5 食用蔬菜中 Mn 含量状况

图 5 为华屋村 [07]、凉桥村 [09]、水楼下村 [10] 和上坝村 [13] 的三种蔬菜及根系土的 Mn 含量的分布状况图。从图中可以看出, 根系土中 Mn 含量和蔬菜内 Mn 含量 (干质量) 并没有直接的关系。这是因为土壤的理化性状不同, 生物有效态 Mn 的含量也不同, 且蔬菜种类不同, 对 Mn 利用与吸收也不相同。四个样点取用井水 (地下水) 或山水进行灌溉, 其根系土 Mn 含量均低于河水灌溉水田。水楼下村 [10] 中根系土 Mn 含量为最高, 但其蔬菜内 Mn 含量并非最高, 相反在根系土 Mn 含量并不高的凉桥村 [09] 其蔬菜内 Mn 含量却较高, 芥菜中甚至达到 596 mg/kg 超出根系土 Mn 含量。蔬菜内 Mn 高含量的原因还需进一步的深入研究。

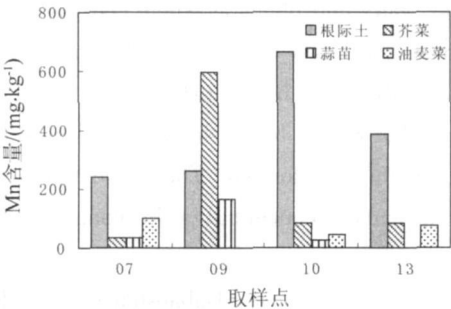


图 5 根际土与蔬菜中 Mn 含量对比图

Fig. 5 Mn concentration of soil and vegetables

4 结 论

(1) 在大宝山矿区及其下游流域, Mn 对生态系统有着一定程度的污染危害, 尾矿库外排酸水中 Mn 浓度和水体 pH 值呈正相关关系; 在尾矿库出水口堆放石灰, 可以有效提高外排废水的 pH 值、降低 Mn 离子含量和 SO_4^{2-} 浓度, 在某种程度阻止污染的源头。

(2) 较高的河水 pH 值可以使河底沉积物中 Mn 稳定存在, 但当河流水 pH 值降低时, 累积在河流沉积物中的 Mn 会被活化, 形成二次污染; 土壤剖面中 Mn 含量和 pH 值之间存在正相关关系; 引用河水灌溉农田, 使得土壤重金属含量增加。

(3) 蔬菜内 Mn 含量与土壤中 Mn 总量相关性不明显, 较低的 pH 值可使土壤重金属有效态增加, 导致蔬菜重金属含量相应增加。

参考文献:

[1] 王亚平, 鲍征宇. 尾矿库周围土壤中重金属存在形态特征研究[J]. 岩矿测试, 2000, 19(1): 7-13
[2] 许乃政, 陶于祥, 高南华. 金属矿山环境污染与整治对策[J]. 火山地质与矿产, 2001, (1): 63-70
[3] 吴永贵, 林初夏, 童晓立, 等. 大宝山矿水外排的环境影响: I. 下游水生生态系统[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 165-168

[4] 林初夏, 卢文洲, 吴永贵, 等. 大宝山矿水外排的环境影响: II. 农业生态系统[J]. 生态环境, 2005 14 (2): 169 – 172

[5] 林初夏, 龙新宪, 童晓立, 等. 广东大宝山矿区生态环境退化现状及治理途径探讨[J]. 生态科学, 2003 22(3): 205 – 208

[6] 林初夏, 黄少伟, 童晓立, 等. 大宝山矿水外排的环境影响: III. 综合治理对策[J]. 生态环境, 2005 14 (2): 173 – 177.

[7] 周建民, 党志, 司徒粤, 等. 大宝山矿区周围土壤重金属污染分布特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2004 23(6): 1172 – 1176

[8] 蔡美芳, 党志, 文震, 等. 矿区周围土壤中重金属危害性评估研究[J]. 生态环境, 2004 13(1): 6 – 8

[9] 周建民, 党志, 蔡美芳, 等. 大宝山矿区污染水体中重金属的形态分布及迁移转化[J]. 环境科学研究, 2005 18(3): 5 – 10

[10] 李永涛, BECQUER T QUANTIN G 等. 酸性矿山废水污染的水稻田土壤中重金属的微生物学效应[J]. 生态学报, 2004 24(11): 2430 – 2436

[11] 李永涛, 刘科学, 张池, 等. 广东大宝山地区重金属污染水田土壤的 CuPbZnCd 全量与 DTPA 浸提态含量的相互关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2004 23(6): 1110 – 1114.

[12] 李永涛, 张池, 刘科学. 粤北大宝山高含硫多金属矿污染的水稻土壤污染元素的多元分析[J]. 华南农业大学学报, 2005 26(2): 22 – 25 34

[13] 赫瑞霞. 锰的微生物地球化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000

[14] 陆景陵. 植物营养学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1994.

[15] 刘汉富, 范桂香, 袁育康. 饮水中某些化学元素的污染[J]. 国外医学医学地理分册, 2000 21(3): 131 – 132

[16] 葛朝华, 韩发. 广东大宝山矿床喷气 – 沉积成因地质地球化学特征[M]. 北京: 科学技术出版社, 1987.

[17] 常学秀, 施晓东. 土壤重金属污染和食品安全[J]. 云南环境科学, 2001 20(增刊): 21 – 24 77

[18] 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述[M]. 北京: 中国标准出版社, 1996

[19] 陈强, 黎国进, 黄火根. 大宝山矿铜选厂磁黄铁矿型铜矿石选矿试验[J]. 南方金属, 2003 (2): 17 – 19 29

[20] 孙晓成, 冯吉平, 彭俊. 长春南湖沉积物重金属污染特征研究[J]. 东北水利水电, 2005 23(256): 66 – 68

[21] 许乃政, 袁旭音, 陶于祥. 硫多金属矿床开采对水环境的影响——以福建大田地区矿产开发为例[J]. 地质通报, 2003 22(9): 718 – 724

[22] 刘霞, 刘树庆, 王胜爱. 河北主要土壤中 Cd 和 Pb 的形态分布及其影响因素[J]. 土壤学报, 2003 40 (3): 393 – 400

Environmental Response to Manganese Contamination of Dabaoshan Mine
in Environmental System of Lower Reaches

FU Shan-ming, ZHOU Yong-zhang, ZHANG Chen-bo, YANG Xiao-qiang, DING Jian, ZHAO Yu-yan
(Center for Earth Environment and Resources//Department of Earth Sciences, Sun Yat-sen University,
Guangzhou 510275, China)

Abstract Mining activities in Dabaoshan Mine have caused severe soil environment changes. The acid mine water and heavy metals ions drained directly into the Hengshihe river, which contaminated the ecological environment along the river severely. The paper regarded one field soils, deposits, water and plants as whole ecosystem, investigated environmental responses of whole ecosystem to acid mine drainage and heavy metals ions. The high concentration of manganese in river water came from the tailing and was affected distinctly by the pH value of water. Manganese of water can be accumulated stably in river deposits in high pH value water, but it should be released from the deposits when the pH value of water decreases, the secondary contamination was formed. The concentration of manganese in soils is affected by pH value and granularity of soils. The manganese concentration in plants does not correlate with that in soils.

Key words acid mine drainage; manganese contamination; environmental response; Dabaoshan; Guangdong