

某尾矿库地下水中砷(As)向地表土壤迁移的调查研究

王春波, 成国坤*

贵州省检测技术研究应用中心, 贵州 贵阳
Email: *1284535276@qq.com

收稿日期: 2021年5月9日; 录用日期: 2021年6月11日; 发布日期: 2021年6月18日

摘要

为调查某尾矿库废水地下渗漏对其周边环境造成的影响, 特别是特征污染物砷(As)进入地下水后迁移至地表土壤的污染特征, 根据特征污染物同源一致性和迁移转化路径的技术方法, 分别采集了废水、地下水和相关土壤样本, 定量分析了其砷(As)的含量的空间分布。结果表明, 由于尾矿库废水地下渗漏造成其地下水环境砷(As)损害, 经过土壤裂隙、毛细和吸附等作用, 逐渐迁移至地表土壤, 从而提高了地表土壤中砷(As)的污染风险, 且污染程度由近至远逐渐降低。

关键词

地下水, 砷(As), 土壤, 迁移路径

Investigation of Arsenic (As) Migration from Groundwater to Surface Soil in a Tailings Pond

Chunbo Wang, Guokun Cheng*

Guizhou Testing Technology Research and Application Center, Guiyang Guizhou
Email: *1284535276@qq.com

Received: May 9th, 2021; accepted: Jun. 11th, 2021; published: Jun. 18th, 2021

Abstract

The paper is proposed to investigate the impact of underground leakage of wastewater from a tailing pond on its surrounding environment, especially the pollution characteristics of arsenic

*通讯作者。

(As) migrating to the surface soil after entering the groundwater. According to the homologous consistency of characteristic pollutants and the technical method of migration and transformation path, the samples of wastewater, groundwater and related soil were collected respectively, and the spatial distribution of arsenic (As) content was quantitatively analyzed. The results show that the groundwater environment arsenic (As) damage is caused by the underground leakage of tailing wastewater, which gradually migrates to the surface soil through soil cracks, capillaries and adsorption, thus increasing the risk of arsenic (As) pollution in the surface soil, and the degree of pollution gradually decreases from near to far.

Keywords

Groundwater, Arsenic (As), Soil, Migration Path

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自改革开放以来, 由于许多工矿业的发展, 其产生的废水、废渣、废气对其周围环境造成不同程度的污染损害, 特别是近年来发生了许多工厂污水泄漏的事故[1] [2] [3]。为找到快速有效的防治应急措施和路径, 很多专家学者通过实验室模拟被污染区域的地形地貌, 了解相关的污染物在土壤 - 地下水之间迁移规律特征[4] [5] [6], 从而找到能阻断污染进一步扩散的方法。然而, 大多数研究都在关注污染物通过淋溶作用从土壤入渗到地下水, 从而影响地下水的质量[7] [8]。但对地下水中污染物迁移至地表土壤的研究, 很多时候会被忽略。根据张志红[9]等提出的地下水 - 土相互作用和污染物迁移的数值模型可知, 地下水中的污染物可以通过土壤裂隙、毛细和吸附等作用向上迁移从而会影响地表层土壤的质量。

砷(As)虽然不是重金属元素, 但其是亲 S 元素, 性质较活泼, 更有着类似于重金属的特点, 其毒性较高; 天然地下水和地表水中的砷(As)主要以无机砷酸的形态存在, 而一般土壤中主要是以氧化砷和砷酸盐存在[10]。随着工农业的快速发展, 砷(As)作为许多矿产原料的主要成分, 在发挥利用价值的同时, 产生的过量砷(As)废料也给环境、植物及人类带来了一些危害[11]。因此研究砷(As)在不同介质中的存在的状态和迁移的路径, 开展污染场地调查砷(As)含量、分布及迁移规律[12] [13] [14] [15], 对防止环境污染和居民健康有着重要的意义。

本研究以此次污染区中特征污染物砷(As)为例, 研究在没有受到地表径流下渗和降水淋溶的影响下, 由于尾矿库废水地下渗漏, 使其地下水环境受污染, 又由于地下水的向上渗透作用, 使砷(As)向上迁移至地表土壤, 使其含量超出该地区的环境背景值, 一定程度上提高了地表土壤特别是农用地土壤中砷(As)污染的风险。

2. 污染调查区概况

本次污染调查区为贵州某尾矿库, 用于堆存选矿厂磷矿选矿产生的尾矿, 排入该尾矿库的固体废渣主要含有 As、Cd、Pb 等污染元素, 尾矿库中回用水中主要污染物为氨氮、砷(As)、总磷、氟化物。该调查区域地势总体西高东低, 地形切割中等, 为中低山构造剥蚀岩溶地貌。尾矿区及其周围广泛分布碳酸盐岩类岩石, 多属可溶岩, 地表岩溶形态有岩溶洼地、岩溶漏斗等, 地下岩溶形态有岩溶裂隙、溶洞、溶孔等。尾矿库北侧副坝下游多为农用地水田和旱地。

经调查发现本次废水渗漏主要发生在尾矿库北侧副坝下游约 200 m 处有 2 个渗水点, 分别是位于北侧水沟的 1 号渗水点和位于村民洗衣池内的 2 号渗水点, 而受到本次废水渗漏影响的区域主要为尾矿库北侧副坝下游, 受影响的环境因素为地下水、地表水以及土壤。受污染区域范围见图 1。



Figure 1. The scope of impact of this wastewater leakage
图 1. 本次废水渗漏影响的范围

3. 技术方法

3.1. 污染调查确认

通过资料收集、现场踏勘、座谈走访、文献查阅等方式进行污染调查。制定相应的布点采样方案, 并开展样品检测, 根据评估区内样品用途情况, 分析和查明污染来源, 掌握尾矿库废水外渗导致环境污染行为的基本情况。

3.2. 因果关系分析

根据测试数据结果分析, 采用环境污染物同源性分析和迁移路径合理性分析等方法, 结合生态环境受损区域与尾矿库位置相对关系分析, 确定受损的地表土壤环境污染与尾矿库废水地下渗漏的因果关系。

3.3. 环境损害量化评估

本次采用的是对照区与评估区对比, 通过计算超基线倍数来评价本次尾矿库地下渗水的污染程度。

4. 样品采集、分析测试方法与数据处理评价

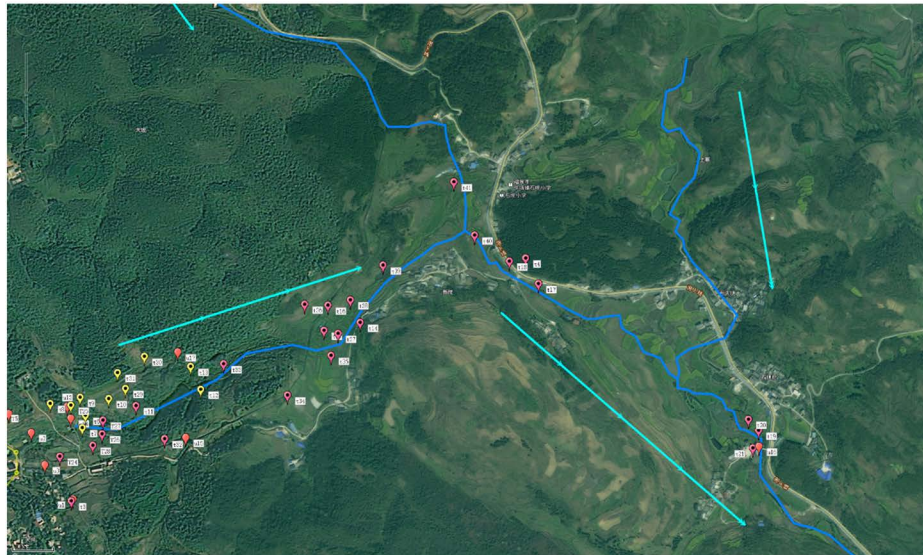
4.1. 样品采集

根据现场踏勘和调查后, 制定合理的采样方案:

水质样品采集按照《地表水和污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)、《污水综合排放标准》(GB8978-1996)、《水质采样技术指导》(HJ 494-2009)中相关规定执行; 地下水的样品采集按照《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2004), 及《水质采样技术指导》(HJ 494-2009)中相关规定执行。废水则按《水质采样技术指导》(HJ 494-2009)中相关规定执行。

土壤监测按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)、《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管

控标准(试行)》(GB 15618-2018)、《农田土壤环境质量监测技术规范》(NY/T 395-2012)中相关规定执行。
废水主要采集库区回用水及处理排放口(对照点)两个点(图 2):



(注: 尾矿区为上图左下方, 箭头为水的流向, 黄红地标为采样点位)

Figure 2. Distribution of sampling points

图 2. 采样点位分布图

地下水采样布点是根据水文地质所在污染区内设立的监测井采集的, 主要以浅层地下水为主, 共设置 17 个地下监测井, 井深在 10~60 m。

土壤采样布点是根据地下渗水污染状况, 在设定的疑似污染区内采用网格布点和随机布点相结合的方法, 共设置 41 个点位, 其中包含了根据污染迁移走向布设的 11 个对照点; 另外, 取 3 个具有代表性的原状土样, 分析土壤的理化性质, 采样土壤深度 1~20 m。

4.2. 分析测试方法

采集的水样加硝酸溶液, 使其 $\text{pH} < 2.0$, 并在 14 d 内分析, As 及其他重金属采用电感耦合等离子体质谱法(HJ700-2014)进行总量测定, 检出限 $0.12 \mu\text{g/L}$ 。

将采集的土壤试样进行自然风干后弄碎, 去除动植物残体和石块, 充分混匀, 先过 10 目的尼龙筛, 取样密封保存, 然后再将剩余的样品进一步研碎, 过 100 目尼龙筛, 密封保存, 待测。其中土壤砷(As)采用《土壤质量总汞、总砷、总铅的测定》(GB/T22105.2-2008)全量分析方法。

4.3. 评价方法及数据处理

4.3.1. 评价标准

废水参照《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)表 1、表 4 一切(其他)排污单位一级标准限值进行判断; 地下水参照《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)表 1、表 2 中 III 类限制进行判断; 土壤全量参照《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)表 1 限值进行判断。

4.3.2. 数据处理

根据《生态环境损害鉴定评估技术指南环境要素第 1 部分: 土壤与地下水》(GB/T39792.1-2020)超基线倍数计算方法如下:

土壤与地下水超基线计算方法

$$K_i = \left| \frac{T_i - B_i}{B_i} \right|$$

式中: K_i ——某点位土壤和地下水中特征污染物或相关理化指标的超基线倍数;

T_i ——某点位土壤和地下水中特征污染物的浓度或相关理化指标;

B_i ——土壤、地下水中特征污染物浓度或相关理化指标的基线水平。

5. 结果分析

5.1. 土壤中砷(As)的分布情况及特征

由下表 1 可知, 对照点环保处理站进口(J1)中的砷的排放是合格的, 而尾矿库区回用水即地下渗漏废水中的砷(As)浓度已经远远超出了污水综合排放标准的限值, 故可以判定砷(As)是本次调查评估区的特征污染物之一。

Table 1. List of wastewater monitoring

表 1. 废水监测一览表(单位: mg/L)

类别	编号	监测点位	As 检测结果	标准限值	判定
废水	J1	环保处理站出口(对照点)	0.0275	0.5	达标
	J2	库区回用水	4.19		超标

根据下表 2 可确定本次渗漏的点位是 1 号渗水点(U13)和位于村民洗衣池内的 2 号渗水点(U14), 以及 ZKJ-2 水文地质调查新建集渗井 2# (U2)、ZKJ-4 水文地质调查新建集渗井 4# (U4)、ZK-3 地下监测井(U7)也有不达标的情况。

Table 2. List of groundwater monitoring

表 2. 地下水监测一览表(单位: mg/L)

类别	编号	监测点位	As 检测结果	标准限值	判定
地下水	U1	ZKJ-1 水文地质调查新建集渗井 1#	0.00546	0.01	达标
	U2	ZKJ-2 水文地质调查新建集渗井 2#	0.0150		超标
	U3	ZKJ-3 水文地质调查新建集渗井 3#	0.00433		达标
	U4	ZKJ-4 水文地质调查新建集渗井 4#	0.0223		超标
	U5	ZK-1 地下监测井	0.00420		达标
	U6	ZK-2 地下监测井	0.00684		达标
	U7	ZK-3 地下监测井	0.0208		超标
	U8	ZK-4 地下监测井	0.00174		达标
	U9	ZK-5 地下监测井	0.00012L		达标
	U10	ZK-6 地下监测井	0.00026		达标
	U11	冷水河, 小翁光上游 300 m 水井	0.00016		达标
	U12	ZK-4 地下监测井上方 150 m 处地下水	0.00035		达标
	U13	1#渗水井	0.0335		超标

Continued

地下水	U14	洗衣池, 2#渗水井	0.0315	超标
	U15	鱼塘上方水井(公路下 20 m)	0.00027	达标
	U16	泵站边沟 1500 m 处水井	0.0015	达标
	U17	地下水露出点回水正下方	0.00294	达标

由下表 3 结果可知以上检测结果中砷(As)的含量都未超出土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准的限值, 说明本次废水地下渗漏对矿区周围的农用地没有造成功能性损害, 但是提高了距离污染源较近的地块的土壤砷(As)损害的风险。

Table 3. List of soil monitoring

表 3. 土壤监测一览表(单位: mg/kg)

类别	编号	监测点位	监测区域	As 检测结果
土壤	T1	ZK-4 地下监测井旁土壤对照点	旱地, 对照区	25.8
	T2	下龙渣河旁 ZK-5 地下监测井下方土壤对照点	旱地, 对照区	13.4
	T3	ZKJ-1 水文地质调查新建集渗井 1#旁对照点	旱地, 对照区	10.4
	T4	泵站边沟下游 1000 m 旁山上树林土壤对照点	旱地, 对照区	21.7
	T5	ZKJ-4 水文地质调查新建集渗井 4#旁玉米地	水田, 评估区	49.9
	T6	洗衣池, 2#渗水点旁东 150 米	旱地, 评估区	37.2
	T7	洗衣池, 2#渗水点旁东南方 150 米	旱地, 评估区	39.0
	T8	1#渗水井旁西 150 米	旱地, 评估区	27.6
	T9	1#渗水井旁东北方 150 米	旱地, 评估区	22.7
	T10	鱼塘上游拦截回水设施旁西 150 米	旱地, 评估区	34.3
	T11	鱼塘上游拦截回水设施旁东南方 150 米	旱地, 评估区	24.4
	T12	鱼塘旁东南方 150 米	旱地, 评估区	35.3
	T13	鱼塘旁北 250 米	旱地, 评估区	31.6
	T14	泵站边沟旁东北方 200 米	旱地, 评估区	20.5
	T15	泵站边沟旁西 250 米	水田, 评估区	22.5
	T16	泵站边沟旁西北方 500 米	水田, 评估区	10.4
	T17	泵站边沟下游 1000 m 旁东南方 250 米	水田, 对照区	21.4
	T18	泵站边沟下游 1000 m 旁西北方 200 米	水田, 对照区	24.0
	T19	泵站边沟下游 1500 m 旁	旱地, 对照区	18.7
	T20	泵站边沟下游 1500 m 旁西北方 200 米	旱地, 对照区	18.1
	T21	泵站边沟下游 1500 m 旁西南方 200 米	旱地, 对照区	14.7
	T22	泵站边沟下游 2500 m, 西门河旁西北方 150 米	旱地, 对照区	21.2
	T23	泵站边沟下游 2500 m, 西门河旁东北方 200 米	旱地, 对照区	20.7
	T24	水田 1	评估区	21.4
	T25	旱地 1	评估区	32.6
	T26	旱地 2-1	评估区	24.1

Continued

	T27	旱地 2-2	评估区	21.1
	T28	旱地 2-3	评估区	21.1
	T29	旱地 3-1	评估区	30.9
	T30	旱地 3-2	评估区	31.3
	T31	水田 2	评估区	32.1
	T32	旱地 5	评估区	22.1
	T33	旱地 4	评估区	20.1
土壤	T34	水田 4	评估区	16.9
	T35	水田 3	评估区	9.93
	T36	旱地 6	评估区	18.9
	T37	水田 5	评估区	8.99
	T38	水田 5-1	评估区	16.7
	T39	水田 5-2	评估区	17.7
	T40	水田 6-1	评估区	22.4
	T41	水田 6-2	评估区	17.3

由下表 4 评估区超基线倍数 K_i 结果可知, 其超基线倍数范围在 0.02~1.08, 超基线率为 43%, 说明本次废水地下渗漏对矿区周围的土壤特别是农耕地没有造成很严重的损害影响。

Table 4. Analysis of assay results in soil

表 4. 土壤 As 检测结果分析(单位: mg/kg; K_i : 无量纲)

对照点											
编号	T1	T2	T3	T4	T17	T18	T19	T20	T21	T22	T23
结果	25.8	13.4	10.4	21.7	21.4	24.0	18.7	18.1	14.7	21.2	20.7
第 90 百分位数(基线值): 24											
评估区											
编号	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15
结果	49.9	37.2	39.0	27.6	22.7	34.3	24.4	35.3	31.6	20.5	22.5
K_i	1.08	0.55	0.63	0.15	-0.05	0.43	0.02	0.47	0.32	-0.15	-0.06
编号	T16	T24	T25	T26	T27	T28	T29	T30	T31	T32	T33
结果	10.4	21.4	32.6	24.1	21.1	21.1	30.9	31.3	32.1	22.1	22.1
K_i	-0.57	-0.11	0.36	0.00	-0.12	-0.12	0.29	0.30	0.34	-0.08	0.16
编号	T34	T35	T36	T37	T38	T39	T40	T41			
结果	16.9	9.93	18.9	8.99	16.7	17.7	22.4	17.3			
K_i	-0.30	-0.59	-0.21	-0.63	-0.30	-0.26	-0.07	-0.28			

如表 5, 从土壤检测结果中选择两个对照点和 3 个砷(As)含量较高的点根据 HJ557-2010 水浸实验, 发现其污染较严重的评估区的浸出水溶液砷(As)结果超出了污水排放限值, 说明从地下水中的砷(As)已经迁移至土壤的包气带, 进而会提高了地表土壤被污染的风险。

Table 5. Test results of soil leaching solution
表 5. 土壤浸出液检测结果(单位: mg/L)

类别	编号	监测点位	检测结果	标准限值	判定
土壤 (浸出液)	T1	ZK-4 地下监测井旁土壤对照点	0.00450	0.01	达标
	T2	下龙渣河旁 ZK-5 地下监测井下方土壤对照点	0.00105		达标
	T5	ZKJ-4 水文地质调查新建集渗井 4#旁玉米地	0.0236		超标
	T6	洗衣池, 2#渗水点旁东 150 米评估区	0.0118		超标
	T7	洗衣池, 2#渗水点旁东南方 150 米评估区	0.0277		超标

5.2. 调查评估区域土壤理化性质

在以上评估区中采取 3 个典型的原状土样分析得到, 土壤的 pH 值为 4.51~7.08, 即评估区为弱酸性土壤, 有机质含量 20 mg/kg~60 mg/kg, 说明该区的土壤有机质含量较高; 经测试分析可得该调查区主要以砂壤土为主, 土壤的渗透系数为 2.7×10^{-6} cm/s~ 2.0×10^{-3} cm/s 透水性等级微至中等水平。

5.3. 影响土壤中砷(As)含量分布的影响因素

5.3.1. 与污染源的距离

由表 3 土壤的监测点位与渗漏点的距离和表 4 中检测结果分析的超基线倍数计算结果可知, 砷(As)含量较高的点位是距离 1 号渗水点和位于村民洗衣池内的 2 号渗水点比较近的测试点 T5~T10, 说明地下水中砷(As)会自下而上迁移从而影响地表土壤的质量, 其迁移特征是, 距离污染源越近的地表土壤其砷(As)含量就越高, 即受损害风险越大; 反之随着距离越远砷(As)的值也越低, 污染风险也越小。

5.3.2. 土壤的毛细和吸附作用

一般重金属等污染因子进入地下水环境后会发生吸附、扩散、氧化还原反应、以及生物降解等一系列作用, 而其中引起地下水中溶质迁移滞留的最主要因素是吸附作用[16]。很多研究表明, 土壤对重金属元素有很强的吸附能力, 尤其是有机质含量丰富的土壤, 但是对阴离子的砷(As)吸附作用较弱, 因此在污染溶质因毛细作用上升的过程中, 砷(As)的迁移速率较大且迁移浓度较高, 从而也会更大程度的影响表层土壤中砷(As)的含量。

5.3.3. 受地质地貌的影响

本次调查区的主要地质构造为 F3-密集裂隙组成, 其地下岩溶形态有许多岩溶裂隙、溶洞、溶孔等, 且本次研究区的土壤主要为砂壤土为主, 其渗透系数较其他类型土壤稍高, 这也是造成砷(As)等污染因子容易扩散迁移的主要原因。

6. 结论

对该尾矿库周围地监测井及其周围表层土壤进行砷(As)污染物检测结果表明, 由于尾矿库废水的地下渗漏, 其特征污染物砷(As)进入地下水后会通过土壤裂隙、毛细和吸附等作用, 并受地质地貌以及土壤相关理化性质的影响, 逐渐上升迁移扩散至表层土壤, 并在距离污染源较近的区域出现了明显的砷(As)含量超背景值的现象, 这大大提升了地表土壤中砷(As)的损害风险。

基金项目

黔科院 J 字[2021] 40 号, 黔科院 J 字[2021] 41 号。

参考文献

- [1] 赵军平. 重金属泄漏污染事故地下水环境风险研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2013.
- [2] 周莹, 王林. 从一起重金属水污染事件论加强突发性水环境污染事故中的风险沟通[J]. 环境与健康杂志, 2012, 29(9): 846-847.
- [3] 宋礼波, 窦明, 姚保奎. 突发重金属水污染事故环境风险评价模型研究[J]. 人民黄河, 2012, 34(5): 69-72.
- [4] 沈前. 铅锌矿多重金属污染地下水的原位渗透反应墙修复技术研究 with 示范[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2015.
- [5] 王照宜. 污染场地铬、镍、铜、镉的垂向迁移及地下水可渗透反应墙修复技术[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [6] 冯煜, 林青春. 某金矿尾矿库泄漏事故后治理与分析[J]. 世界有色金属, 2017(24): 165-166.
- [7] 吕达, 魏勇, 刘桂建. 重金属在土壤-地下水交互系统中的迁移特征[J]. 吉林大学学报(理学版), 2019, 57(6): 1544-1548.
- [8] 张玮萍, 许超, 夏北成, 吴海宁, 廖育林, 汤海涛. 尾矿区污染土壤中重金属的形态分布及其生物有效性[J]. 湖南农业科学, 2010(1): 54-56.
- [9] 张志红, 赵成刚, 李涛. 污染物在土壤、地下水及粘土层中迁移转化规律研究[J]. 水土保持学报, 2005, 19(1): 176-180.
- [10] 卢光华. 冶金工业汞、砷重毒性污染土壤高效修复的应用基础研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- [11] 黄建华. 某地块土壤砷污染风险评估研究[J]. 广东化工, 2021, 48(1): 98-10.
- [12] 魏亮. 华北平原典型污灌区土壤砷及重金属迁移转化规律[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- [13] 严怡君, 谢先军, 肖紫怡, 李俊霞. 灌溉对非饱和带中砷迁移转化过程的影响[J]. 地质科技情报, 2018, 37(5): 206-214.
- [14] 刘燕, 陶田谷晟. 砷在水体和土壤中迁移转化规律的共性与个性[J]. 科技致富向导, 2013(11): 50.
- [15] 杨泽涛. 区域环境风险评估与分区管理研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [16] 曹恩伟, 王宾, 王敏, 沈宁宁, 张芹芹. 再生铅企业土壤-地下水中重金属污染迁移特征[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(5): 54-58.