

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0609

金姝兰, 黄益宗, 王斐, 等. 2016. 江西典型钨矿开采对周边环境稀土元素含量的影响[J]. 环境科学学报, 36(4): 1328-1335

Jin S L, Huang Y Z, Wang F, et al. 2016. Rare earth elements content in farmland soils, crops and river near a typical Tungsten Ore in Jiangxi Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(4): 1328-1335

江西典型钨矿开采对周边环境稀土元素含量的影响

金姝兰¹, 黄益宗^{2,*}, 王斐³, 徐峰³, 胡莹³, 王小玲⁴, 高柱⁴

1. 上饶师范学院历史地理与旅游学院, 上饶 334000

2. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191

3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

4. 江西省科学院生物资源研究所, 南昌 330096

收稿日期: 2015-06-23

修回日期: 2015-08-05

录用日期: 2015-08-09

摘要: 研究了江西省典型钨矿区开采和冶炼对周边农田土壤、水体和白菜中稀土元素含量的影响。结果表明: 钨矿区周边农田土壤中稀土元素含量范围在 256~459 mg·kg⁻¹ 之间, 平均值为 373 mg·kg⁻¹, 土壤中稀土含量均高于江西省和全国土壤稀土元素含量的背景值, 分别是它们的 1.77 倍和 1.99 倍。矿区河水中稀土元素浓度达 3086 μg·L⁻¹, 为对照区河水稀土元素浓度的 497 倍。矿区 15 个样地白菜稀土元素含量范围为 773~5992 μg·kg⁻¹, 平均值为 3007 μg·kg⁻¹, 为非矿区白菜稀土元素含量的 5.22 倍, 矿区白菜稀土元素含量远超过我国蔬菜卫生标准稀土元素含量的限值(0.70 mg·kg⁻¹), 说明钨矿开采冶炼已造成周边环境的污染, 并对矿区居民身体健康构成潜在威胁。

关键词: 稀土元素; 土壤; 水体; 农作物; 钨矿区

文章编号: 0253-2468(2016)04-1328-08

中图分类号: X53

文献标识码: A

Rare earth elements content in farmland soils, crops and river near a typical Tungsten Ore in Jiangxi Province

JIN Shulan¹, HUANG Yizong^{2,*}, WANG Fei³, XU Feng³, HU Ying³, WANG Xiaoling⁴, GAO Zhu⁴

1. School of History Geography and Tourism, Shangrao Normal University, Shangrao 334000

2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191

3. Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

4. Institute of Biological Resources, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096

Received 23 June 2015;

received in revised form 5 August 2015;

accepted 9 August 2015

Abstract: Rare earth elements content in farmland soils, crops and river near a typical tungsten ore in Jiangxi province and its ecological risk were studied. The results show that the contents of rare earth elements in the farmland soil from the mine area vary from 256 to 459 mg·kg⁻¹ and the average value is 373 mg·kg⁻¹. The rare earth elements content in the farmland soil is 1.77 times the background value of Jiangxi Province and 1.99 times the background value of China. The average content of rare earth elements in rivers near the tungsten ore is 3086 μg·L⁻¹, 497 times the content in rivers from the control area. The contents of rare earth elements in the Chinese cabbages from 15 sample plots vary from 773~5992 μg·kg⁻¹, and the average value is 3007 μg·kg⁻¹, 5.22 times the rare earth elements in Chinese cabbages from non-mining area. Rare earth elements content in Chinese cabbages from mining area are far more than China's hygienic standard limit value of the vegetables (0.70 mg·kg⁻¹). The results suggest that mining and smelting of tungsten ore has caused serious pollution of the surrounding environment, and poses a major threat to the health of residents in the mining area.

Keywords: rare earth elements; soil; body of water; crops; tungsten ore

基金项目: 国家自然科学基金(No.41561096); 江西省自然科学基金项目(No.20142BAB203026); 中科院院地合作项目; 江西省科学院省级重点实验室开放基金项目(No.2012-KLB-1, 2013-KLB-08)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41561096), the Natural Science Foundation of Jiangxi Province (No. 20142BAB203026), the Cooperation Project of Chinese Academy of Sciences and the Regional Institutes and the Open Fund of Provincial Key Laboratory of Jiangxi Provincial Academy of Sciences (No. 2012-KLB-1, 2013-KLB-08)

作者简介: 金姝兰(1966—), 女, 教授, E-mail: jsl809@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: hyz@rcees.ac.cn

Biography: JIN Shulan(1966—), female, professor, E-mail: jsl809@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: hyz@rcees.ac.cn

1 引言 (Introduction)

江西赣南地区在燕山运动中期发生钨的大规模成矿,成为世界上矿化强度最高、矿床密度大的钨矿汇集区,形成了岿美山、铁山垅、大吉山、盘古山、西华山、下垄、荡萍、漂塘等我国乃至世界著名的大中型钨矿 30 多个,因此江西赣南地区被称为“世界钨都”。钨矿开采产生的废石、废渣和废水严重影响了当地环境和居民的生产与生活。截止 2007 年底,由江西省、市级发证进行钨矿山开采的用地面积达 2729 hm^2 ,矿山废渣累计积存量 14214 万 t,水土污染达 223 hm^2 (赣州市矿产资源管理局, 2011)。江西赣南地区大余县自 1908 年开始采钨以来,至今已长达 100 余年,采矿和选矿废水年排放量达 2000 万 t,形成了大面积的尾砂库,其中西华山钨矿尾砂库面积 1.07 km^2 ,破坏土地面积 333 hm^2 (大余县矿产资源管理局, 2011)。

钨矿开采和冶炼排放的废石、废渣和废水中含有大量的 As、Zn、Cd、Cu、Pb、W 等重金属元素,极易对周边水体、土壤造成污染,严重影响农作物产量和品质,并通过食物链途径影响人体健康 (Ciszewski *et al.*, 2012; Dong *et al.*, 2012; Boularbah *et al.*, 2006; El Khalil *et al.*, 2008; 曹鑫康, 2013)。据报道,由于“三废”排放导致江西赣南地区大余县的农田重金属污染面积达 5488 hm^2 ,占该县耕地面积的 49.1%,稻谷减产量达 $591 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ (方红亚等, 2007; 冯秀娟等, 2011)。王斐等 (2015) 对江西省大余县某钨矿区周边的农田土壤进行调查分析,发现土壤 As、Pb、Zn、Cu 和 Ni 的含量范围分别为 15.3~54 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、156~347 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、47.7~277 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、19.1~210 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 12.0~35.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,一些土壤样点的 As、Pb、Zn 和 Cu 含量已超过国家土壤环境质量二级标准。据大余县农牧局调查发现,钨矿开采和冶炼区稻田土壤平均镉含量为 1.49 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,稻米镉含量为 1.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,菜地土壤平均镉含量为 1.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,蔬菜镉含量为 0.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,均已超过国家土壤和植物的镉最大允许标准值(赖宝春, 1995)。赣南钨矿大多与稀土矿伴生,尤其是钇(Y)、镧(La)、钕(Nd)、铈(Ce)等元素含量较丰富(肖剑等, 2009)。稀土并不是作物生长的营养元素,低剂量的稀土对作物生长具有促进作用,高剂量的稀土则会对作物产生毒害作用,并通过食物链途径进入人体,从而影响人体的健康(金

姝兰等, 2013; 金姝兰等, 2015; Xie *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 2002)。近年来,有关钨矿开采和冶炼对周边环境的影响研究报道较多,但是这些研究仅是探讨 As、Cd、Pb、Cu、Zn 等重金属污染的影响(Lin *et al.*, 2013),虽然有学者报道过金矿、铜矿开采对土壤-植物系统稀土元素含量的影响(苗莉等, 2008; 金姝兰等, 2015),但在钨矿开采和冶炼过程中产生的稀土元素污染情况及其生态效应还未见报道。本文以江西赣南大余县西华山钨矿为例,研究钨矿开采和冶炼对周边农田土壤、作物和水体稀土元素含量的影响及其生态风险情况,为钨矿开采和冶炼区稀土元素污染防治提供理论依据。

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 样品采集与分析

赣南西华山钨矿是江西四大钨矿之一,矿区中心位于 $25^{\circ}25'9'' \sim 25^{\circ}26'7''\text{E}$, $114^{\circ}18'13'' \sim 114^{\circ}19'30''\text{N}$,坐落于大余县城南安镇西北面 9 km 处,章江支流浮江流域及 230 省道旁。矿区面积 6.48 km^2 ,矿化面积 2.86 km^2 。研究区属中亚热带季风湿润气候区,年最高气温 38.4 $^{\circ}\text{C}$,最低气温 -7.2 $^{\circ}\text{C}$,平均气温 18.5 $^{\circ}\text{C}$,年降水量 1563 mm。土壤以红壤、黄壤为主。农作物以水稻、脐橙等为主。

根据西华山钨矿的地理环境特点,沿着 230 省道从北往南围绕西华山钨矿边缘布置采样点(图 1)。土壤样品采集耕层土壤(0~20 cm),共采集 34 个样品,其中矿区周边土壤 15 个,矿区周边脐橙种植区土壤 18 个,对照区土壤 1 个。样品采集同时记录编号、采集地点经纬度、土地利用方式及周边环境情况。将土壤样品中的砾石、碎根和生物残骸剔除,自然风干后取 20 g 置于研钵中磨碎,过 200 目筛,储存于聚乙烯塑封袋中备用。

在采集矿区周边土壤时也相应采集蔬菜或水稻样品。虽然各样地种植的蔬菜品种不同,但几乎都种植了白菜,为便于比较,每个样地均采集白菜样品。白菜样品的采集与制作方法为:随机采集各样地的白菜样品 5 株,用自来水冲洗其表面黏附的泥土后再用去离子水洗净,吸水纸吸干水分,放进 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱,烘干至恒重。采用不锈钢粉碎机对植物样品进行粉碎,储存于聚乙烯塑封袋中备用。采集浮江流经西华山附近河段的水样,用 0.45 μm 的滤膜过滤后装入 50 mL 的离心管中,采用 ICP-MS 测定其稀土元素的浓度。

土壤基本理化性质的测定参考鲁如坤(2000)编著的《土壤农业化学分析方法》.其中,土壤 pH 值的测定方法为电位法,水土比为 2.5:1,振荡摇匀,离心后用 pH 计测定;土壤有机质的测定采用低温外热重铬酸钾氧化-比色法;土壤阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵法,操作过程中用凯氏定氮仪代替蒸馏装置;土壤碳氮硫元素的全量利用元素分析仪进行测定;按照 BCR 提取法将土壤稀土形态分为酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态 4 种组分;土壤稀土元素总含量采用王水-高氯酸消解法,用消解炉控温程序(90 °C 预热 30 min,120 °C 消解 4 h,140 °C 消解 8 h)进行消解,消解液中的稀土含量用 ICP-OES 和 ICP-MS 进行测定,用国家物质标准中心提供的土壤样品(GBW07043)进行质量控制.

植物样品用微波消解方法,具体步骤:称取 0.2000 g 样品置于 50 mL 离心管中,每个样品 3 次重

复,加 5 mL HNO_3 浸泡过夜,放入微波加速反应系统中(MARS5, CEM Microwave Technology Ltd. USA)进行消解,具体消解程序:首先加热至 120 °C,保持 5 min,然后将温度升至 160 °C,保持 15 min.用国家物质标准中心提供的茶叶样品(GBW10016)进行质量控制,采用 ICP-MS 对消解液进行稀土元素浓度测定.

2.2 数据分析

采用 ArcGIS 10.0 软件绘制采样点和土壤稀土浓度分布图.测定数据利用 Origin 9.0、SPSS 19.0 和 Excel2007 进行统计分析,其中显著性差异分析采用单因素方差(ANOVA)法,LSD 进行检验($p < 0.05$);相关性用 Pearson 相关系数表示($p < 0.05$).采用富集系数(农作物中稀土元素含量与土壤酸提取态、可氧化态即有效态稀土的比值)来分析稀土元素在土壤-农作物中的转移能力.

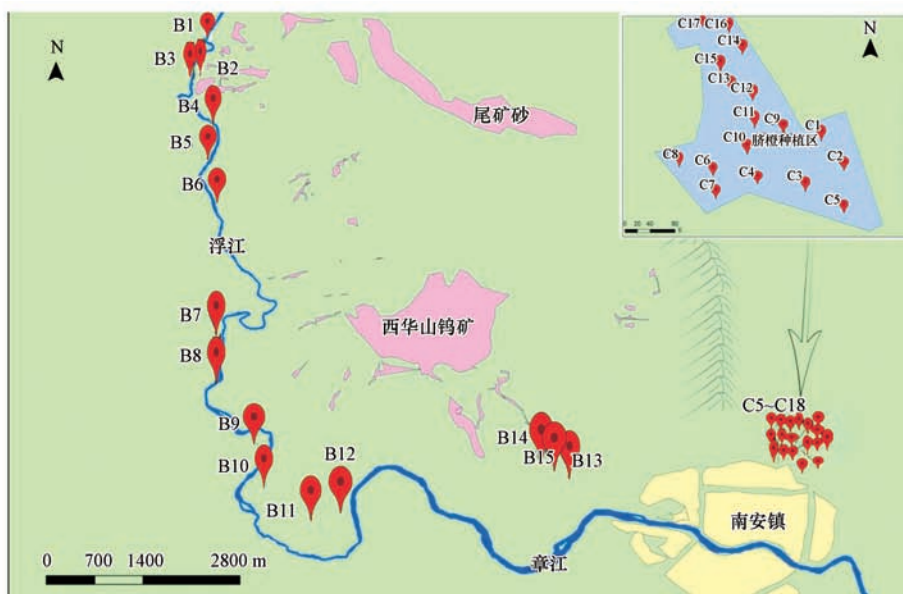


图1 采样点分布图及土壤总稀土元素含量(单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Fig.1 Total concentrations and location of REEs in soil samples

3 结果(Results)

3.1 土壤理化性质及稀土元素含量

研究区域土壤 pH 值的变化范围 5.01~6.07,平均值为 5.27,土壤样品均呈酸性.土壤中阳离子交换量(CEC)的变化范围是 9.3~7.63 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值 17.5 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$.土壤有机质(TOM)含量变化范围 9.80~22.9 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为 20.1 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.总氮(TN)在 0.50~2.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围之间,平均值 1.42 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;总碳(TC)在 5.55~22.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之

间,平均值 15.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,总硫(TS)在 0.43~0.80 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 0.59 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.表 1 为矿区 15 个土壤样点及脐橙种植区 15 种稀土元素及其总含量(ΣREE)情况.矿区 15 个土壤样品中 B14 样点的稀土元素含量最高,为 459 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;B1 稀土含量最低为 256 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.C1~C18 位于矿区东南面.C1~C17 是脐橙种植区,其稀土元素含量变化范围:80.8~169 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.C18 为荒地,土壤稀土元素含量 233 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

表 1 土壤中各稀土元素含量

Table 1 Concentrations of 15 kinds of rare earth elements in soils

类型	编号	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Te	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE
脐橙种植区	C1	5.69	2.63	41.9	2.67	69.7	2.37	0.41	1.92	0.23	1.35	0.24	0.52	0.07	0.66	0.09	131
	C2	5.45	3.15	61.1	6.81	84.1	2.47	0.42	1.97	0.23	1.31	0.23	0.48	0.07	0.64	0.09	169
	C3	3.66	ND	24.5	ND	59.5	1.64	0.28	1.30	0.15	0.91	0.17	0.32	0.05	0.49	0.07	93.0
	C4	3.10	ND	24.8	ND	48.3	1.35	0.22	1.16	0.12	0.86	0.14	0.28	0.03	0.41	0.05	80.8
	C5	3.63	6.55	43.9	4.10	52.8	2.06	0.34	1.72	0.19	1.11	0.18	0.34	0.03	0.40	0.05	117
	C6	4.77	4.08	63.3	7.05	65.3	2.34	0.36	1.92	0.18	1.08	0.18	0.30	0.05	0.54	0.07	152
	C7	3.50	1.24	33.1	ND	54.2	1.58	0.27	1.38	0.15	0.92	0.15	0.37	0.03	0.42	0.06	97.3
	C8	4.13	ND	54.3	ND	66.3	1.52	0.25	1.43	0.15	0.94	0.11	1.15	0.05	0.47	0.07	131
	C9	15.2	13.1	36.1	ND	77.9	5.29	0.90	3.88	0.50	2.91	0.55	1.61	0.23	1.74	0.29	160
	C10	36.8	33.9	42.7	5.67	75.2	12.9	2.09	8.81	1.16	6.57	1.26	3.50	0.57	3.81	0.56	235
	C11	6.89	9.82	60.2	ND	79.4	3.47	0.52	1.90	0.26	1.61	0.28	0.79	0.11	0.93	0.13	166
	C12	4.34	4.68	59.9	ND	72.8	2.87	0.41	1.74	0.18	1.09	0.19	0.49	0.05	0.51	0.07	149
	C13	3.39	ND	66.9	ND	64.5	1.53	0.23	1.73	0.12	0.82	0.15	0.36	0.03	0.46	0.07	140
	C14	3.92	4.85	78.4	0.94	66.0	1.66	0.34	1.85	0.18	1.02	0.15	0.40	0.03	0.55	0.09	160
	C15	3.84	ND	51.9	ND	53.6	1.29	0.21	1.25	0.12	0.72	0.13	0.36	0.03	0.33	0.08	114
	C16	3.12	ND	64.5	ND	59.2	0.97	0.17	1.26	0.08	0.55	0.11	0.29	0.03	0.26	0.05	131
	C17	2.59	0.19	46.4	ND	53.5	0.86	0.22	1.08	0.08	0.58	0.10	0.27	0.02	0.38	0.08	106
矿区农田	B1	25	26.6	55.4	4.38	90.0	8.58	1.15	6.49	26.6	4.91	0.93	2.59	0.37	2.57	0.39	256
	B2	37.7	25.8	83.7	11.2	120	11.4	1.74	8.21	25.8	5.44	0.98	2.62	0.35	2.40	0.33	338
	B3	40.4	30	91.7	12.6	111	12.2	1.91	8.96	30	6.08	1.11	2.79	0.40	2.65	0.37	353
	B4	39.9	28.7	101	14.6	113	12.2	1.92	8.97	1.15	5.95	1.05	2.59	0.39	2.56	0.36	335
	B5	36.7	25.6	90.6	12.4	120	10.8	1.67	7.98	1.01	5.25	0.94	2.36	0.34	2.27	0.32	319
	B6	36.2	28.7	89.7	11.7	115	11.0	1.63	8.21	1.08	5.62	1.01	2.50	0.38	2.55	0.36	316
	B7	40.4	33.6	99.2	14.6	116	13.1	1.21	9.18	1.21	6.38	1.15	2.82	0.47	3.48	0.49	344
	B8	53.6	37.4	136	23.8	160	16.4	1.28	11.1	1.40	7.10	1.29	3.31	0.53	3.90	0.58	459
	B9	43.1	35.4	112	17.2	121	12.9	1.82	9.38	1.25	6.72	1.26	2.84	0.5	3.31	0.48	370
	B10	46.8	46.4	113	16.8	129	13.2	1.82	10.5	1.46	8.14	1.54	3.75	0.62	4.16	0.59	399
	B11	40.2	25.8	150	22.9	141	11.8	1.82	8.24	0.98	5.25	0.94	2.44	0.35	2.41	0.34	416
	B12	42.6	33	132	20.3	127	11.6	1.70	8.69	1.14	6.07	1.12	2.69	0.44	3.01	0.43	393
	B13	52.6	46.3	116	20.3	143	14.0	2.17	11.0	1.51	8.32	1.56	3.65	0.58	3.85	0.54	427
	B14	58.1	47.5	129	23.5	145	16.0	2.52	12.4	1.66	8.82	1.63	3.68	0.60	3.79	0.52	459
	B15	42.7	48.4	42.4	107	0.45	16.8	13.6	2.15	10.7	1.41	7.73	1.41	3.23	0.52	3.32	301

注: * 数据为平均值($n=3$);ND 表示未检测出来。

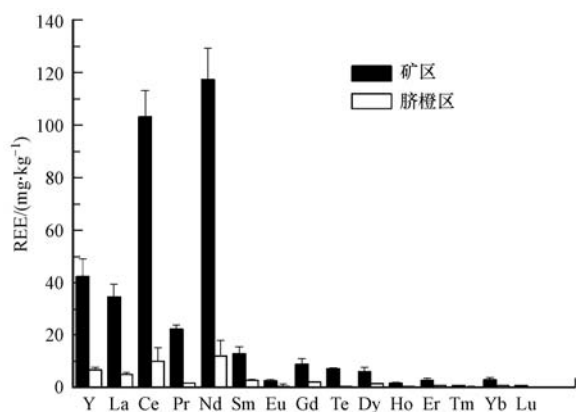


图 2 矿区周边农田和脐橙种植区土壤中稀土元素的平均含量
Fig.2 Average concentrations of 15 kinds of rare earth elements in soils of farmland and navel orange planting area near the tungsten ore

矿区周边农田、脐橙种植区土壤中 La、Y、Ce、Nd、镨(Pr)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Te)、镝(Dy)、铟(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)等 15 种稀土元素含量见表 1。矿区周边农田、脐橙种植区土壤样品的 15 种稀土元素平均含量见图 2。土壤样品中稀土元素 Nd 含量最高,其次是 Ce,再次是 Y、La;矿区农田土壤中 15 种稀土元素含量均高于脐橙种植区。从图 3 可知,矿区农田土壤稀土元素总含量>脐橙种植区;脐橙种植区为 $136 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,矿区农田土壤为 $373 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。矿区农田土壤稀土元素总含量分别是江西省土壤稀土元素含量背景值($211 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和全国背景值($188 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (魏复盛等, 1991)的 1.77 倍和 1.99 倍。

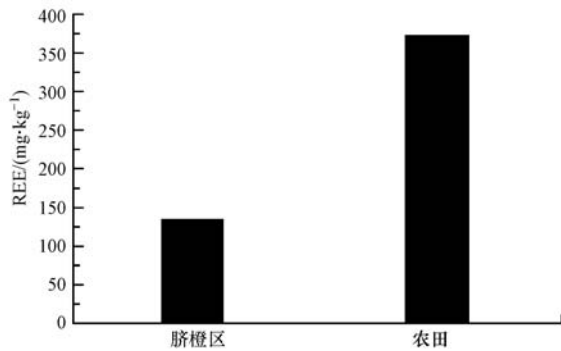


图3 矿区周边土壤平均总稀土元素含量

Fig.3 Average total content of rare earth elements in soils near the tungsten ore

3.2 农作物(白菜)和河水中稀土元素的含量

表2为矿区、非矿区白菜中15种稀土元素含量。1[#]、2[#]、3[#]……15[#]白菜样品分别对应B1、B2、B3……B15样地或其附近的菜地。从表2可知,矿区白菜Y的平均含量最高,为1170 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次为Ce,538 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,La和Nd的平均含量分别为328 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和285 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.Tm和Lu的平均含量最小,仅分别为13.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和6.99 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.矿区白菜样品除1[#]样外其余14个菜样均高于我国2005年颁布的食品中污染物限量标准(GB2762—2005)中规定

的蔬菜稀土元素含量限量($\leq 0.70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),平均值是其3.86倍。矿区白菜稀土元素含量与土壤中稀土元素含量呈正相关关系,相关系数为0.849,说明土壤中稀土元素总量是影响白菜稀土元素含量的重要因素。矿区和非矿区白菜中15种稀土元素平均含量见图4。从图中看出矿区白菜15种稀土元素中除元素镱外均显著高于非矿区;非矿区白菜轻重稀土比值: $\text{LREE}/\text{HREE} = \sum \text{La}-\text{Eu} / \sum \text{Gd}-\text{Lu} + \text{Y} = 2.08$,矿区为0.78。矿区白菜总稀土含量变化范围为:773~5992 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为3007 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;非矿区白菜总稀土元素含量为576 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,矿区白菜总稀土含量为非矿区白菜的5.22倍(表4)。

矿区和非矿区河水中15种稀土元素平均含量见表3,从表中可知矿区河水15种稀土元素均显著高于非矿区,其中Y和Dy在矿区中分别达到1906 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和241 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而在非矿区中仅分别为2.30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.33 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.非矿区白菜轻重稀土比值: $\text{LREE}/\text{HREE} = \sum \text{La}-\text{Eu} / \sum \text{Gd}-\text{Lu} + \text{Y} = 0.43$,矿区为0.19,说明矿区环境中的重稀土容易迁移,生物有效性强,易于被植物吸收。矿区河水总稀土元素浓度为3086 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,非矿区河水总稀土元素浓度为6.21 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,矿区河水总稀土含量为非矿区河水的497倍(表4)。

表2 白菜中稀土元素的含量

Table 2 Concentrations of rare earth elements in Chinese cabbage

$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

区域	编号	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
非矿区		99.4	98.8	132	22.8	110	17.7	11.2	43.3	2.24	18.8	4.92	0.00	1.89	12.8	0.00
矿区	1 [#]	229	65.2	150	19.6	93.0	37.0	17.6	41.1	6.73	45.4	4.33	28.1	5.27	28.2	2.17
	2 [#]	640	180	297	42.1	193	62.3	20.7	78.8	14.6	95.7	14.4	55.7	9.13	47.2	4.91
	3 [#]	751	393	799	70.6	313	71.7	19.8	108	14.4	99.6	22.0	46.8	8.03	48.5	1.86
	4 [#]	386	266	551	58.5	265	54.3	20.3	79.1	8.38	57.1	13.5	19.9	4.94	29.4	0.00
	5 [#]	594	176	281	37.5	181	51.0	13.2	84.1	12.2	80.8	18.7	35.6	6.79	40.5	0.81
	6 [#]	449	132	247	44.4	144	53.3	29.6	87.1	27.5	79.6	33.5	40.8	23.5	49.5	16.7
	7 [#]	987	289	416	56.3	254	66.8	14.9	110	16.8	118	25.8	54.3	8.78	48.4	1.68
	8 [#]	2350	425	661	88.0	391	147	21.6	206	45.6	304	59.9	178	24.0	129	15.5
	9 [#]	752	391	508	57.8	249	68.7	20.2	87.1	16.1	102	16.6	62.4	9.67	50.6	5.00
	10 [#]	1468	256	420	49.4	238	84.2	13.1	144	27.1	188	40.4	93.8	14.4	75.9	5.76
	11 [#]	1438	592	979	99.0	447	105	18.2	158	24.8	162	36.5	84.2	13.0	67.5	4.73
	12 [#]	917	501	537	71.6	303	63.4	17.4	105	13.8	90.9	20.5	38.7	7.16	37.0	0.69
	13 [#]	1859	480	891	96.5	417	141	23.4	189	38.4	252	47.2	141	19.5	101	11.7
	14 [#]	2929	340	674	97.0	445	194	22.0	277	63.1	414	79.6	233	32.1	171	21.3
	15 [#]	1802	426	656	76.9	338	128	20.4	181	39.5	253	47.6	144	20.6	101	12.1

注: * 数据为平均值($n=3$), ND表示未检测出来。

表 3 河水中稀土元素的含量

区域	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
非矿区	2.30	0.63	0.39	ND	0.41	0.15	0.29	1.15	0.02	0.33	0.13	ND	0.05	0.36	ND
矿区	1906	79.2	147	30.5	148	83.9	1.96	76.7	36.5	241	51.6	143	19.2	105	16.2

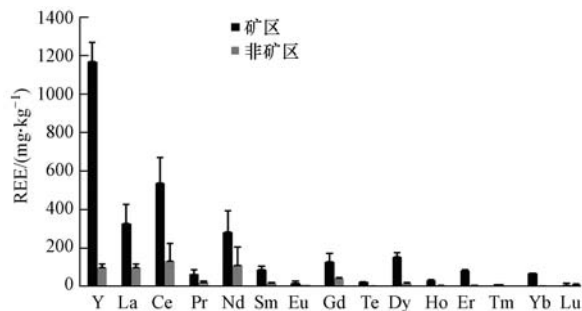


图 4 矿区和非矿区白菜中 15 种稀土元素含量

Fig.4 Concentrations of 15 kinds of rare earth elements in Chinese cabbage in the tungsten ore area

表 4 白菜和河水中总稀土元素含量

Table 4 Total content of rare earth elements in Chinese cabbage and river water

类型	区域	总稀土元素含量
白菜/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	非矿区	576±90
	矿区	3007±508
河水/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	非矿区	6.21±1.25
	矿区	3086±512

4 讨论 (Discussion)

4.1 土壤理化性质对稀土元素含量的影响

土壤稀土元素含量与土壤理化性质的相关性分析结果表明,稀土元素含量与土壤各指标之间的存在不同的相关性(表 5).土壤稀土元素含量与 pH

呈显著负相关,与 CEC、有机质含量、总碳、总氮与总硫含量相关性不明显,说明土壤 pH 值是影响稀土元素移动的主要因素,pH 值越小稀土元素越容易移动,这跟 pH 值对土壤重金属移动的影响相类似 (Fairbrother *et al.*, 2007; Eich-Greatorex *et al.*, 2007).

4.2 土壤稀土元素含量与钨矿开发

西华山钨矿常常与稀土伴生,据报道,西华山钨矿区斑状中粒黑云母花岗岩 1 期 (γ_5^{21a}) 与斑状中粒黑云母花岗岩 2 期 (γ_5^{22a}) 的稀土元素总量 (ΣREE) 平均值分别为 $241 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $284 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均高于南岭花岗岩 ΣREE 平均值的 $230 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中 γ_5^{21a} 中 Y、Yb 和 Lu 相对富集, γ_5^{22a} 中 La、Ce 和 Nd 相对富集(肖剑,2009).西华山钨矿经过开采提取钨矿之后,稀土元素残留在尾砂和废水中.对于低度钨矿石则需要运用无机酸浸出,此过程促进了稀土元素的溶出,从而提高水体和土壤中稀土元素的含量.图 1 中 B1~B15 样点位于大余县浮江乡双田村、木竹村、浮江村和大余县南安镇新珠村,这些土壤样点容易受到西华山钨矿开采的影响,稀土元素平均含量达 $373 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,显著高于对照区的土壤稀土含量 $189 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,也高于 C1~C18 样点(图 1).可见,钨矿开采显著地提高了矿区周边农田土壤中稀土元素的含量.

表 5 稀土元素总含量与土壤理化性质的 Pearson 相关性

Table 5 Relationships between REEs concentrations and soil physicochemical properties

	pH	CEC	TOM	TN	TC	TS	ΣREE
pH	1	0.179	-0.697**	-0.694**	-0.647**	0.159	-0.522*
CEC		1	0.059	0.038	0.052	0.191	-0.301
TOM			1	0.955**	0.933**	0.566*	0.322
TN				1	0.994**	0.700**	0.210
TC					1	0.729**	0.138
TS						1	-0.287
ΣREE							1

注: * 表示在 0.05 水平上显著相关; ** 在 0.01 水平上显著相关, $n=15$.

4.3 土壤稀土元素含量与地形地势及耕种方式

西华山钨矿错落在南岭中的五岭之一的大庾岭上,山体较为破碎,山脊之间分布着一些盆地、谷

地等低地.这些山脊不仅是周边盆地、谷地的分水岭,也成了一些污染源的屏障.样点 C18 位于大余南安镇新民村六安亭 ($114^{\circ}21'41.8''\text{E}\sim 25^{\circ}24'41.9''\text{N}$),

C1~C17样点位于大余南安镇新民村(中心经纬度:114°21'40.0"E~25°24'45.3"N)(图1).这18个样点离西华山钨矿空间距离并不远,但土壤稀土元素含量却显著低于B1~B15样点.从图1可知,钨矿与C样点区之间存在一条山脊,而且C样点区地势(海拔:157 m)高于B13~B14(海拔:143 m)样点区,所以西华山钨矿区的污染物难以进入C样点区,说明地形地势对土壤稀土元素迁移具有一定的影响.

由于不同的农作物品种对土壤稀土元素的吸收、转运和富集能力不同,所以耕种方式也会影响土壤稀土元素的含量.汪振立等(2009)对信丰、龙南、安远、寻乌、赣县、于都、宁都、瑞金、章贡区和黄金经济开发区的9800余亩具有典型性和代表性的脐橙果园进行采样调查,分析了自然土壤环境下脐橙植物体中稀土元素累积特征,发现脐橙枝叶对土壤稀土元素的吸收和富集能力显著大于水稻、白菜. C1~C17脐橙种植区土壤稀土元素的平均值显著低于其他土样,这可能与脐橙吸收、富集稀土的能力大于白菜、水稻有关.说明脐橙可能对土壤稀土污染有一定的修复作用.由于脐橙果肉稀土元素含量显著低于我国颁布的食品中稀土元素限量标准($0.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),所以脐橙适宜种植在稀土含量较高的矿区中.

4.4 钨矿开采冶炼对生态环境的影响

江西赣州31处大中型钨矿开采冶炼造成的废石、废渣、废水对地质环境破坏相当严重.大余县至2007年底累计废石积存量 $3707 \times 10^4 \text{ t}$,尾砂积存量 $2454 \times 10^4 \text{ t}$,总弃土砂石 1962 万 m^3 ,采矿和选矿废水年排放量达 $2000 \times 10^4 \text{ t}$ (肖剑,2009).全县矿山占地面积 6398 hm^2 ,开采区用地 4933 hm^2 ,破坏土地面积 3409 hm^2 (肖剑,2009).采矿和选矿形成的废石、尾砂一般都就地堆放,在风化、侵蚀和搬运等外力作用下,废石、尾砂中的稀土元素迁移进土壤和水体中,从而提高了矿区周边环境稀土元素的含量.钨矿采选过程中,为了更加有效地提取有用的成分,提高产品质量和钨精矿的回收率,多运用无机酸对钨矿进行浸提,此过程也促进了稀土元素的溶出,尤其是在酸雨的协同作用下,稀土元素随采矿和选矿废水进入水体和土壤中.酸性浸矿液进入水体和土壤后,降低其pH值,增加了稀土元素的有效态含量,从而提高农作物对稀土元素的吸收和积累.综上所述,西华山钨矿区土壤、蔬菜和河水中稀土含量显著高于非矿区.西华山钨矿区河水和白菜中

稀土含量分别为 $3086 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3007 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,分别是非矿区河水和白菜中的497倍和5.22倍.矿区白菜样品中稀土元素含量是我国蔬菜稀土元素限量($\leq 0.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的3.86倍.

大量研究表明,适量的稀土元素能促进作物生长,但超过临界值则会抑制农作物生长,甚至产生毒害作用,并通过食物链途径危害人体健康(Hiroki *et al.*, 1992; Houba *et al.*, 1980).浓度较高的稀土元素与重金属元素交互作用时毒性更大.实验证实,高浓度La加重Cd对蚕豆幼苗的伤害,使蚕豆根系Cd含量显著高于单独Cd处理的含量(Wang *et al.*, 2012).泥鳅实验表明,当 Cd^{2+} 浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Ce^{3+} 和 Cd^{2+} 起协同作用破坏泥鳅肝脏的各种基团的构象,降低核酸和蛋白质的空间稳定(Sun *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2008).赣南受酸雨影响较大,Wen等(2011)研究表明,低浓度的 La^{3+} 和酸雨复合处理时,大豆幼苗的生长就受到抑制;高浓度 La^{3+} 和酸雨复合处理时,大豆幼苗叶绿体的超微结构将严重地受到破坏.赣南钨矿开采导致As、Cd、Pb、Cu、Zn等重金属污染及稀土元素含量显著高于背景值(王斐等, 2015).稀土元素与其他重金属的复合污染严重地影响了居民的生产和生活.调查江西省2003—2011年单位面积粮食产量时发现,除2010年外,其余各年单位面积粮食产量赣南均为全省最低(江西省统计局, 2015).朱为方(1997)研究发现,赣南矿区居民日均稀土元素摄入量达 $6.0 \sim 6.7 \text{ mg}$ 时,将导致人体的免疫球蛋白显著提高,白蛋白显著低于对照区,矿区内儿童智商均数较低、记忆力低下、并容易导致骨质疏松现象发生.矿区居民摄入高脂肪、高蛋白之后往往出现消化不良、腹泻、腹胀、厌食、虚弱和疲劳等现象(Zhu *et al.*, 2005).长期稀土暴露与当地白血病高发率密切相关(吴磊等, 2003).本研究发现西华山钨矿区农作物和水体中的稀土元素浓度较高,尤其是矿区河水中重稀土元素显著高于非矿区.重稀土元素毒性大于轻稀土(黄淑峰等, 2006).稀土元素容易通过食物链、饮用水的途径进入人体,从而对人体健康造成威胁.有报道显示,大余矿区居民不仅骨质疏松病的发生比例较高,而且该地区已成为我国癌症高发区(中国日报网, 2012).这不仅与钨矿开采冶炼导致矿区周边环境重金属污染有关,也与稀土元素污染高度相关.

5 结论(Conclusions)

1) 钨矿区周边15个农田土壤中稀土元素含量

范围在 $256 \sim 459 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $373 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,分别是江西省土壤稀土元素含量背景值($211 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和全国背景值($188 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的 1.77 倍和 1.99 倍。土壤样品中稀土元素 Nd 含量最高,其次是 Ce,再次是 Y、La。矿区农田土壤稀土元素总含量>对照区>脐橙种植区。

2) 矿区河水中稀土元素浓度达 $3086 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,为对照区河水稀土元素浓度的 497 倍。矿区 15 个样地白菜稀土元素含量范围为 $773 \sim 5992 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为 $3007 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,是我国蔬菜卫生标准稀土元素含量限值($0.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的 3.86 倍。

3) 钨矿开采冶炼已造成周边环境稀土元素和重金属元素的污染,并对矿区居民身体健康构成严重威胁。必须采取积极措施进行综合治理。

参考文献(References):

- Boularbah A, Schwartz C, Bitton G, *et al.* 2006. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 2. Assessment of metal accumulation and toxicity in plants [J]. *Chemosphere*, 63 (5): 811-817
- Boularbah A, Schwartz C, Bitton G, *et al.* 2006. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 1. Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils [J]. *Chemosphere*, 63 (5): 802-810
- 曹鑫康. 2013. 赣南某钨矿尾矿砂和土壤中砷的赋存及释放特征研究[D]. 赣州 & 南昌: 江西理工大学
- Giszewski D, Kubsik U, Aleksander-Kwaterczak U. 2012. Long-term dispersal of heavy metals in a catchment affected by historic lead and zinc mining [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 12: 1445-1462
- Dong J H, Yu M, Cheng W, *et al.* 2012. The safety study of heavy metal pollution in wheat planted in reclaimed soil of mining areas in Xuzhou, China [J]. *Environ Earth Sci*, 66: 673-682
- 赣州市矿产资源管理局. 2011. 赣州市矿产资源总体规划[EB/OL]. <http://gzkg.jxgtt.gov.cn/Index.shtml>.
- 大余县矿产资源管理局. 2011. 大余县矿产资源总体规划[EB/OL]. <http://gzdyxkg.jxgtt.gov.cn/News.shtml? p5=22710099>.
- 中国日报网. 2012. 新华纵横: 谁为排污企业“让道”[EB/OL]. http://a1150670438.oinsite.yh.mynet.cn/_d275560645.htm.
- 江西统计年鉴(2004-2011)[EB/OL]. <http://www.jxstj.gov.cn/Column.shtml? p5=423>.
- El Khalil H, El Hamiani O, Bitton G, *et al.* 2008. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: Monitoring metal content and toxicity of soil runoff and groundwater [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1/3): 147-160
- Eich-Greatorex S, Song T A, Ogaard A F, *et al.* 2007. Plant availability of inorganic and organic selenium fertilizer as influenced by soil organic matter content and pH [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 79: 221-231
- Fairbrother A, Wenstel R, Sappington K, *et al.* 2007. Framework for metals risk assessment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68(2): 145-227
- 方红亚, 刘足根, 杨国华, 等. 2007. 大余县钨矿尾矿砂库区天然生长植物研究[J]. *江西科学*, 5: 593-597
- 冯秀娟, 闫思诺, 邓顺, 等. 2011. 钨矿矿区土壤多种重金属含量及赋存形态研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2: 64-69
- 黄淑峰, 李宗芸, 傅美丽, 等. 2007. 正交实验设计法检测 6 种硝酸稀土的遗传毒性[J]. *农业环境科学学报*, 26(1): 150-155
- Hiroki M. 1992. Effects of heavy metal contamination on soil microbial population [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 38: 141-147
- Houba C, Remacle J. 1980. Composition of the saprophytic bacterial communities in freshwater systems contaminated by heavy metals [J]. *Microbe Ecology*, 6: 55-69
- Huang H, Liu X Q, Qu C X, *et al.* 2008. Influences of calcium deficiency and cerium on the conversion efficiency of light energy of spinach [J]. *Biometals*, 21(5): 553-561
- 金姝兰, 黄益宗. 2013. 稀土元素对农田生态系统影响的研究进展[J]. *生态学报*, 33 (16): 4836-4845
- 金姝兰, 黄益宗, 胡莹, 等. 2014. 江西典型稀土矿区土壤和农作物中稀土元素含量及其健康风险评价[J]. *环境科学学报*, 34 (12): 3084-3093
- 金姝兰, 黄益宗, 王斐, 等. 2015. 江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价[J]. *环境科学*, 36(3): 1060-1068
- 赖宝春. 1995. 大余县污灌区福污染对人体健康影响调查[J]. *环境与开发*, 10(4): 8-9
- 苗莉, 徐瑞松, 马跃良, 等. 2008. 河台金矿矿山土壤-植物稀土元素含量分布和迁移积聚特征[J]. *生态环境*, 17(1): 350-356
- 鲁如坤. 2000. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社. 1-638
- Lin W J, Chen C L, Xu S B. 2013. Heavy metal contamination and environmental concerns on orchard at abandoned tungsten mine, southern China [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 295-298: 1609-1614
- Sun S H. 2008. Effects of cadmium stress and cadmium/cerium interaction impact on physiological function of *misgurnus anguillicaudatus* [D]. Yangling: Northwest A & F University
- 王斐, 黄益宗, 王小玲, 等. 2015. 江西钨矿周边土壤重金属生态风险评价: 不同评价方法的比较[J]. *环境化学*, 34(2): 225-233
- Wang C R, Luo X, Tian Y, *et al.* 2012. Biphasic effects of lanthanum on *Vicia faba* L. seedlings under cadmium stress, implicating finite antioxidation and potential ecological risk [J]. *Chemosphere*, 86 (5): 530-537
- 汪振立, 徐明, 邓通德, 等. 2009. 自然土壤环境下脐橙植物体稀土累积特征[J]. *中国稀土学报*, 27(5): 704-710
- 魏复盛, 刘廷良, 滕恩江, 等. 1991. 我国土壤中稀土元素背景值特征[J]. *环境科学*, 12(5): 78-82
- 吴磊, 周跃平, 钟宏京. 2003. 赣南稀土矿区白血病病例对照研究[J]. *中华流行病学杂志*, 24(10): 879-882
- 肖剑, 王勇, 洪应龙, 等. 2009. 西华山钨矿花岗岩地球化学特征及与钨成矿的关系[J]. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 32 (1): 22-31
- Xie Z B, Zhu J G, Chu H Y, *et al.* 2002. Effect of lanthanum on rice production, nutrient uptake, and distribution [J]. *Journal of Plant Nutrition*, 25: 2315-2331
- Xu X K, Zhu W Z, Wang Z J, *et al.* 2002. Distribution of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth containing fertilizer [J]. *Science of Total Environment*, 293: 97-105
- 朱为方, 徐素琴, 邵萍萍, 等. 1997. 赣南稀土区生物效应研究-稀土日允许摄入量[J]. *中国环境科学*, 17(1): 63-66
- Zhu W F, Xu S Q, Shao P P, *et al.* 2005. Investigation on liver function among population in high background of rare earth area in South China [J]. *Biological Trace Element Research*, 104(1): 1-7