

广西某铅锌矿周边盆地砂糖桔汞含量及污染评价

叶 冰 莫福金^(通讯作者)

(桂林理工大学南宁分校, 广西 南宁 530000)

摘要: 对广西某铅锌矿周边盆地砂糖桔汞含量分布及污染进行调查和研究, 可以为汞污染防治与修复提供科学依据。在铅锌矿下游耕作区采集砂糖桔样 25 件 (S21~S45); 在对照耕作区收集糖橘样品 20 份 (S01~S20)。用 MDS-2003F 真空自动密封微波溶样装置对糖橘样品进行了消解, 并用原子荧光测汞仪对其进行了分析。研究发现, 铅锌矿区下游耕作区的糖橘样品中的汞浓度较对照耕作区显著升高。耕作区中, 糖橘样品中的汞浓度越高, 越远样品中的汞浓度越低。以上特征显示, 耕作区的砂糖桔已被矿区汞污染。从单因素污染指标来看, 铅锌矿山下游农区的砂糖桔根部是中度污染的 48%, 糖橘叶片是中度污染的 40%, 砂糖桔果实是中度污染的 36%, 砂糖桔茎污染中等污染为 12%。

关键词: 某铅锌矿; 盆地砂糖桔汞含量; 材料与方法; 污染评价

广西矿产资源丰富, 被誉为“有色金属之乡”, 拥有数量最多的铅锌、锰矿和其它有色金属矿藏 [1], 因此广西铅锌行业得到快速发展, 区内铅锌矿山大量得到开发, 进而也使得矿区及其周边环境受到了一定的影响。通常铅锌矿山都是以多金属复合污染为主, 河流污灌及尾矿砂对土壤的直接作用导致了土壤的汞污染 [2]。汞是一种有毒的重金属污染物, 还因其难以降解、易于积累以及具有生物放大效应等特性 [3-5], 容易通过食物链对人类产生伤害, 因此汞污染得到了广泛的关注。本文为以广西某铅锌矿周边农作物砂糖桔为研究对象, 通过研究该矿区农作物砂糖桔中汞污染情况, 进而了解汞在农作物砂糖桔中的迁移转化规律, 以期对铅锌矿汞污染防治与修复提供科学依据。就地质构造条件来看, 该铅锌矿区地处一个背斜带构造区域, 其地层呈现出单斜产出特征, 东南倾向, 倾角较缓。断裂构造以及褶皱构造对于该矿区范围内的矿体分布及其形态均起到了主要控制作用。区域内存在多组断裂发育, 主要为北西向和北东向。这些断裂既为该区域内的含矿热液提供了运移通道, 也对区域内的矿体定位及其富集造成了一定影响, 更为区域内的污染物体提供了扩散途径。就气候条件来看, 该区域为亚热带季风气候, 夏季里的降水十分充沛。此种情况不仅为区域内的地表水与地下水创造了更好的循环条件, 也使该区域内的很多重金属污染物在雨水冲刷作用下入侵周边环境, 从而使重金属污染进一步扩散。该区域周边多为黄土和红土等土壤, 具有深厚的土层和较高的肥力, 很适宜农作物生长。在该区域内, 最具特色的一种农产品就是砂糖桔, 因此其种植面积很大。考虑到矿区下游区域属于汞污染区, 土壤内的汞含量很容易发生变化, 从而对砂糖桔造成重金属污染。因此在本次研究中, 研究者决定对汞污染区域内的砂糖桔实施汞含量测试与污染评价。

1 材料与方法

1.1 样品采集

在样品采集阶段里, 为保障此次研究结果的代表性和准确性, 研究者以科学、严谨的方法, 对该铅锌矿区域下游汞污染区域内的耕作区以及对对照耕作砂糖桔实施样品采集。其中, 铅锌矿下游耕作区采集的砂糖桔样品数量为 25 件, 试验中按 S21~S45 对采集的样品进行编号; 对照耕作区收集的糖橘样品数量为 20 份, 试验中按 S01~S20 对采集的样品进行编号。对于采样过程中所有采样点, 研究者都选择砂糖桔植株长势良好, 没有显著病虫害, 且所选砂糖桔植株都是采样区域内具有代表性的植株。对于选取的每一株砂糖桔, 研究者都分别对其根、茎、叶以及果实这四个部位进行采样, 且每个部位的样品重量都控制在 500g 及以上。对于砂糖桔根部, 具体采样时, 研究者以专用工具挖掘, 使其根系尽量保持完整, 以免土壤残留污染样品。对于砂糖桔茎、叶以及果实, 具

体采样时, 研究者均对其光照充足且发育正常的中上部进行采样, 以确保所有样品的代表性与一致性。采样后的所有样品均应立即装入密封带, 在标签上明确标记出样品编号、采样部位、采样时间等详细信息, 以免样品混淆影响后续检测结果。

1.2 样品处理

完成样品采集工作后, 研究者迅速将采集到的所有样品都运送到实验室, 并按以下方法对样品进行处理。(1) 将采集到的所有砂糖桔样品都置入烘箱中, 在 105℃ 条件下烘干至恒重, 防止样品中的水分影响试验结果。(2) 以粉碎机将每一份烘干后的样品都进行粉碎处理, 使其形成均匀的粉末, 从而为后续消解试验提供便利。

1.3 试验方法

称量 0.5g 植物干样品到聚四氟乙烯试样杯中, 添加 5 毫升浓硝酸根, 在设置的 65℃ 加热盘上加热 30 分钟, 加热过程中需要不断对样品实施搅拌处理, 以确保其均匀受热, 使其中的有机物完全分解, 加热结束后将试样杯取出。取出后, 将 2 mL 30% H₂O₂ 逐个滴加, 放置 10 分钟后, 放入消解罐中, 放入自动密封的微波中消化, 每日做 3 个空白样。在此过程中, 研究者需对微波消解仪运行功率、运行时间及其温度等各项参数做到严格控制, 以保障整个消解过程的安全、稳定进行。对于空白样, 其消解过程应和试验样品的消解过程完全保持一致, 以实现试验中是否有外界污染情况的有效检测。

消解好的土壤和植物样品采用 QM201 型原子荧光测汞仪进行分析测定。该仪器的基本设计原理是原子荧光光谱, 实际应用中具有高灵敏度、良好选择性、高分析速度等优势, 可对样品中的汞含量做出快速、准确测定。在应用原子荧光测汞仪对样品实施汞含量测定之前, 研究者需要全面做好该仪器的调试与校准工作, 使其性能指标合格。具体测定时, 研究者需要在每一个批次的试验样品内都适量加入标准物质, 本次测定中主要在每个批次中都加入了国家标准 (土壤 GBW07405、植物 GBW10015)。将其用作质量控制样品。对于同一个样品, 测定时应实施多次重复测定, 并对测定结果实施相对标准差计算, 以实现测定结果精密度的合理评估。若经评估确定其相对标准差未超出允许范围, 则表明获取到的测定结果足够可靠; 否则就需要重新对样品实施测定与分析, 以确保测定结果的科学性、准确性和可靠性。

1.3 汞污染评价方法

对于本次试验中采样的广西某铅锌矿周边盆地砂糖桔, 为实现其汞污染情况的准确评估, 研究者选择了单因子指数评价法。它是一种比较简单且直观的污染评价法, 通过对比实测污染物浓度和评价标准的方式, 对单一一种污染物在环境中的污染程度做

出清晰反映。因其基本原理是将基于污染物的浓度实测值和评价标准关系进行对比，所以在此次研究中，对于该区域采集砂糖桔样本中的总汞量 W (Hg, $\mu\text{g/g}$)，研究者主要按照以下公式计算：

$$w(\text{Hg}) = \frac{(c - c_0) \times v}{1000 \times m}$$

式中， w ：代表样品中 Hg 的质量浓度，其单位是 $\mu\text{g/g}$ ； c ：代表样品消解液 Hg 的浓度，其单位是 $\mu\text{g/L}$ ； c_0 ：代表空白样品对应的 Hg 浓度，其单位是 $\mu\text{g/L}$ ； v ：代表消解液体积，其单位是 mL； m ：代表样品的质量，其单位是 g。

2 结果与分析

通过此次试验中对该铅锌矿下游污染区内的耕作区域以及对照区域砂糖桔样品分析之后，研究者获得了砂糖桔植株上不同部位的汞含量数据，具体情况如表 2.1 所示。

表 2.1 铅锌矿不同分区的砂糖桔汞含量及相关参数
(单位： $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

类型	样本数		含量范围		均值		标准差		变异系数 (%)	
	铅锌矿下游耕作区	对照耕作区	铅锌矿下游耕作区	对照耕作区	铅锌矿下游耕作区	对照耕作区	铅锌矿下游耕作区	对照耕作区	铅锌矿下游耕作区	对照耕作区
根	25	20	28.6-79.1	24.9-43.8	54.2	36.1	14.5	4.7	26.7	13.1
茎	25	20	1.7-9.0	2.1-4.2	4.5	3.3	1.8	0.7	42.2	20.3
叶	25	20	17.2-66.1	13.0-25.6	38.0	19.8	8.5	3.7	22.4	18.5
果	25	20	5.6-29.0	2.8-7.4	12.7	4.9	4.8	1.4	38.1	28.5

由表 2.1 中的试验数据，研究者经分析之后，主要得出以下规律：

(1) 不同区域内的砂糖桔样品汞含量差异分析

两区砂糖桔植株不同部位汞含量有所差异，其中铅锌矿下游耕作区砂糖桔植株根、茎、叶和果的汞平均含量分别为 $54.2 \pm 14.5 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $4.5 \pm 1.8 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $38.0 \pm 8.5 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $12.7 \pm 4.8 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，变异系数分别为 26.7%、42.2%、22.4%、38.1%；对照耕作区砂糖桔植株根、茎、叶和果汞平均含量分别为 $36.1 \pm 4.7 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $3.3 \pm 0.7 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $19.8 \pm 3.7 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $4.9 \pm 1.4 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，变异系数分别为 13.1%、20.3%、18.5%、28.5%。

经对比分析可知，该铅锌矿下游污染区内的耕作区域砂糖桔根系中的汞含量平均值最高，说明其根部对于汞的富集能力比较强，且不同植株根部具有较大的汞含量离散程度；茎的汞含量平均值在四个部位中具有最大的变异系数，说明该污染区不同砂糖桔植株茎部存在比较显著的汞含量差异性；叶片是植株的主要光合作用器官，其汞含量水平也比较高，且具有较小的离散程度；果的汞含量平均值虽相对较低，但却具有较大的变异系数，说明不同植株果实中的汞含量具有较大波动。相较于该铅锌矿下游污染区内的耕作区域而言，对照耕作区域内的砂糖桔每个部位样品的汞含量均值都更低，且普遍存在较小的变异系数。由此可判断出，该铅锌矿下游污染区内的耕作区域砂糖桔所受汞污染程度比较严重，对照耕作区域内的砂糖桔植株所受汞污染程度比较轻，且无论是不同砂糖桔植株，还是同一砂糖桔植株上的不同部位，其汞含量都具有较小的差异性。

(2) 砂糖桔汞含量及其与矿区距离之间的关系分析

经此次试验分析可知，铅锌矿下游耕作区的糖橘样品中的汞浓度较对照耕作区显著升高。以上特征显示，耕作区的砂糖桔已被矿区汞污染。对于污染区域内的砂糖桔汞含量及其与矿区距离之间的关系，经不同样品采样位置与其中的汞含量对比分析发现，随着砂糖桔植株与矿区距离的不断扩大，砂糖桔植株中各个部位的汞含量均呈现出逐渐降低的趋势。由此可见，在该汞污染区范围内的耕作区中，砂糖桔汞含量及其与矿区距离之间存在紧

密联系，植株与矿区距离越近，其中的汞含量便会越高；植株与矿区之间的距离越远，其中的汞含量便会越低。

3 污染评价

农作物采用单因子指数法对其进行评价，基于与农作物样品采集区的地质背景及生长环境一致，选取远离污染区的 3 个植物样作为背景样品，并测定其汞含量平均值，其中根 $\text{Shg1}=27.1 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，茎 $\text{Shg2}=3.2 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，叶 $\text{Shg3}=20.5 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，果 $\text{Shg4}=6.1 \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。根据单因子污染指数法公式对研究区采集的 45 株砂糖桔样的根、茎、叶、果进行计算（表 3.1）

表 3.1 砂糖桔不同部位的单因子污染指数

单因子污染指数	污染级别	频数 (个)								频率 (%)							
		阳朔铅锌矿下游耕作区				对照耕作区				阳朔铅锌矿下游耕作区				对照耕作区			
		根	叶	茎	果	根	叶	茎	果	根	叶	茎	果	根	叶	茎	果
$\text{Phg} \leq 1$	无污染	0	1	5	3	1	10	12	15	0	4.0	20.0	12.0	5.0	50.0	60.0	75.0
$1 < \text{Phg} \leq 2$	轻污染	13	14	17	13	19	10	8	5	52.0	56.0	68.0	52.0	95.0	50.0	40.0	25.0
$2 < \text{Phg} \leq 3$	中等污染	12	10	3	9	0	0	0	0	48.0	40.0	12.0	36.0	0	0	0	0
$\text{Phg} > 3$	重污染	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

由表 3.1 可见：铅锌矿下游耕作区砂糖桔根污染最为严重，中等污染为 48%；砂糖桔叶次高，中等污染为 40%；砂糖桔果污染中等，中等污染为 36%；砂糖桔茎污染最轻，中等污染为 12%。对照耕作区白菜根污染最严重，轻污染为 95%；砂糖桔叶次高，轻污染为 75%；砂糖桔茎污染中等，轻污染为 40%；砂糖桔果污染最轻，轻污染为 25%。

4 结论

在经上述方法对某铅锌矿周边盆地砂糖桔中的汞含量进行分析，并对其汞污染情况进行评价之后，研究者共得出了以下两个结论。

(1) 铅锌矿下游耕作区的糖橘样品中的汞浓度显著高于对照耕作区；耕作区中，糖橘样品中的汞浓度越高，越远样品中的汞浓度越低。以上特征显示，耕作区的砂糖桔已被矿区汞污染。

(2) 从单因素污染指标来看，铅锌矿下游耕作区的砂糖桔根部有 48% 的污染，砂糖桔叶片有 40% 的污染，而砂糖桔的中度污染则有 36%，砂糖桔茎污染中等污染为 12%。

参考文献：

[1] 程涌，周家喜，孙国涛，等. 贵州半边街锆铪矿床锆的富集特征及其地质意义 [J]. 岩石学报, 2024, 40(1):43-59.
[2] 刘吉金，李小明，王党靠. 滇西某铅锌多金属矿区断裂地质特征及地球物理勘查 [J]. 云南冶金, 2023, 52(2):1-8.
[3] 李相材，王京彬，祝新友, et al. 滇西兰坪金顶铅锌矿床精细刻画矿化过程：来自硫化物原位微量元素和 S-Pb 同位素的证据 [J]. 岩石学报, 2023, 39(8):2511-2532.
[4] 张永乐，宋以龙，欧阳荷根，等. 甜水海地体阿克沙依铁多金属勘查区白垩纪成矿的年代学证据及其找矿意义 [J]. 矿床地质, 2024, 43(5):1041-1053.
[5] 刘金波. 广东凡口铅锌矿床闪锌矿矿物学和地球化学研究 [D]. 中南大学, 2023.

项目信息：本文系 2021 年度广西高校中青年教师科研基础能力提升项目（2021KY0258）的研究成果

第一作者简介：

叶冰（2002-），女，汉族，本科，桂林理工大学，主要研究方向为矿山重金属污染调查与评价。

通讯作者简介：

莫福金（1988-），男，汉族，硕士研究，生讲师，桂林理工大学，主要研究方向为污水治理、矿山重金属污染调查与评价。