

# 德兴铜矿集区

## 地球化学环境累积效应与预警方法研究

● 赵元艺 常玉虎 柳建平 薛 强 路 璐 等著

地 质 出 版 社

# 德兴铜矿集区

## 地球化学环境累积效应与预警方法研究

赵元艺 常玉虎 柳建平 薛 强 路 璐 著  
王晓亮 赵希涛 曹 强 单 云 黄道褒

地 质 出 版 社  
· 北 京 ·

## 内 容 提 要

近些年来，随着我国对矿产品的需求量大增，促进了矿山的大规模开发，由此导致相关地区的环境问题日益突出，矿山环境的调查评价、监测与防治受到国家的高度重视。本书提出了关于矿集区重金属累积效应与预警的一整套理论与方法，并以江西德兴铜矿集区为例开展研究，研究成果对深入认识有关矿区环境问题的成因和污染防治有重要的参考价值。

本书附有大量的野外照片和测试数据，供感兴趣的科技人员进一步研究时使用。

本书适宜于从事矿山环境重金属污染调查评价与防治有关的矿物学、矿床地质学、环境地球化学、第四纪地质学、矿山环境评价与修复等学科的科研、教学和管理人员参考使用。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

德兴铜矿集区地球化学环境累积效应与预警方法研究 /  
赵元艺等著. —北京：地质出版社，2017. 4

ISBN 978 - 7 - 116 - 09649 - 3

I. ①德… II. ①赵… III. ①铜矿床—成矿区—地球  
化学环境—研究—德兴市 IV. ①P618. 41

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 027163 号

---

责任编辑：白 铁 吕 静

责任校对：关风云

出版发行：地质出版社

社址邮编：北京市海淀区学院路 31 号，100083

电 话：(010) 66554528 (邮购部)；(010) 66554625 (编辑室)

网 址：<http://www.gph.com.cn>

传 真：(010) 66554686

印 刷：北京地大彩印有限公司

开 本：889 mm × 1194 mm <sup>1/16</sup>

印 张：31.5

字 数：950 千字

版 次：2017 年 4 月北京第 1 版

印 次：2017 年 4 月北京第 1 次印刷

定 价：100.00 元

书 号：ISBN 978 - 7 - 116 - 09649 - 3

---

(如对本书有建议或意见，敬请致电本社；如本书有印装问题，本社负责调换)

# 目 录

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| <b>1 绪 论</b> .....          | (1)  |
| 1.1 概况 .....                | (1)  |
| 1.1.1 项目来源 .....            | (1)  |
| 1.1.2 研究内容 .....            | (1)  |
| 1.1.3 技术路线 .....            | (1)  |
| 1.2 金属矿集区重金属污染与防治研究现状 ..... | (4)  |
| 1.2.1 土壤重金属累积风险的理论、方法 ..... | (4)  |
| 1.2.2 土壤重金属累积缓变型地球化学 .....  | (5)  |
| 1.2.3 土壤重金属健康风险 .....       | (7)  |
| 1.2.4 硫化物矿床（山）重金属污染 .....   | (8)  |
| 1.2.5 土壤重金属污染预警方法 .....     | (14) |
| 1.2.6 土壤重金属污染元素超标年限预测 ..... | (15) |
| 1.2.7 土壤重金属污染治理 .....       | (16) |
| 1.2.8 德兴铜矿环境问题 .....        | (17) |
| 1.2.9 小结 .....              | (18) |
| 1.3 完成工作量 .....             | (18) |
| 1.4 主要成果及创新点 .....          | (19) |
| 1.4.1 人才培养 .....            | (19) |
| 1.4.2 论文发表 .....            | (20) |
| 1.4.3 研究成果 .....            | (21) |
| 1.5 研究区概况 .....             | (21) |
| 1.6 样品采集与分析方法 .....         | (24) |
| 1.6.1 样品的采集和处理 .....        | (24) |
| 1.6.2 样品分析方法 .....          | (25) |
| 1.7 主要内容与完成人员 .....         | (28) |
| 1.8 致谢 .....                | (29) |
| <b>2 环境地质背景</b> .....       | (30) |
| 2.1 德兴铜矿对环境的影响因素 .....      | (30) |
| 2.1.1 德兴铜矿开采之前对环境的影响 .....  | (30) |
| 2.1.2 矿山采选对环境的影响 .....      | (35) |
| 2.1.3 堆浸液对环境的影响 .....       | (36) |
| 2.2 堆浸残渣对环境的影响 .....        | (37) |
| 2.3 尾矿对环境的影响 .....          | (39) |
| 2.4 矿集区地貌与河流阶地 .....        | (41) |
| 2.4.1 地貌 .....              | (41) |
| 2.4.2 河流阶地 .....            | (42) |

|                     |       |
|---------------------|-------|
| 2.5 小结              | (58)  |
| <b>3 水的环境特征</b>     | (59)  |
| 3.1 大坞河水的环境特征       | (59)  |
| 3.1.1 大坞河地表水的环境特征   | (59)  |
| 3.1.2 大坞河地下水的环境特征   | (64)  |
| 3.2 4#尾砂库及其下游水环境特征  | (66)  |
| 3.2.1 地表水环境特征       | (66)  |
| 3.2.2 地下水环境特征       | (66)  |
| 3.3 乐安江流域地表水环境特征    | (66)  |
| 3.4 戴村地区水环境特征       | (71)  |
| 3.5 1#尾砂库与对照区水环境特征  | (72)  |
| 3.5.1 地表水环境特征       | (72)  |
| 3.5.2 地下水环境特征       | (73)  |
| 3.6 水的质量评价          | (73)  |
| 3.6.1 评价标准          | (73)  |
| 3.6.2 地表水质量评价       | (74)  |
| 3.6.3 地下水水质量评价      | (98)  |
| 3.7 小结              | (98)  |
| <b>4 底泥的环境特征</b>    | (100) |
| 4.1 大坞河流域           | (100) |
| 4.1.1 pH 值          | (102) |
| 4.1.2 重金属元素含量       | (102) |
| 4.1.3 环境特征          | (102) |
| 4.2 4#尾砂库流域         | (103) |
| 4.2.1 pH 值和重金属元素含量  | (103) |
| 4.2.2 底泥环境特征        | (104) |
| 4.3 乐安江流域           | (104) |
| 4.3.1 pH 值和重金属含量    | (104) |
| 4.3.2 环境特征          | (105) |
| 4.4 戴村底泥环境特征        | (105) |
| 4.5 底泥质量评价          | (106) |
| 4.5.1 评价标准和方法       | (106) |
| 4.5.2 大坞河底泥评价       | (106) |
| 4.5.3 4#尾砂库及其下游底泥评价 | (110) |
| 4.5.4 乐安江流域         | (112) |
| 4.6 小结              | (112) |
| <b>5 土壤的环境特征</b>    | (114) |
| 5.1 重金属含量特征及区域变异    | (114) |
| 5.1.1 含量特征          | (114) |
| 5.1.2 元素的相关性        | (132) |
| 5.1.3 重金属含量的时空变化    | (138) |

|          |                         |       |
|----------|-------------------------|-------|
| 5.2      | 重金属元素形态特征               | (140) |
| 5.2.1    | 形态分析                    | (140) |
| 5.2.2    | 形态含量分布特征                | (141) |
| 5.2.3    | 形态含量的聚类分析               | (163) |
| 5.3      | 元素形态随深度变化特征             | (222) |
| 5.3.1    | 大坞河                     | (222) |
| 5.3.2    | 4#尾砂库流域                 | (235) |
| 5.3.3    | 乐安江                     | (242) |
| 5.3.4    | 1#尾砂坝                   | (249) |
| 5.3.5    | 对照区                     | (252) |
| 5.4      | 土壤重金属元素的环境地球化学特征        | (258) |
| 5.4.1    | 大坞河流域                   | (259) |
| 5.4.2    | 4#尾砂库                   | (269) |
| 5.4.3    | 乐安江                     | (273) |
| 5.4.4    | 对照区                     | (275) |
| 5.5      | 德兴铜矿重金属化学形态整体特征         | (276) |
| 5.5.1    | 形态含量特征                  | (276) |
| 5.5.2    | 空间分布特征                  | (279) |
| 5.5.3    | 相关性特征                   | (281) |
| 5.6      | 重金属的迁移性                 | (283) |
| 5.7      | 化学形态的演化                 | (285) |
| 5.8      | 修复建议                    | (286) |
| 5.9      | 小结                      | (287) |
| <b>6</b> | <b>土壤环境质量评价与重金属累积效应</b> | (288) |
| 6.1      | 土壤环境质量评价方法              | (288) |
| 6.1.1    | 评价的标准、等级                | (288) |
| 6.1.2    | 评价数学模型                  | (288) |
| 6.2      | 土壤重金属累积程度评价的理论与方法       | (289) |
| 6.2.1    | 评价的理论与方法                | (289) |
| 6.2.2    | 对照值选择                   | (289) |
| 6.2.3    | 重金属累积效应研究方法             | (290) |
| 6.3      | 土壤环境质量评价                | (291) |
| 6.3.1    | 大坞河流域                   | (291) |
| 6.3.2    | 1#尾砂库和4#尾砂库及其下游         | (299) |
| 6.3.3    | 乐安江流域和戴村                | (305) |
| 6.3.4    | 对照区                     | (308) |
| 6.4      | 土壤重金属环境累积效应评价           | (310) |
| 6.4.1    | 大坞河流域                   | (310) |
| 6.4.2    | 1#尾砂库                   | (325) |
| 6.4.3    | 4#尾砂库流域                 | (329) |
| 6.4.4    | 乐安江流域与对照区               | (338) |
| 6.4.5    | 对照区                     | (350) |
| 6.5      | 影响土壤重金属累积因素分析           | (350) |

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| 6.5.1 影响土壤重金属累积的途径 .....           | (350) |
| 6.5.2 影响土壤重金属累积的因素.....            | (352) |
| 6.6 小结 .....                       | (352) |
| <br>                               |       |
| 7 土壤重金属累积的农作物效应 .....              | (355) |
| 7.1 农作物重金属含量特征 .....               | (355) |
| 7.2 农作物重金属污染评价 .....               | (359) |
| 7.2.1 大坞河流域 .....                  | (359) |
| 7.2.2 4#尾砂库下游 .....                | (364) |
| 7.2.3 乐安江流域.....                   | (367) |
| 7.2.4 戴村 .....                     | (369) |
| 7.2.5 对照区 .....                    | (371) |
| 7.3 农作物重金属富集程度评价 .....             | (373) |
| 7.4 种植物及对应土壤重金属评价 .....            | (374) |
| 7.4.1 土壤重金属风险阈值 .....              | (374) |
| 7.4.2 土壤国标评价时的局限性 .....            | (374) |
| 7.4.3 土壤风险阈值的确定方法 .....            | (375) |
| 7.4.4 种植物及其土壤重金属评价 .....           | (375) |
| 7.5 农作物重金属含量与土壤重金属总量、有效态含量关系 ..... | (378) |
| 7.5.1 大米 .....                     | (378) |
| 7.5.2 小白菜 .....                    | (388) |
| 7.6 小结 .....                       | (397) |
| <br>                               |       |
| 8 土壤重金属累积的健康风险评价 .....             | (400) |
| 8.1 土壤与水的重金属健康风险评价方法 .....         | (401) |
| 8.1.1 土壤健康风险评价模型 .....             | (401) |
| 8.1.2 土壤健康风险评价模型参数的选择 .....        | (402) |
| 8.1.3 水的重金属健康风险评价模型 .....          | (404) |
| 8.2 人体健康风险评价 .....                 | (405) |
| 8.2.1 土壤重金属的人体健康风险 .....           | (405) |
| 8.2.2 大米中重金属的人体健康风险 .....          | (408) |
| 8.2.3 小白菜中重金属的人体健康风险 .....         | (408) |
| 8.2.4 重金属的人体健康风险 .....             | (409) |
| 8.2.5 水中重金属健康风险评价 .....            | (411) |
| 8.3 重金属污染的来源 .....                 | (422) |
| 8.4 重金属摄入对人体的健康影响 .....            | (423) |
| 8.5 河流阶地的环境响应 .....                | (423) |
| 8.6 人体健康风险评价的不确定性分析 .....          | (424) |
| 8.7 小结 .....                       | (425) |
| <br>                               |       |
| 9 土壤重金属累积预测预警方法 .....              | (426) |
| 9.1 土壤超标年限预测模型 .....               | (426) |
| 9.2 土壤预警模型 .....                   | (426) |
| 9.3 土壤重金属累积时间预测 .....              | (427) |

|                                |              |
|--------------------------------|--------------|
| 9.3.1 模型设置 .....               | (427)        |
| 9.3.2 预测结果 .....               | (427)        |
| 9.4 土壤重金属累积风险的空间预测 .....       | (437)        |
| 9.4.1 Cu 元素.....               | (437)        |
| 9.4.2 Cd 元素.....               | (439)        |
| 9.4.3 As 元素 .....              | (440)        |
| 9.4.4 Hg 元素 .....              | (441)        |
| 9.4.5 其他元素 .....               | (442)        |
| 9.5 土壤重金属元素污染预警 .....          | (442)        |
| 9.6 小结 .....                   | (450)        |
| <b>10 土壤重金属累积风险的防治措施 .....</b> | <b>(451)</b> |
| 10.1 土壤重金属累积防止的紧迫性 .....       | (451)        |
| 10.1.1 土壤重金属污染现状 .....         | (451)        |
| 10.1.2 种植物污染现状 .....           | (452)        |
| 10.1.3 重金属元素在生态系统中的迁移转化 .....  | (465)        |
| 10.2 不同种植物对重金属元素吸收的差异性 .....   | (466)        |
| 10.3 农田土壤重金属累积风险防治 .....       | (467)        |
| 10.3.1 种植结构 .....              | (467)        |
| 10.3.2 阻断方法 .....              | (467)        |
| 10.3.3 修复方法 .....              | (467)        |
| 10.4 小结 .....                  | (469)        |
| <b>11 结束语 .....</b>            | <b>(470)</b> |
| 11.1 主要成果 .....                | (470)        |
| 11.2 存在的主要问题 .....             | (472)        |
| <b>参考文献 .....</b>              | <b>(473)</b> |
| <b>图 版 .....</b>               | <b>(482)</b> |

# 1 緒論

## 1.1 概况

### 1.1.1 项目来源

本书的研究课题属于国土资源部公益性行业科研专项项目“矿集区地球化学环境累积效应及预警方法研究（项目编号：201111020）”的第5课题，项目负责单位为西安地质矿产研究所，负责人为徐友宁研究员。课题名称为“德兴铜矿集区地球化学环境累积效应及预警方法研究”，负责人为赵元艺研究员，起止时间：2011年1月~2013年12月。

### 1.1.2 研究内容

#### (1) 矿集区地球化学环境累积及空间变异规律

围绕德兴铜矿矿集区矿业活动释放的重金属、特征污染物在地表水、沉积物、地下水、土壤等环境中的累积程度、主要形态、空间分布变化，以及在地下水、地表水、土壤三种环境介质中的关联程度；通过动态监测，结合前人监测数据，研究水、土环境中重金属在时间上的变化特征及影响因素。

#### (2) 矿集区地球化学环境累积效应与矿业活动的耦合关系

研究德兴铜矿矿集区重金属在不受或基本不受矿业活动影响下的地球化学基线值，据此评判地表水、地下水、土壤环境因矿业活动而造成的累积污染物类型、程度、空间分布及与矿业活动过程及污染源的耦合关系。

#### (3) 矿区地球化学环境累积效应危害研究

共采集地表水、地下水、土壤样品，监测农作物中相应的污染物的含量，与对照区（未受污染的矿区或邻近地区同类样品）及国家食品卫生限量标准，开展矿业活动环境效应危害评判，建立德兴铜矿矿集区主要农产品环境效应的重金属危害的阈值及评判标准。

#### (4) 矿业活动主要污染物释放、迁移、富集机制

在重金属典型富集地段，开展土壤垂向上含量研究，测定总量、形态等；结合前期已经获得的原位试验及实验室污染物淋溶试验等成果，研究特征污染物在各种环境介质中迁移、转化、富集的主控因素。

#### (5) 矿集区地球化学环境累积效应预测模型及风险预警方法

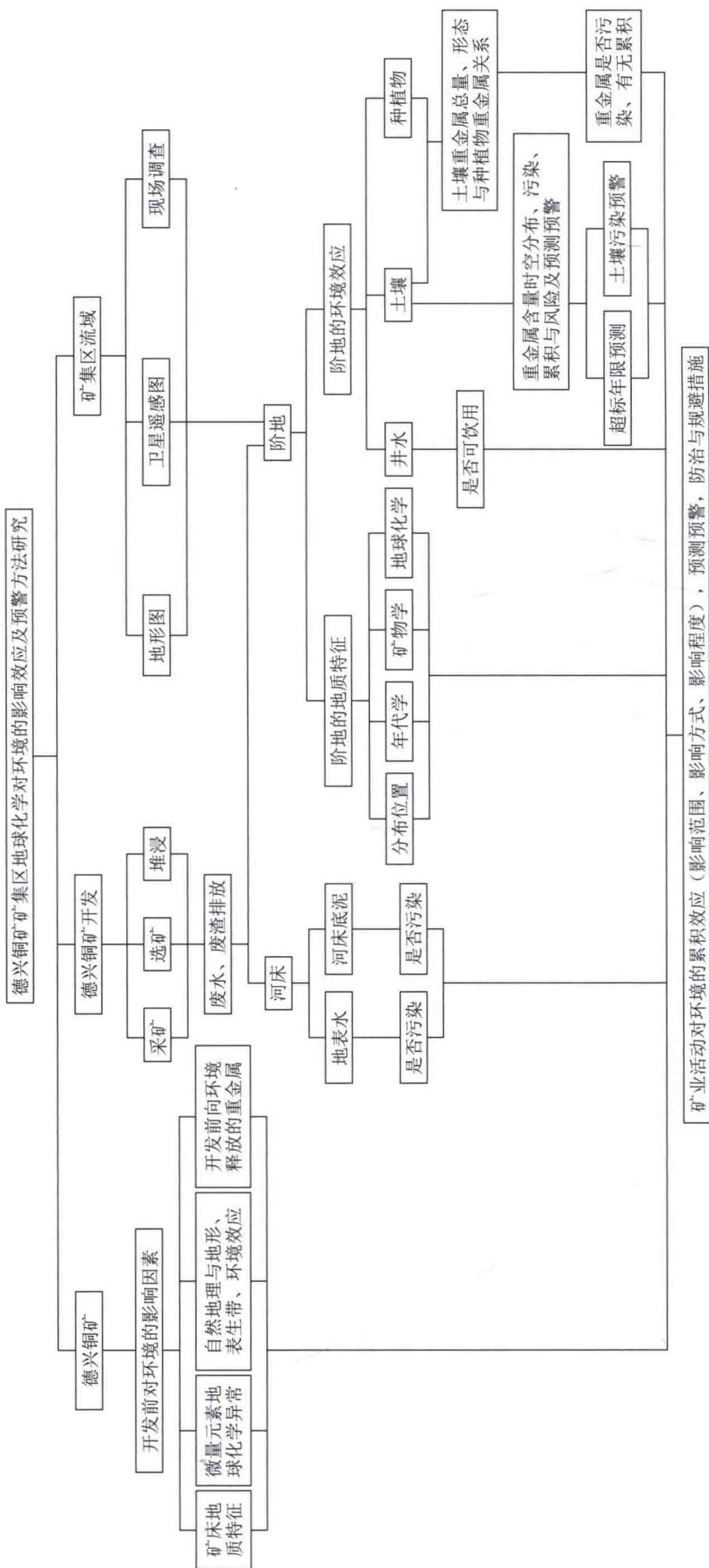
结合重金属在环境中累积特征及动态监测数据，分析矿业开发重金属累积速率、程度，建立矿集区重金属累积效应的概念模型。以危害作物为原则，通过土壤中重金属总量、有效态含量及农作物中含量的关系（即土壤总量中能够被植物吸收的含量系数），确定土壤中重金属总量的风险阈值，建立累积污染风险的指标体系及预警评价方法。

#### (6) 德兴铜矿集区土壤环境质量风险监测预警规范研究

采用野外观测、多种专业仪器监测等方法手段，在德兴铜矿矿集区开展建立的重金属累积及风险预警方法的运用工作，提供监测、评价的关键支撑技术和风险预警规范。

### 1.1.3 技术路线

课题的实施过程见图1.1，可分为下面几个阶段。



## 图 1.1 课题实施技术路线图

1) 资料收集：系统收集和动态追踪国内外相关矿山重金属在地表水、地下水、土壤环境介质中的迁移、转化及富集的最新研究成果。

2) 野外调查：查证矿业活动污染源，矿业开发活动情况、地质环境（河流阶地等）条件、土壤类型、矿山“三废”排放及综合治理情况等。

3) 样品采集：系统采集污染源（矿石、废石、围岩、尾矿、矿坑水、选矿废水等）、地表水（含底泥）、地下水、土壤、主要农作物等样品，分析测试矿业活动释放迁移的重金属及特征污染物种类、含量，以及相应 pH 值等。

4) 剖面剖析：选择典型的地点开展横向及垂向剖面解剖，如土壤垂向剖面上重金属含量及相关理化参数，点、面结合，深化研究。

5) 动态监测：对于矿区快速变化污染对象，如河流、农作物，采用同地点采样、分析测试等监测方法及手段，在研究周期内，结合前人历史数据，分析研究矿产资源重金属累积污染的时空变化规律。

6) 预警方法：选取污染状态预警、迅速恶化预警、缓慢恶化预警（图 1.2）。

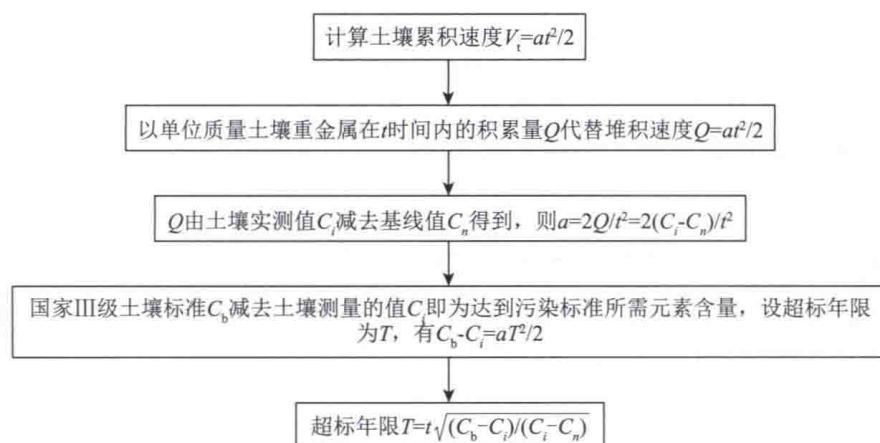


图 1.2 土壤超标年限预测技术路线图

7) 土壤重金属污染元素超标年限预测：根据实际情况具体问题具体分析，将全区分为加速堆积和匀速堆积两类分别进行预警（图 1.3）。

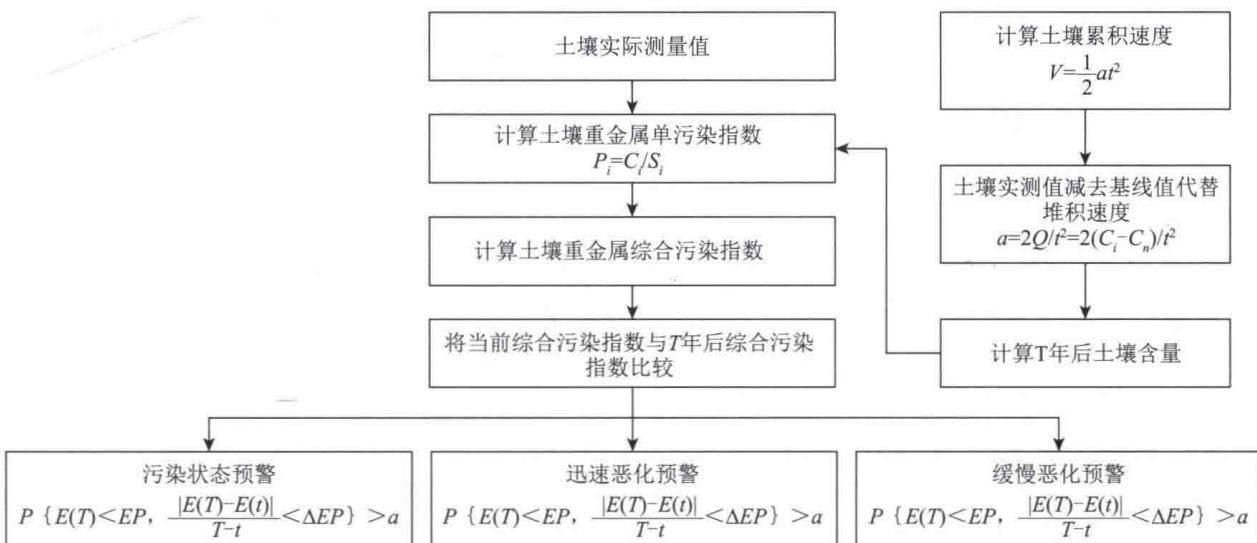


图 1.3 土壤污染预警技术路线图

8) 监测预警规范：以本课题研究成果为基础，结合其他成果，与西安地质矿产研究所徐友宁研究员等共同编写。鉴于该规范仍在修改和征求意见，本书未将其内容纳入。

## 1.2 金属矿集区重金属污染与防治研究现状

### 1.2.1 土壤重金属累积风险的理论、方法

环境累积影响的概念最早由美国环境质量委员会于1978年正式提出，它是指当一项行动与过去、现在及可合理预见的将来行动结合在一起时，所产生的对环境的累加影响，特别是指各种行动的单独影响不大，而综合起来的影响却很大的现象（Duinker et al., 2007；张成虎等，2008）。

累积效应在生态系统方面的研究受到欧盟和北美有关国家的高度重视（Cooper et al., 2002；Therivel et al., 2007；Wärnbäck et al., 2009），累积影响评价研究主要在美国、加拿大、澳大利亚和欧共体国家开展，特别是美、加两国对累积影响评价的理论和实践进行了多年的研究和探索，取得了一些重要的成果（毛文峰等，2002），但是其成果主要集中在海岸（Busch Malte et al., 2013）、土壤（Sun Dechun et al., 2002）、风电（Masden et al., 2009）、交通（Tricker Reginald, 2007）、养殖（King Sarah et al., 2008）等行业。我国在海岸（林桂兰等，2006；Xue Xiongzhi et al., 2004）与煤炭开发（汪云甲等，2010；王行风等，2011；Meng Lei et al., 2009）等方面也进行了环境累积效应的研究，但是在金属矿床地区的研究未见报道。

近些年来，随着我国矿产资源的大规模开发利用，许多环境问题接踵而至，例如土壤污染、河流污染、大气污染等，这不仅破坏了人们赖以生存的环境，而且给许多居民的生命带来威胁。有些时候，排放的废弃物中有害元素的含量严重超标，在短时期内即可致病。有些时候，有害元素的排放量虽未超标，但是通过长期饮用水和食用种植物，最后经人体摄入而不断积累富集，导致人体患病，这是一种累积环境危害（Lamber et al., 2011）。我国在矿集区环境累积效应方面开展了大量的基于环境质量现状的调查与研究（徐友宁等，2003, 2006；魏迎春等，2004；武强等，2005；周永章等，2005；赵元艺等，2003, 2007, 2009），但是成果主要集中在某个方面，缺乏系统的总结。本次工作参阅了大量文献，系统提出金属矿集区土壤中元素地球化学的环境累积效应的概念、影响因素、类型、研究内容和工作流程等，为我国进行相关地区环境累积效应的研究与治理提供理论依据和工作方法。

#### （1）金属矿集区累积环境效应的概念

从地球化学角度讲，金属矿集区的累积环境影响是指元素在矿集区开采前、开采过程中、闭坑后几个时间段内的元素迁移及沉淀在特定的环境下的综合作用的总体效应（赵元艺等，2003, 2006, 2007）。

#### （2）矿集区环境累积效应的类型

环境的累积效应的类型有8种（李巍等，1995；袁兆华等，2006），依据这8种类型，本书给出矿集区环境累积效应的类型及其含义。

时间“拥挤”：对某一环境要素频繁而反复的影响。如矿山废水连续排入湖泊与河流。在废水排放的过程中，一部分重金属元素沉积在废水流经的底泥中，一部分随废水流入汇水盆地最低洼处。经过长期积累必然产生时间“拥挤”，影响有关地区的水土环境质量。

空间“拥挤”：是指对某一环境要素密集的影响，如多个矿山企业向同一条河流中排放污染物，同一个矿床多家企业开采等，这样不断施加人类的影响，从而产生矿山地区环境的空间“拥挤”效应。

协同效应：是指多个污染源对某一环境要素产生的协同作用，如矿山的采矿、选矿及就地冶炼过程中各自对矿山周边土壤、水和大气的影响。特别是有些矿山，采选冶的同时进行矿产品的深加工，深加工过程中也产生对环境的影响。

时间滞后：是指环境的响应长时间滞后于干扰，如致癌效应。与其他资源的开发一样，矿山开发的环境效应是在开发多年之后才显现出来的，如土壤的重金属污染，酸性水导致pH值的降低等，有

色矿山浮选选矿废水导致的 pH 值的升高等，这些变化过程本身就是一个累积过程。

空间滞后（超出边界）：是指环境效应在远离污染源的地域出现，如矿山露天开发导致的粉尘在远离采场的地区出现。在矿山开发中，一些污染物的聚集会随着矿山排水或大气干湿沉降被带到远离采选活动的地区，从而对矿业活动外的其他区域产生影响。

触发点或阈值：是指改变环境系统本质的破坏作用，环境系统由一种功能转变为另一种功能的转变点，就是触发点或阈值。在矿山开发中，某一因素持续叠加作用或多种因素协同作用到一定程度后，会使矿山水土环境发生质的变化，如矿山地区土壤原来适宜种植小白菜和竹子，但当土壤中重金属元素有效态含量超过一定程度时，就不适宜种植小白菜，只能种植竹子等非食用作物等。

间接效应：是指在时间上超出了主项目的次生影响，如在矿山开发过程中所引起的矿业城市的建设。

蚕食效应：是指生态系统被割裂分化。如矿山地区自然生态区的逐渐缩小和消失，引起矿山景观破碎化，使很多矿山地区生态功能丧失。

### （3）累积效应的研究内容

地球化学累积效应的主要介质是土壤，研究内容包括累积因子、累积速率、总变化率、影响范围、累积过程、爆发点及累积临界点、累积（指数）8 方面。

累积因子是指在矿山开发过程中矿活动释放的环境介质中的重金属含量大于地球化学基线的元素。

累积速率是指在一定时期内重金属平均每年累积的数量（柯海玲等，2014），其表达式

$$D = (C_i - C_j)/(i - j) \quad (1.1)$$

总变化率表示在某时段内重金属含量变化的快慢程度（柯海玲等，2014），其表达式

$$V = (C_i - C_j)/C_j \quad (1.2)$$

影响范围是指矿山开发对环境影响的范围，是一个立体图形（柯海玲等，2014），其表达式

$$S = (S_i - S_j) \times H \quad (1.3)$$

式中， $D$  为年均增长量 [ $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{a})$ ]， $i$  为矿山开发之前的那一年， $j$  为评价矿山地球环境累积效应的那一年， $C_i$  为  $i$  年重金属含量， $C_j$  为  $j$  年重金属含量， $i - j$  为矿山开发历时年数， $V$  为总变化率， $S$  为影响范围 ( $\text{km}^2$ )， $S_i$  为矿山开发之前影响的面积， $S_j$  为矿山开发过程中  $j$  年  $D$  值为 0 的面积 ( $\text{m}^2$ )， $H$  为  $D$  大于 0 的范围的垂向的平均值 (m)，即重金属元素有累积效应的土壤深度，为了便于统计计算，一般用平均值，也可以按照实际情况统计分区块分布统计土壤深度。

累积过程是指矿山本身及其开发过程中所释放的重金属元素中对环境有影响的部分形态随着该元素总量的升高而变化的过程。描述该过程的方法是缓变型地球化学灾害。

### （4）累积效应的工作流程

环境累积效应的工作流程有严格的要求（Council on Environmental Quality, 1997；Antoinette Wärnbäck, 2007），据此给出金属矿集区地球化学环境累积效应的工作流程如下：①通过调查问卷、采访及小组讨论来收集与研究有关的累积效应的活动及影响；②通过讨论列出重要的矿山开采活动和潜在的影响因素；③通过把不同的矿业活动的影响结合起来，用矩阵法确定累积效应的因素、生态系统和矿业活动；④列出框架和系统图表来记录下不同累积因素、生态系统和矿业活动导致的多重的、次要的影响；⑤建立模型确定环境影响的重金属元素和它们之间的数量关系；⑥对过去时间段的累积效应因素、生态环境和矿业活动进行分析，识别累积效应带来的问题并建立合适的环境地球化学基线并对未来的累积效应进行预测；⑦使用填图和 GIS 等手段，把局部的信息整合到累积环境效应分析中，并确定分析的边界，查明环境累积效应参数并确定累积影响最大的区域（表 1.1）。

## 1.2.2 土壤重金属累积缓变型地球化学

缓变型地球化学灾害是对“化学定时炸弹”（Stigliani, 1991；Schulin et al., 1993；Geiger et al., 1994；Schulin et al., 1995）的扩展和科学化。其内涵和外延比“化学定时炸弹”要丰富得多。其过

程可以用一个具有普遍意义的非线性方程来表示。污染物的形态转化是缓变型地球化学灾害发生的重要机理，“污染物的可释放总量”和“活动性污染物的总浓度”是重要的新概念，并与环境容量一起构成研究缓变型地球化学灾害的基本工具（陈明等，2005）。

表 1.1 矿集区累积影响研究的框架

| 累积影响工作步骤       | 累积影响研究的程序和内容   |
|----------------|--|
| 确定研究范围         | <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 识别与矿山开发活动相关的矿集区累积影响问题，确定研究目标</li> <li>2) 选择适当的矿集区内土壤、河流等环境要素</li> <li>3) 识别可能影响同一环境要素的其他活动（开发前、开发过程中及闭坑后）</li> <li>4) 确定研究的时间、空间范围</li> </ol>  |
| 矿山开发前的环境特征     | <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 分析矿集区是否已存在不可忽视的环境影响及这些影响是针对哪些环境要素而言的</li> <li>2) 分析矿集区的地质、地理、生态和社会环境特征，包括：①开发前矿山环境是否已受到污染？②地形或其他地理因素是否从空间上对环境要素产生影响？③评价矿集区是否存在稀缺的环境要素？④评价矿集区是否存在可能受到干扰的环境敏感区</li> </ol>  |
| 矿山开发过程中的环境影响分析 | <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 分析与开发活动及其开发方案有关的累积影响的特征</li> <li>2) 分析开发活动及其开发方案对所选择的环境要素的影响</li> <li>3) 分析评价范围内其他活动对选择的环境要素的影响</li> <li>4) 定性或定量描述评价范围内所有识别活动对所选择的环境要素的累积影响的大小和范围，以及开采活动及其替代方案对此累积影响的贡献</li> <li>5) 分析受影响的环境要素对其他环境要素的影响</li> </ol> |
| 环境影响减缓措施       | <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 选择累积影响较小的替代方案</li> <li>2) 修改或增加开发方案，以避免、减少或缓和重大的累积影响</li> <li>3) 推荐矿集区层次和区域层次的累积影响减缓或补偿措施</li> </ol>   |
| 闭坑后的环境影响程度     | <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 分析采取一定的减缓（补偿）措施后，闭坑后累积影响的大小</li> <li>2) 根据环境承载力、土地利用目标和区域可持续性目标，建立适当的评价指标，评价闭坑后环境影响的重要程度</li> </ol>  |
| 闭坑后的环境监测与预警    | <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 推荐矿集区的累积影响监测措施</li> <li>2) 推荐矿集区的累积影响适应性管理措施</li> <li>3) 以上监测和管理措施应与累积影响的自然地理或生态系统边界相协调</li> </ol>   |

（据毛文峰等，2002，修改）

缓变型地球化学灾害被定义为通过长期积累而存在于土壤或沉积物中的包括重金属和有机污染物在内的环境污染物因环境物理化学条件例如温度、pH值、湿度、有机质含量等的改变减小了环境容量某种或某些形态的污染物大量地被重新活化和释放出来，并进一步造成污染物的可释放总量（total releasable content of the pollutant，简称 TPCR）超过环境容量从而造成严重生态和环境损害的灾害（Chen Ming et al. , 2004）。

典型缓变型地球化学灾害的演化过程是具有多重套合结构特性的非线性过程，可以划分为3个演化阶段，每个阶段之间各内蕴一个具有特定数学特征的临界点。图1.4中，X坐标表示环境系统的污染物可释放总量——TRCP（C），Y坐标表示环境系统中的活动性污染物总浓度（Total concentration of active specie）——TCAS（Q）（陈明等，2005），两条虚线分别表示一阶和二阶导数的图形。随着TRCP的增长，TCAS的增长趋势发生变化，当TRCP的增量为 $\Delta C$ 时，TCAS增长了 $\Delta Q_1$ ，随着污染物浓度的累积，同样的 $\Delta C$ 的增长，TCAS增长了 $\Delta Q_2$ ， $\Delta Q_2 \gg \Delta Q_1$ ，即TCAS与TRCP的关系是非线性的，可以用多项式表示如下， $Q = a_0 + a_1 C_1 + a_2 C_2 + a_3 C_3 + \dots$ 在一个演化周期内，该多项式的最高次数一般为3式中一阶、二阶导数为零处分别代表缓变型地球化学灾害爆发的临界点、爆发点。具有特定数学特征的临界点包括：爆发临界点， $Q' = Q'' = 0$ 时，曲线左侧向下凹右侧向上凸；爆发点， $Q'$

$= \max$ 、 $Q'' = 0$  时，曲线向上凸；积累临界点， $Q'' = \min$  时，曲线左侧向上凸右侧向下凹（陈明等，2005；袁峰等，2008；陶春军等，2009）。

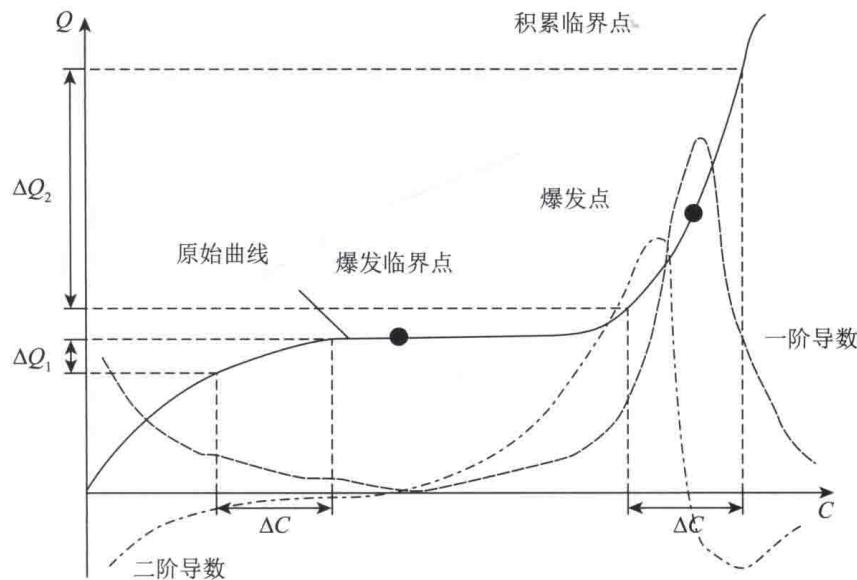


图 1.4 缓变型地球化学灾害数学模型

（据陈明等，2005）

### 1.2.3 土壤重金属健康风险

土壤是人类赖以生存的物质基础，是不可再生的自然资源，但也是众多污染物残留的环境介质之一。工业污染、平常生活垃圾的不合理处置与金属矿山开采等，都会带来土壤重金属污染。土壤环境污染日益严重，因其潜伏性、长期性和后果的严重性越来越受到重视。人体长期暴露于重金属污染物（如 Pb, Cd, Hg, As 等）会引起神经系统、肝脏、肾脏等损害（李志博等，2006），所以土壤环境污染所带来的健康效应需要进行评估。而对于矿区及其邻区范围内土壤的健康效应，由于矿产资源开发的周期长，矿区面积大，堆放的尾矿量也大，这就使得土壤污染与其他类型的土壤污染相比更加隐蔽，而且污染强度更大、污染面积更广（王显炜等，2009）。

早在 1986 年联合国环境规划署（UNEP）、世界卫生组织（WHO）、国际原子能机构（IAEA）就联合呼吁各国开展环境风险评估与管理活动。美国环保局于 1980 ~ 1988 年先后颁布了《环境响应、补偿与义务综合法案》（常称为超级基金）、《超级基金修正与授权法案》和《国家石油与有毒有害物质污染应急计划》作为响应污染物排放和突发污染事件的法律性文件，并制定了一系列诸如《健康风险评价手册》《场地治理调查和可行性分析指南》《超级基金暴露评价手册》《土壤污染筛选导则》等风险评价导则，形成了包括法律法规、导则指南和技术文件在内的一整套完善的污染场地健康风险评价体系（陈鸿汉等，2006）。欧盟也制定了健康和生态风险综合评价技术指南，建议和指导欧盟成员国采用新的综合评价体系开展环境风险评价。我国健康风险评价研究始于 20 世纪 90 年代，国内学者借鉴国外方法从室内装修、地下水、土壤、蔬菜及鱼肉等易对人体健康产生危害的环境问题进行了健康风险评价，国家环保总局制定了《工业企业土壤环境质量风险评价基准》，一些学者对健康风险评价中我国居民的暴露参数进行了探讨（林晓峰等，2011）。已有研究表明重金属矿集区的环境和生物样品重金属含量显著高于其他地区（李静等，2008；程金平等，2005），针对矿区及其相邻区域内的土壤、农作物、地下水等中的重金属元素含量、形态及其健康风险评价等，我国学者做了大量的工作，也取得了许多的成果。我国大陆环境污染的健康风险评价起步比较晚，通过众多科研工作者的努力，虽然取得了很大的进步，但是，许多环境污染健康风险评估研究主要是介绍或直接应用国外的相关理论和方法，难以科学评价环境污染的健康风险，从而限制了健康风险评估在环境管理中的应用和发展（于云江等，2011）。

健康风险评价（Health Risk Assessment, HRA）以风险度作为评价指标，定量评价人体暴露于环境污染物之中对人体健康产生的危害，是从污染物来源－接触途径－受体风险层次上构建的评价体系。该方法广泛应用于由空气、水和土壤等环境介质污染所造成的人体健康风险的评价。通过环境健康风险评价，可以直接得出环境质量的综合结论（以对人体健康危害的年风险来表示），确定污染物的主次及治理的优先权，从而为环境风险管理提供科学依据和主要决策对象（杨刚等，2010）。

## 1.2.4 硫化物矿床（山）重金属污染

### （1）矿石环境效应

不同的矿床有着不同的地球化学特征，因此，有着不同的环境效应。对斑岩型铜矿床，与之相关的元素高达 29 种（As, Ag, Au, B, Cd, Co, Cu, Cs, Fe, Hg, K, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Tl, U, V, W, Zn）。这些元素通常局部富集在斑岩型铜矿床之中和环绕在矿床周围。尽管人们认为这 29 种元素任何一种充分富集后散布在矿床周围区域时可能产生潜在的环境问题，但这些富集中多数或许并不重要。事实上这些元素中只有 10 种（As, Cd, Cu, Fe, Mo, Pb, S, Sb, Te, Zn）可能以高浓度出现，具有相关的环境影响。斑岩铜矿床附近容岩矿石的化学和物理性质影响相关化学分散作用的程度。化学性质活泼的容岩矿石如石灰岩和白云岩于含铜、锌等元素的酸性溶液起反应，这些元素通常在与风化斑岩铜矿床相关的低 pH 值环境下是活泼的。绝大多数其他类型主岩的岩性在低 pH 值相对不活泼，对溶液携带的元素不会产生太大的影响（Edward, 1999）。在矽卡岩铁矿床中，磁铁矿是主要的矿石矿物。矿石中含硫化物的矿石品位较低，具有低的酸性生成能力。磁铁矿在表生环境中稳定存在，具有抗机械侵蚀能力而作为重矿物存在于水系沉积物中。一些金属，如 Hg, Se, Cd, As，如果以生物可利用的形式存在时，将对环境造成严重威胁，一般矽卡岩磁铁矿矿床并不含有这些元素（Edward, 1999）。

### （2）矿区水体的环境特征

矿业活动产生的废水主要包括矿坑水、选矿、冶炼废水及尾矿池水等。其中煤矿、各种金属非金属矿业的废水以酸性为主，并多含大量重金属及有毒、有害元素（如铜、铅、锌、砷、镉、六价铬、汞、氰化物）及各种悬浮物；石油、石化工业的废水中尚含挥发性酚、石油类、苯类、多环芳烃等物质。各类矿业废水中以酸性矿山排水的影响最大，许多学者对矿山酸性排水的形成及污染机理都进行了广泛深入的研究（刘圣伟等，2004；汤中立等，2005；倪师军等，2008；严群等，2010；杨树亮，2013）。

酸性矿山废水（AMD）产于尾矿堆、废石堆或暴露的硫化物矿石氧化形成的水体。其酸性并非直接问题，但其溶解的成分可导致有害的影响。酸性矿山排水不但溶解大量可溶性的 Fe, Mn, Ca, Mg, Al,  $\text{SO}_4^{2-}$ ，而且溶解重金属 Pb, Cu, Zn, Ni, Co, As 和 Cd。矿床开采过程中排放的酸性矿山废水（AMD）对水环境的危害，既表现在对地下水和地表水的金属污染，又表现在对水体的破坏，导致饮用水水质的降低。这类污染在金属矿山普遍存在，造成的危害往往不限于采矿区的范围，并直接影响到农作物生长，降低土壤的有效利用。安徽省每年矿山开采排放污水量达  $28.03 \times 10^8 \text{ t}$ ，年排放废渣  $1800 \times 10^4 \text{ m}^3$ （肖清华，2003）。废水废渣不仅污染环境，而且严重影响地下水水质，引起地下水重金属污染，造成动植物体内的重金属含量超标，进而损害人体健康。

周建民等（2005）对广东大宝山矿区矿山废水排放的河流进行了调查研究发现，水体的环境污染是以 Cu, Zn, Cd 和 Pb 则为主的多金属复合污染，综合污染指数（PI）为 2.23 ~ 18.11，重金属 Cu, Zn, Cd 和 Pb 的溶解态质量浓度分别达 13.82, 50.83, 0.103 和 2.91 mg/L；Cu, Zn, Cd 和 Pb 的溶解态、悬浮态及总量沿河流断面呈相似的空间分布规律，而 As 则略有不同，但都是沿水流方向逐渐降低的；由于受低 pH 值的影响，水体中 As 主要以细微颗粒物悬浮态为迁移载体，而 Cu, Zn, Cd 和 Pb 则以水溶态为主要迁移方式；沉积物中 5 种重金属元素都以残渣态为主要存在形态，Cd 和 Pb 的可交换态及 Cu 和 Zn 的有机态含量很高，说明这 4 种元素对环境都有一定的潜在威胁性。

许乃政等（2003）以福建大田地区矿产为例研究硫多金属矿床开采对水环境的影响，结果表明

矿区采选矿废水 pH 值、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度远远超过水环境标准，选矿废水和接纳采选矿废水的河流水体中 Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd 的含量大部分超过地面 5 类水标准，少部分超过 4 类水标准，矿区采选矿业废水是地表水金属污染的重要源头。还提出用石灰石碱性中和酸性废水等。研究者针对矿山废水对河流影响，导致河流中重金属含量超标等问题做了很多的研究工作（肖唐付等，2000），得出河流沉积物中的重金属对环境存在潜在的危险，容易作为二次污染源（吴攀等，2002）。

但是尾砂库中的碱性物质和矿区碳酸岩的含量对矿山废水中重金属的迁移和转化有很大的影响。如张国平等（2004）对贵州万山汞矿区尾渣堆（主要为炉渣组成）、地表水及河流沉淀物的汞迁移进行了研究发现，尾渣堆中的汞及碱性物质是对周围环境的主要威胁，在尾渣堆下游汞含量很快降低，约 300m 范围内水中的溶解汞从  $300 \sim 1900 \text{ ng/L}$  降至  $72 \text{ ng/L}$ ，而且水的碱性也被中和。但是，由于尾渣堆中的汞及碱性物质含量高，尾渣堆的长时间风化及水流的溶解会将大量汞搬运到周围的土壤及水体并对生物产生不利影响。而碳酸岩地区，重金属迁移会受到抑制（张国平等，2002）。

### （3）矿区土壤的环境特征

矿山开采包括露天开采和地下开采两种方式：露天开采以剥离挖损土地为主，破坏了表层的土壤和植被，显著改变了地表的景观；地下开采将矿物从地下采出后，其上覆岩层失去支撑，岩体内部应力平衡受到破坏，从而导致采空区上覆岩层发生位移、变形直至破坏（彭建等，2005）。

露天矿采掘直接破坏大量土地，而采矿排出的废石、废渣也侵占着大量的土地。粗略统计，中国固体采矿、选矿每年产生的尾矿和排弃物超过  $5 \times 10^8 \text{ t}$ ，数量巨大的尾矿或采剥排弃物很难找到新用途，只好长期堆放，各类固体废弃物累计存放约  $70 \times 10^4 \text{ t}$ ，直接占用和破坏土地  $(1.7 \sim 2.3) \times 10^4 \text{ km}^2$ ，并以每年  $200 \sim 300 \text{ km}^2$  的速度增加，引起了植被破坏、土壤污染、水土流失加剧和土地退化等一系列环境问题（汤中立等，2005）。此外，由于矿山企业开采造成的酸性废水、选厂尾矿废水、洗煤厂废水、废石堆的淋滤溶浸土壤和烟尘的排放等原因，使矿区及周围农田土壤受到了严重污染（原振雷等，2005；魏远等，2012；李航彬等，2011）。

采（选）矿及其冶炼是向土壤环境中释放重金属污染物的主要途径。研究表明，硫化物矿物在表层（5~10 cm）氧化淋滤并释放大量重金属，垂直向下迁移至深部（富集层，110~115 cm）形成次生矿物（针铁矿、黄钾铁矾、水绿矾、四水白铁矾等）造成重金属大量富集，污染下伏土壤。矿区典型污染土壤主要包括尾矿库内的尾矿砂、受采矿选矿废水污染或浇灌的农田和蔬菜地土壤及采矿点和厂区的土壤等（谭绿贵等，2005；薛喜成等，2013；袁峰等，2012；孙锐等，2011）。

土壤污染中最主要的是重金属含量过量，影响矿区周围正常的生产和生活。如李永华等（2005）对湘西多金属矿区汞铅污染土壤进行研究发现，湘西矿区是汞、铅严重污染的区域，与中国土壤元素背景值相比，汞矿区土壤中汞、铅含量分别增加 1315 倍和 3.1 倍，铅锌矿区土壤中汞、铅含量分别增加 14.8 倍和 16.1 倍，同时风险评价的结果也表明，证实湘西矿区是汞、铅等重金属的复合污染区，汞矿区汞污染以极重污染为主，铅污染以中度和轻污染为主；铅锌矿区铅污染以中度和中重污染为主，汞污染以中重污染为主。

周建民等（2004）对广东大宝山矿区周围的土壤做了详细的研究发现，该矿区周围土壤污染是以 Cu, Zn, As, Cd 和 Pb 为主的多金属复合污染，综合污染指数为  $0.89 \sim 32.34$ 。污灌稻田土中重金属 Cu, Zn, As 和 Cd 的平均浓度分别达  $560.91, 1135.08, 218.07$  和  $2.453 \text{ mg/kg}$ ，远远超出了土壤环境二级标准值，最大超标倍数分别为  $20.09, 10.37, 18.36$  和  $10.23$ 。宋书巧等（2005）对广西境内刁江流域受大厂矿田影响的沿岸土壤研究发现，刁江沿岸存在明显的 As, Pb, Zn, Cd 复合污染带。由此可见，矿区的开采对周围河流影响很大，污染河流水质，破坏沿岸土壤质量。

### （4）矿区大气环境特征

据中国 1985 年调查，矿业开发排放的废气最高达  $5414 \times 10^4 \text{ m}^3$ ，仅煤炭行业排放量每年达  $3954 \times 10^4 \text{ m}^3$ ，而云贵州 3 省土法炼硫磺，年排放二氧化硫和硫化氢达  $26 \times 10^4 \text{ t}$ ，堆积含硫废渣超过  $2000 \times 10^4 \text{ t}$ ，整个炼磺区空气中二氧化硫浓度超过国家标准 5~50 倍，形成的酸雨 pH 值为 3~4，造成大片耕地寸草不生，几十年难以恢复（邹知华，1994；杨刚等，2011）。