

黔西土法炼锌区 Pb、Zn、Cd 地球化学迁移特征

林文杰^{1,2}, 肖唐付³, 周晚春¹, 敖子强², 张军方²

(1. 韩山师范学院, 潮州 521041; 2. 贵州省环境科学研究设计院, 贵阳 550002; 3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要:黔北土法炼锌致使 Pb、Zn、Cd 在土壤和水体大量积累, 危及到整个生态系统. 以小流域为例, 探索了废渣、土壤、水体的 Pb、Zn、Cd 地球化学形态及其迁移性. 结果表明, 冶炼废渣的 Pb、Zn、Cd 含量分别为 4 632、8 968、58 mg·kg⁻¹; 污染土壤 Pb、Zn、Cd 含量分别达到 234、400、9.6 mg·kg⁻¹. 废弃地的地球化学形态分析表明, 污染土壤的 Pb、Zn、Cd 可交换态含量较高, 具有较大迁移性和生物有效性, 相对而言, 废渣中 Pb、Zn、Cd 具有很低的生物有效性和迁移性, 交换态含量低于 0.2%. 冶炼区的地表水受到严重的 Pb、Zn、Cd 污染, 地下水重金属含量未超出三类水体的质量标准. 在地表水体中, 可溶态的 Pb、Zn、Cd 含量少, 主要以悬浮态存在, 表明了河流重金属污染主要来自于沿岸水土流失.

关键词:土法炼锌; 重金属污染; 废渣; 水体; 土壤; 形态

中图分类号: X75 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-2065-06

Environmental Concerns on Geochemical Mobility of Lead, Zinc and Cadmium from Zinc Smelting Areas: Western Guizhou, China

LIN Wen-jie^{1,2}, XIAO Tang-fu³, ZHOU Wan-chun¹, AO Zi-qiang², ZHANG Jun-fang²

(1. Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China; 2. Guizhou Environmental Sciences Research and Design Institute, Guiyang 550002, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Indigenous zinc smelting activity, widely spread in western Guizhou, China, had caused serious pollution of heavy metals of lead (Pb), zinc (Zn) and cadmium (Cd) in soil and water and posed risk to the local ecosystem. Geochemical distribution and mobility of Pb, Zn and Cd in soil, waste residue and waters were investigated in a small watershed in order to provide scientific base for the approach to pollution control and remediation. Concentrations of Pb, Zn and Cd in smelting residues averaged at 4 632 mg/kg, 8 968 mg/kg, and 58 mg/kg, respectively; whereas Pb 234 mg/kg, Zn 400 mg/kg and Cd 9.6 mg/kg in average in the soils around the smelting areas were measured. The sequential geochemical extraction test showed that Pb, Zn and Cd in the contaminated soils had high mobility and bioavailability for the metals, whereas smelting waste residues had lower mobility and bioavailability because their concentrations presented small percentages (all less than 0.2%) in the exchangeable fraction. Concentrations of Pb, Zn and Cd were high in the local stream water but low in groundwater. In the surface water, Pb, Zn and Cd were significantly concentrated in the suspended sediment. The results indicated that metal-rich erosion process of smelting residue and contaminated soil contributed to mobility of the metals into stream water.

Key words: indigenous zinc smelting; heavy metal pollution; smelting residue; water; soil; speciation

17 世纪以来, 土法炼锌广泛应用于黔西, 冶炼过程对 Zn 的回收率低, 对其它元素没有回收. 在冶炼过程中, 产生大量的烟尘和冶炼残渣, 烟尘和残渣中含有大量的 Pb、Zn、Cd, 污染土壤和水体^[1, 2]. 至 2004 年, 土法炼锌得到有效的制止, 却留下了 2000 万 t 废渣堆和 1200 hm² 被污染的土壤. 控制污染扩散, 修复污染的水体和土壤成为当前需要解决的主要环境问题.

金属矿山的开采与冶炼是重金属进入环境引起水土污染的重要途径^[3]. 重金属不能为生物所降解, 长期存在环境中, 污染影响环境质量和人体健康, 存在巨大的环境风险, 重金属的环境风险主要受重金属的含量分布、迁移性以及生物有效性的影响. 重金

属生物有效性的探索对生态修复技术具有重要指导作用^[4]. 重金属的化学形态直接影响了水溶性和重金属修复, 单纯测定重金属总量并不能很好地评价污染土壤的环境风险^[5], 重金属的形态及其迁移性的研究也是污染控制的基础.

前人已对该冶炼区的土壤、水体、沉积物、农作物重金属含量进行了测定^[2, 6~8], 结果表明, 该地区 Pb、Zn、Cd 污染严重, 但对其扩散和迁移性并没有进

收稿日期: 2008-08-10; 修订日期: 2008-11-05

基金项目: 环境地球化学国家重点实验室开放课题; 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2006]2014); 贵州省优秀科技教育人才省长专项资金项目(黔省专合字(2005)258); 韩山师范学院博士启动基金项目

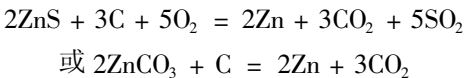
作者简介: 林文杰(1972~), 男, 博士, 主要研究方向为环境污染修复技术, E-mail: lwjzwc@163.com

行系统的研究. 因此, 本研究以一个小流域为对象, 系统地探索 Pb、Zn、Cd 的迁移性和扩散规律, 科学评价土法炼锌废弃地的环境风险, 以期 为污染修复提供科学依据.

1 研究区域与方法

1.1 研究区概况

研究区位于贵州省赫章县妈姑镇(E104°33′ ~ 104°35′, N26°57′ ~ 26°59′). 属于亚热带大陆性季风气候区, 年降雨量为1 000 ~ 1 300 mm, 年均温度为 10 ~ 13℃; 海拔高度为2 000 ~ 2 200 m, 土壤为典型的山地黄壤, pH 为 5 ~ 6. 从 1980 开始, 本研究区开始土法炼锌, 逐渐地发展到 200 个土法炼锌炉, 分布在 2 条小溪的两岸. 冶炼的主要矿石为氧化矿和硫化矿, 炼锌的基本原理为:



土法炼锌以煤为燃料, 煤的含硫量超过 3%^[9]. 冶炼温度为1 000 ℃左右, 冶炼过程产生了大量的烟尘, 致使植被破坏、水土流失十分严重、河流淤塞.

1.2 采样与分析

土壤、水体、废渣采样位置如图 1 所示, 共采 10 个废渣样品(编号为 SR1 ~ SR10)、14 个污染土壤样品(编号为 CS1 ~ CS14). 在距离冶炼区约 10 km 的水塘, 采集 3 个未受污染的土壤样品作为本研究的对比背景土壤(BS1 ~ BS3), 该背景点与研究区具有相同的地形和土壤类型. 土壤和废渣均来自 5 m² 范围的 4 个样点的混合样品. 在污染土壤采样点 CS2、CS7、CS9(剖面 1、剖面 2、剖面 3)进行垂直分层采样, 在每个土壤样品点的 0 ~ 0.1 m、0.5 ~ 0.6 m、

1.0 ~ 1.1 m、1.5 ~ 1.6 m、2.0 ~ 2.1 m 处采集土壤样品, 土壤和废渣样品在 2005 年 6 月采集. 在研究区的 2 条小河中, 采集 6 个地表水样(SW1 ~ SW6), 2 个地下水样(GW1、GW2), 采集时间为 2005 年 6 月(雨季)和 2006 年 1 月(旱季).

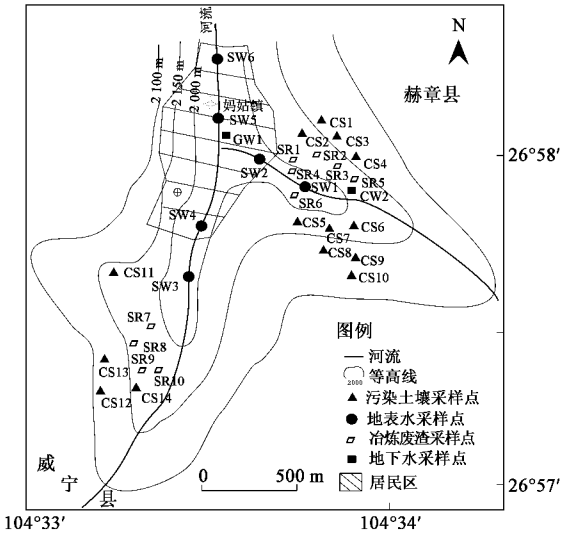


图 1 研究区位置及采样点分布示意

Fig. 1 Map showing the study area and the sampling sites

所有的矿石、土壤、废渣磨碎, 并过 180 目筛后用于重金属分析. 水样采用 0.45 μm 滤膜过滤后, 将过滤的悬浮物收集在 105℃ 烘干, 进行实验分析. 矿石、土壤、废渣以及水体的悬浮物采用浓 HNO₃-HClO₄-HF 进行消解. 从背景土壤、污染土壤、废渣中选取 3 个样品, 采用连续提取法分析样品的地球化学形态, 提取过程参照文献[10, 11]方法进行修改, 具体步骤见表 1. 各样品 Pb、Zn、Cd 含量采用电感耦合等离子发射光谱法(ICP-MS)进行测定.

表 1 土壤与废渣连续提取程序

Table 1 Procedures of sequential extraction for soil and waste residue

步骤	提取程序
第 1 步	可交换态: 取 1 g 样品采用 8 mL 1 mol/L Mg(NO ₃) ₂ (pH = 7) 在 25℃ 振荡 1 h, 离心, 过滤, 滤液待测
第 2 步	碳酸盐态: 上一步提取后的残渣采用 8 mL 1 mol/L NaOAc (pH = 5), 在 25℃ 下振荡 5 h, 离心, 过滤, 滤液待测
第 3 步	还原态: 上一步的残渣加入 20 mL 0.04 mol/L 氢氧化羟氨(NH ₂ OH·HCl)(溶剂为 25% 的 HAc), 在 96℃ 的水浴锅中煮 6 h, 间歇振荡, 离心, 过滤, 滤液待测 氧化态: 上部残渣加入 3 mL 的 0.02 mol/L HNO ₃ 和 5 mL 的 30% H ₂ O ₂ (预先用浓 HNO ₃ 将 pH 值调节为 2, 在 85℃ 水浴锅中煮 3 h, 并且不断振荡, 然后再加入 3 mL 的 30% H ₂ O ₂ (预先用浓硝酸将 pH 值调节为 2), 间歇振荡. 冷却后, 加入 5 mL 的 3.2 mol/L 醋酸胺溶液(溶剂为 20% 的 HNO ₃), 稀释到 20 mL, 连续搅拌 30 min, 离心, 过滤, 滤液待测
第 4 步	
第 5 步	残渣态: 上一步的残渣转移至四氟乙烯皿内, 蒸干, 用 HNO ₃ -HClO ₄ -HF 消解, 离心, 过滤, 滤液待测

2 结果与讨论

2.1 矿石、废渣、土壤中重金属的分布

矿石、废渣、土壤中的 Pb、Zn、Cd 含量见表 2. 矿石的 Pb、Zn、Cd 平均含量分别为 5 800、234 000、580 mg·kg⁻¹. 背景土壤的 Pb、Zn、Cd 平均含量为 79、

112、0.79 mg•kg⁻¹. 污染土壤中的 Pb、Zn、Cd 平均含量分别为背景土壤的 2.9、3.6、12 倍. 废渣中的 Pb、Zn、Cd 分别为背景土壤中的 59、80、74 倍. 在冶炼过程中, 大量 Pb、Zn、Cd 累积在污染土壤和废渣中.

重金属含量比例是判断重金属起源的一个重要参数^[12]. 冶炼废渣的 Pb/Cd 平均值为 415, 明显高于锌矿(9.6), 表明了冶炼过程中, 大部分 Cd 蒸发进入大气, 因为 Cd 的熔点为 767℃, 而大部分 Pb 由于高的熔点(1 740℃)残留在废渣中. 相反, 废渣中的

Zn/Cd 比明显小于 Zn 矿, 可能是因为大部分 Zn 在冶炼过程中被回收. 污染土壤的 Pb/Cd 和 Zn/Cd 低于废渣, 高于背景土壤, 说明了更高比例的 Cd 输入土壤, 这一结果与大气烟尘中低的 Pb/Cd 比(23)具有一致性^[1]. Zn 的熔点为 907℃, 处于这 3 个元素的中间. 冶炼温度为 1 000℃左右, 因而在冶炼过程中, 大部分 Cd 可能蒸发进入大气烟尘中, 大部分 Zn 通过熔解为液态, 然后冷却进行回收, 大部分 Pb 残留在废渣中.

表 2 不同区域的重金属含量

Table 2 Concentrations of heavy metals in various horizontal locations

样品	Pb/mg•kg ⁻¹		Zn/mg•kg ⁻¹		Cd /mg•kg ⁻¹		Pb/Cd		Zn/Cd	
	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围
污染土壤(<i>n</i> = 14)	234	95 ~ 486	400	182 ~ 687	9.6	2.8 ~ 23	31	14 ~ 92	53	18 ~ 106
背景土壤(<i>n</i> = 3)	79	46 ~ 105	112	83 ~ 136	0.79	0.42 ~ 0.98	73	70 ~ 100	153	125 ~ 174
冶炼废渣(<i>n</i> = 10)	4 632	1 626 ~ 8 502	8 968	2 563 ~ 15 418	58	32 ~ 87	80	28 ~ 204	160	80 ~ 333
锌矿(<i>n</i> = 3)	5 800	3 100 ~ 8 600	234 000	155 000 ~ 334 000	580	450 ~ 760	9.6	6.9 ~ 11.3	415	282 ~ 619

2.2 废渣和土壤重金属的地球化学形态

废渣和土壤样品中的 Pb、Zn、Cd 的化学形态分布状况如表 3. 废渣中 Pb 主要以氧化态(49%)和残渣态(27%)存在, 其次为还原态(17.8%), 碳酸盐态和可交换态含量比例较低, 仅为总量的 6.2% 和 0.004%. 与废渣相比, 污染土壤和背景土壤的碳酸盐态和可交换态含量比明显增加, 而其它 3 种形态含量比明显下降. 冶炼废渣 Zn 主要以还原态存在,

平均值为 44.9%, 其次为氧化态(23.7%)和残渣态(21.8%), 可交换态和碳酸盐态含量较低, 均低于 10%, 但其含量比高于该样品的 Pb 含量比. 废渣中 Cd 含量规律与 Zn 基本一致, 还原态含量比最高, 所不同的是 Cd 交换态和碳酸盐态比例更高. 污染土壤和背景土壤的可交换态 Cd 的比例明显增加, 分别为 27.8% 和 25.5%.

金属形态分布常常用于评价微量元素的起源、

表 3 土壤与废渣的 Pb、Zn、Cd 形态分布

Table 3 Concentrations of Pb, Zn and Cd in various geochemical fractions of soil and smelting residue

重金属	基质	交换态	碳酸盐态	氧化态	还原态	残留态	总量
Pb	老废渣	0.81 ¹⁾ (0.02) ²⁾	386(9.5)	652(16.0)	1 932(47.4)	1 105(27.1)	4 076
	新废渣	0.20(0.004)	331(6.2)	956(17.8)	2 630(49)	1 446(27)	5 363
	污染土壤	1.18(0.49)	47.1(19.6)	69.2(28.8)	99.5(41.5)	22.7 (9.5)	240
	背景土壤	0.62(0.77)	25.1(31.1)	24.1(29.8)	22(27.2)	8.95(11.1)	80.8
Zn	老废渣	1.87(0.02)	971(12.3)	3 140(39.9)	1 610(20.5)	2 144(27.3)	7 867
	新废渣	1.16(0.01)	891(9.7)	4 121(44.9)	2 173(23.7)	2 001(21.8)	9 187
	污染土壤	15.0(6.3)	59.1(24.8)	61(25.6)	49.3(20.7)	53.5(22.5)	238
	背景土壤	7.64(6.47)	31.2(6.53)	29.7(25.2)	25.3(21.4)	24.1(20.4)	118
Cd	老废渣	0.20(0.45)	12.2(27.2)	18.6(41.4)	4.91(10.9)	8.94(19.9)	44.9
	新废渣	0.09(0.15)	9.13(15.4)	33.4(56.4)	6.01(10.2)	10.6(17.9)	59.2
	污染土壤	3.85(28.7)	2.43(18.1)	3.43(25.6)	1.43(10.7)	2.21(16.5)	13.4
	背景土壤	0.25(26.6)	0.21(22.3)	0.23(24.5)	0.15(16)	0.10(10.6)	0.94

1)表示形态含量, 单位为 mg•kg⁻¹; 2)表示该形态占总量的质量分数, 单位为 %

迁移性和生物有效性^[13,14]. Harrison 等^[15]提出金属的移动性和生物有效性按照连续提取的顺序依次降低. 除废渣态以外, 其它所有形态都具有一定程度的

生物有效性, 以可交换态和碳酸盐态的生物有效性最大^[16]. Hseu^[17]证实了可交换态和碳酸盐态 Zn 与 DTPA 可提取态具有最为直接的显著相关性, 可作为

评价金属对生物有效性的指标^[18]. 在该研究中, 用金属的可交换态和碳酸盐态比评价金属的生物有效性. 结果表明, 各不同基质中可交换态和碳酸盐态含量百分比为: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$ (表 3), 表明了其生物有效性和迁移性为: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$. 另外, 对于同一种元素而言, 废渣中可交换态与碳酸盐态的百分比小于污染土壤和背景土壤, 表明废渣中重金属的迁移性和生物有效性低于土壤, 因为废渣碱化降低了重金属的迁移性^[9]. 虽然废渣中 Pb 、 Zn 、 Cd 有效态的质量分数低于土壤, 但其含量是相当高的, 存在长期的环境风险, 在酸性环境下, 危害性可能更大^[19].

2.3 土壤剖面的重金属分布

各剖面的 Pb 、 Zn 、 Cd 含量见图 2, 表层土壤的 Pb 、 Zn 、 Cd 含量最高, 按照从上至下, 重金属含量依次降低, 表明了土壤重金属主要来源为大气沉降^[20, 21]. 在表层土壤中, Pb 、 Zn 、 Cd 含量表现为: 剖面 1 > 剖面 2 > 剖面 3. 土壤剖面 1、剖面 2、剖面 3 的 Pb 含量分别在 1.1、1.1、0.6 m 处下降到背景值. 土

壤剖面 1、剖面 2、剖面 3 的 Zn 均在 1.1 m 处下降到背景值. 土壤剖面 1、剖面 2、剖面 3 的 Cd 分别在 1.6、1.1、1.1 m 处下降到背景值. 这一结果表明, 表层土壤污染越严重, 重金属在垂直方向上迁移越深. 在同一土壤剖面中, 重金属迁移的距离为: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$. 这种特定的迁移模式与重金属的污染程度具有很好的一致性, 即表现为 Cd (10 ~ 15 倍土壤背景值) $\gg$ Zn (3 ~ 4 倍土壤背景值) $\geq$ Pb (2 ~ 3 倍土壤背景值). 上述的重金属形态分布的研究结果表明 (表 3), 3 种重金属的迁移性为 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$, 这一特性同样反映在重金属在土壤剖面中向下迁移的距离. Ruan 等^[22]指出, 重金属随着时间的延长, 垂直迁移距离不断增加. 在没有新的污染状况下, 经过较长时间以后, 土层重金属含量出现从上至下增加的趋势, 即重金属地层富集的现象. 重金属从上至下呈现出下降的规律, 表明了在这个污染过程中, 大气沉降导致输入表层土壤的重金属速率大于重金属向土壤深层迁移的速率.

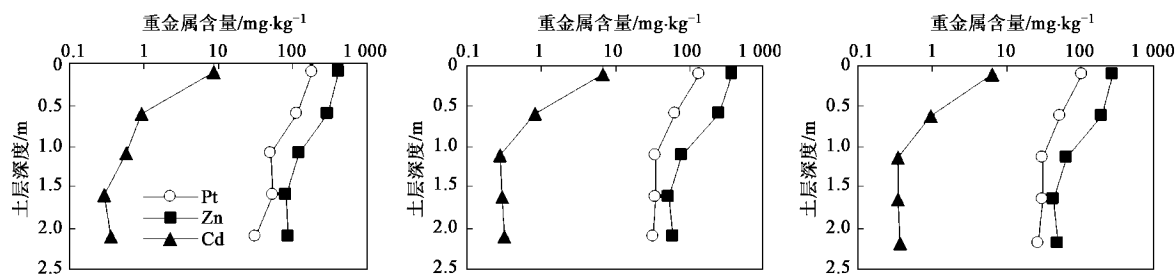


图 2 土壤剖面的 Pb 、 Zn 、 Cd 含量分布

Fig. 2 Concentrations of Pb , Zn and Cd in soil profile

在土壤剖面, 大气沉降导致重金属主要累积在表层 0 ~ 0.6 m 处. 在土壤剖面 0 ~ 0.6 m 范围内, Cd 含量突然下降 81% ~ 89%, 然而 Pb 和 Zn 仅下降 29% ~ 51%、24% ~ 34%, 这一结果可能与土法炼锌的历程有很大关系. 在研究区内, 从 1980 ~ 1997 年, 这里仅有 10 个冶炼炉, 但在 1998 ~ 2003 年, 这里的土法炼锌炉增加到 200 个. 这一现象表明, 污染土壤中的重金属主要累积在 1998 ~ 2003 年. 在剖面 0.6 m 以下, Pb 、 Zn 、 Cd 含量并不很高, 分别为背景值的 0 ~ 3 倍. 可以推断, 在 1980 ~ 1997 年, 沉降的重金属可能迁移到 0.6 m 深处, 而在 1997 ~ 2003 年, 沉降的重金属主要累积在 0.6 m 以上的土层中. 随着时间推移, 表层的大量重金属不断地向下迁移, 特别是 Cd 大大超过背景值, 并且具有很强的迁移性, 构成了潜在的环境风险, 甚至可能造成地下水的污染.

2.4 水体中 Pb 、 Zn 、 Cd 含量分布

悬浮物主要来自废弃地的侵蚀, 各悬浮物的含量列于表 4 中. SW1 、 SW2 、 SW3 和 SW4 样品中的悬浮物在雨季大于旱季, 表明了土壤侵蚀在雨季大于旱季. SW5 和 SW6 的悬浮物含量是相当高的, 并且没有明显的季节差异. 在雨季时, 上游的水土流失作用可能导致了 SW5 和 SW6 的悬浮物增加. 在旱季时, 虽然上游无明显的水土流失现象, 但仍然有高含量的悬浮物, 其原因可能是河流中有大量的沉积物, 在自然和人为的干扰下, 导致了大量沉积物进入水体, 增加了悬浮物含量. 因而, 对河流的下游区而言, 各不同季节的地表水悬浮物浓度基本上是一致的, 不同的是雨季流量更大, 因而导致在雨季时的重金属迁移量更大. 地下水中的悬浮物含量很低, 在旱季更低.

表 4 水体中的 Pb、Zn、Cd 含量与分布¹⁾

Table 4 Concentrations of heavy metals in water body

水样	可溶性重金属/mg•L ⁻¹			水体重金属/mg•L ⁻¹			可溶态占总量比/%			悬浮物重金属/mg•kg ⁻¹			悬浮物质量 浓度/mg•L ⁻¹	
	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd		
雨季	SW1	3.24	58.2	1.82	68.4	314	5.63	4.74	18.5	32.3	562	2 209	32.8	116
	SW2	3.53	68.6	2.25	38.0	381	6.67	9.29	18.0	33.7	238	2 155	30.5	145
	SW3	4.26	56.2	2.82	179	418	8.66	2.38	13.4	32.6	811	1 677	27.0	216
	SW4	3.63	60.6	1.23	270	582	9.65	1.34	10.4	12.8	1 005	1 965	31.8	265
	SW5	2.85	72.6	2.04	236	524	8.22	1.21	13.9	24.8	825	1 598	21.9	282
	SW6	4.42	102	3.23	338	726	12.6	1.31	14.1	25.7	940	1 752	26.2	356
	GW1	1.62	6.24	1.82	2.84	10.6	1.94	57.0	58.9	93.8	52.2	187	5.2	23.4
	GW2	1.83	5.25	1.43	3.46	8.5	1.51	52.9	61.8	94.7	88.9	178	4.4	18.2
旱季	SW1	1.09	12.1	0.57	12.4	65.2	1.42	8.79	18.6	40.1	375	1 770	28.3	30.3
	SW2	0.72	12.5	0.34	17.0	92.7	1.85	4.23	13.5	18.4	363	1 782	33.6	45.6
	SW3	3.65	87.1	2.16	117	251	7.76	3.12	34.7	27.8	1 015	1 482	50.5	111
	SW4	2.58	53.1	1.28	171	254	6.45	1.51	20.9	19.8	1 316	1 573	40.4	128
	SW5	4.56	61.0	1.23	233	397	8.69	1.96	15.4	14.2	767	1 126	25.0	298
	SW6	3.74	118	2.06	358	643	10.7	1.04	18.3	19.3	1 055	1 566	25.7	335
	GW1	0.32	6.84	0.12	0.32	6.84	0.12	100	100	100	nd	nd	nd	nd
	GW2	0.45	5.60	0.08	0.45	5.6	0.08	100	100	100	nd	nd	nd	nd

1)nd 表示未检出

SW3、SW4、SW5 和 SW6 的可溶性重金属含量基本一致,无明显季节性差异.SW1 和 SW2 的可溶性 Pb、Zn、Cd 含量在雨季时与其它地表水样品基本一致,但在旱季时明显下降.其原因可能是 SW3、SW4、SW5、SW6 样品点的沉积物不断释放 Pb、Zn、Cd 进入可溶态,但由于地形的原因,SW1、SW2 采样点几乎没有沉积物,没有明显的水土流失,水体悬浮物含量较低,导致该样品可溶性重金属含量很低.在雨季时,SW1、SW2、SW3 和 SW4 的 Pb、Zn、Cd 总含量高于旱季,而 SW5、SW6 中的 Pb、Zn、Cd 总含量在雨季和旱季基本一致.这一结果与悬浮物含量的规律基本一致,表明了地表水样的重金属含量的差异主要体现在悬浮物的差异.地表水可溶态 Pb、Zn、Cd 占整个水样的质量分数为 1.05% ~ 9.29%、10.4% ~ 34.7%和 12.8% ~ 40.1%,对同一个水样而言,其比例顺序为: Cd > Zn > Pb,这一结果阐明了地表水的 Pb、Zn、Cd 主要存在悬浮物中.与之相反,地下水的 Pb、Zn、Cd 主要以可溶态的形式存在.地下水的 Pb、Zn、Cd 总量均未超过地下水三类质量标准^[23],表明了地下水基本上没有受到污染.

地表水悬浮物的 Pb、Zn、Cd 含量为 237 ~ 1 004 mg•kg⁻¹、1 598 ~ 2 209 mg•kg⁻¹、21 ~ 33 mg•kg⁻¹(表 4),其含量处于污染土壤和废渣的含量之间,表明悬浮主要来源于污染土壤和废渣.地下水悬浮物的 Pb、Zn、Cd 含量为 52.2 ~ 88.9 mg•kg⁻¹、178 ~ 187 mg•kg⁻¹、4.4 ~ 5.2 mg•kg⁻¹,其含量处于污染土壤

和背景土壤之间,表明悬浮物主要来源于污染土壤和背景土壤.

土法炼锌导致土壤重金属污染,与人体健康密切相关,也是水生生态系统的一个重要污染源.污染区重金属进入河流有 2 个途径,一个是通过径流液以可溶态进入水体,另一个途径是通过土壤和废渣的水土流失进入河流.研究表明,水体中重金属主要存在于悬浮物中,而悬浮物则主要由于水土流失导致,所以,河流的重金属主要来源于水土流失,这一结果与废渣中的重金属低迁移性是一致的.减少悬浮物可以有效地减少重金属向河流的迁移^[24].稳定污染土壤和废渣能显著地减少重金属向水体迁移,特别是通过植被重建,因为植被重建是控制水土流失最根本最有效的措施,并且植被重建后可以大大减少渗滤液,是控制污染的有效手段^[25、26].

3 结论

(1)长期的土法炼锌致使重金属(Pb、Zn、Cd)在周围环境积累,造成严重的环境污染.由于冶炼技术粗放而简单,大量 Pb、Zn、Cd 残留在废渣中.在冶炼过程中,没有任何污染防治措施,冶炼时产生了大量烟尘,烟尘含有大量重金属,通过沉降后,累积在土壤中,造成大面积的土壤受到了重金属污染.废渣中 Pb、Zn、Cd 含量高,迁移性较低;污染土壤重金属含量低,但生物有效性和迁移性较大.

(2)在冶炼区,表层土壤重金属污染严重,随着

土壤深度的增加,重金属含量大大降低.与地下水相比,地表水的 Pb、Zn、Cd 污染严重,地表水中的重金属主要累积在悬浮物中,表明了河流重金属污染主要来自废渣和污染土壤的水土流失.土法炼锌取缔以后,水土保持是控制重金属污染的重要手段之一.

参考文献:

- [1] 沈新尹,汪新福,朱光华,等.土法炼锌对大气环境造成的铅、镉污染[J].中国环境监测,1991,7(6): 8-9.
- [2] 杨元根,刘丛强,张国平,等.铅锌矿山开发导致的重金属在环境介质中的累积[J].矿物岩石地球化学通报,2003,22(4): 305-309.
- [3] Penilla S, Bordas F, Bollinger J C. Sequential heavy metals extraction from polluted solids: Influence of sulfate over concentration [J]. J Colloid Interf Sci, 2005, 292: 20-28.
- [4] Voegelin A, Barmettler K, Kretzschmar R. Heavy metal release from contaminated soils: comparison of column leaching and batch extraction results [J]. J Environ Qual, 2003, 32: 865-875.
- [5] Ma L Q, Rao G N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils [J]. J Environ Qual, 1997, 26: 259-264.
- [6] 吴攀,刘丛强,杨元根,等.土法炼锌废渣堆中的重金属及其释放规律[J].中国环境科学,2002,22(2): 109-113.
- [7] 杨元根,刘丛强,吴攀,等.贵州赫章土法炼锌导致的重金属累积[J].矿物学报,2003,23(3): 255-232.
- [8] 毕向阳,杨元根,冯兴斌,等.土法炼锌导致 Cd 对土壤-农作物系统污染的研究[J].农业环境科学学报,2006,25(4): 828-833.
- [9] 林文杰,肖唐付,敖子强,等.黔西北土法炼锌废弃地植被重建限制因子[J].应用生态学报,2007,18(3): 631-635.
- [10] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Anal Chem, 1979, 51: 844-850.
- [11] Sims J T, Kline J S. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge [J]. J Environ Qual, 1991, 20: 387-396.
- [12] Eckel W P, Rabinowitz M B, Foster G D. Investigation of unrecognized former secondary lead smelting sites: confirmation by historical sources and elemental ratios in soil [J]. Environ Pollut, 2002, 117: 273-278.
- [13] Abd El-Azim H, El-Moselhy Kh M. Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez Canal by sequential extraction [J]. J Marine Syst, 2005, 56: 363-374.
- [14] Adamo P, Arienzo M, Imperato M, *et al.* Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port [J]. Chemosphere, 2005, 61: 800-809.
- [15] Harrison R M, Laxen D P H, Wilson S J. Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in dusts and roadside soils [J]. Environ Sci Technol, 1981, 15: 129-158.
- [16] Manno E, Varrica D, Dongarra G. Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily [J]. Atmos Environ, 2006, 40: 5929-5941.
- [17] Hseu Z Y. Extractability and bioavailability of zinc over time in three tropical soils incubated with biosolids [J]. Chemosphere, 2006, 63: 762-771.
- [18] 闭向阳,杨元根,冯新斌,等.简化连续提取法评价污染土壤中 Zn、Cd 的植物有效性[J].环境科学,2006,27(4): 770-774.
- [19] Shu W S, Ye Z H, Lan C Y, *et al.* Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility [J]. Environ Int, 2001, 26: 389-394.
- [20] Zhang M K, Xu J M. Difference of lead, copper and Zinc concentrations between interiors and exteriors of peds in some contaminated soils [J]. Chemosphere, 2003, 50: 733-738.
- [21] Bacon J R, Hewitt I J. Heavy metals deposited from the atmosphere on upland Scottish soils: Chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69: 19-33.
- [22] Ruan X L, Zhang G L, Zhao Y G, *et al.* Distribution and migration of heavy metals in soil profiles by high-resolution sampling [J]. Environ Sci, 2006, 27: 1020-1025.
- [23] GB/T 14848-93,地下水质量标准[S].
- [24] Yan G, Bradshaw A D. The containments of toxic wastes: II. Metal movement in leachate and drainage at Parc lead-zinc mine, North Wales [J]. Environ Pollut, 1995, 90: 379-382.
- [25] Burckhard S B, Schwab A P, Banks M K. The effect of organic acids on the leaching of heavy metals from mine tailings [J]. J Hazard Mater, 1995, 41: 135-145.
- [26] Wong M H. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils [J]. Chemosphere 2003, 50: 775-780.