

目次

基于机器学习方法研究气象及排放变化对长三角地区主要城市大气污染物的影响	付文星, 黄琳, 丁嘉豪, 秦墨梅, 于兴娜, 谢放尖, 胡建林 (5879)
不同行业减排对我国东部地区空气质量及气温度的影响	龙籽谕, 朱佳, 李柯, 陈磊, 杜楠, 廖宏 (5889)
冬奥会期间京津冀及周边区域空气质量时空特征、气象影响和减排效果评估	侯露, 朱媛媛, 刘冰, 李健军 (5899)
中国印刷业 VOCs 排放趋势及未来减排潜力	梁小明, 吴彭珍, 陈来国, 刘明, 卢清, 朱李华, 孙西勃, 叶代启 (5915)
济南市典型行业 VOCs 排放特征及减排潜力分析	吴文璐, 单春艳, 赵菁林, 崔羽浓 (5924)
南京市溧水区大气挥发性有机物污染特征及来源解析	阮兆元, 燕鸥, 王体健, 王勤耕, 罗干, 文金科 (5933)
我国近 10 年城市生活垃圾处置单元温室气体排放时空变化及减排潜能分析	张昕雪, 高淑丹, 滕晓, 蒋旭彤, 陈纪宏, 高晨琦, 卞荣星, 孙英杰, 李卫华, 王亚楠, 王华伟 (5946)
中国重点城市大气污染与健康风险的时空分布特征	涂佩玥, 杨欢, 陈兰洲, 牛笑笑, 杨璐, 易嘉慧, 柯碧钦, 田雅, 叶志祥, 梅新, 洪松, 何超 (5954)
中国 PM ₁ 浓度时空特征及其与 AOD 的相关性分析(2014~2017 年)	袁丽梅, 马芳芳, 卞泽, 秦凯 (5964)
长株潭城市群 PM _{2.5} 中二次无机离子特征及生成机制	马杰利, 罗达通, 刘欣, 王蕾, 李幸, 刘湛, 沈健, 张俊丰, 李晟 (5975)
周口市 2022 年冬季重污染过程中细颗粒物污染特征及成因分析	马英歌, 杨露, 狄睿苗, 马南, 乔利平, 吴宇航, 周文鑫, 赵新华, 张越, 孙志华, 陈长虹, 陈学军, 楼晟荣, 黄成 (5986)
兰州市 PM _{2.5} 中多环芳烃的污染特征和来源解析	马可婧, 孙丽娟 (5997)
北京市门头沟区大气降尘污染特征及其化学组分特征与质量重构	王志焱, 姚琦, 吕富, 王雨薇, 王珊, 王铮, 胡月琪 (6007)
典型热带海滨城市臭氧污染特征与成因分析	韩淑艳, 张鑫, 谢荣富, 霍思思, 高利澳, 吴泓锦, 党娟, 徐文帅, 邢巧, 张庆竹, 王文兴 (6015)
珠江源块泽河流域地表水水化学特征及控制因素	陶兰初, 寸得欣, 涂春霖, 马一奇, 刘振南, 尹林虎, 和成忠, 庞龙, 张七道 (6025)
淮南煤矿区地表水和地下水水化学特征及控制因素	刘海, 康博, 管政亭, 宋阳, 柴义伦 (6038)
巴伊盆地平原区地下水水化学特征及污染源识别	姜凤, 周金龙, 周殷竹, 孙英, 韩双宝, 鲁涵 (6050)
滇池周边浅层地下水硝酸盐来源及转化过程识别	陈清飞, 陈安强, 崔荣阳, 叶远行, 闵金恒, 付斌, 闫辉, 张丹 (6062)
典型铅锌矿流域土壤重金属累积与分布的影响因素分析	潘泳兴, 陈盟, 王樯樯 (6071)
铅锌矿周边岩溶流域重金属污染及健康风险评价	廖红为, 蒋忠诚, 周宏, 覃小群, 黄奇波, 吴华英 (6085)
开封市主要河道沉积物重金属时空分布特征及生态风险评价	丁亚鹏, 卢希昊, 王晓婧, 武鲲鹏, 张浩杰, 李欢, 付贤志, 王洪涛 (6095)
霍邱县城湖泊沉积物重金属环境容量评价与预测	刘海, 魏伟, 宋阳, 潘杨 (6106)
基于宏条形码技术的白洋淀水华藻类识别及其驱动因子分析	陈婷, 杜珣, 陈义永, 郭道宇, 熊薇 (6116)
基于种群、功能群对比分析洞庭湖浮游植物群落驱动因素及水质评价	严广寒, 殷雪妍, 汪星, 黄民生, 黄代中, 王思瑞, 张韵宇 (6125)
南水北调东线山东境内调蓄湖库蓝藻种群分布特征及环境驱动因子	韦洁琳, 崔玉静, 李亦真, 张莎莎, 徐杭州, 庞一鸣, 裴海燕 (6137)
广东省药物活性化合物的污染特征及生态风险评价	罗嘉豪, 王煜凯, 原珂, 卢耀斌, 罗丽娟, 栾天罡 (6149)
紫外老化微塑料衍生 DOM 理化特性及其与磺胺嘧啶、铜的络合机制	王筱, 晏彩霞, 聂明华, 莫茜婷, 丁明军, 徐鳌雪, 邓思维 (6159)
共混塑料在海水中的光降解及海洋环境风险	张洪瑜, 高嘉蔚, 陈思宝, 林千惠, 葛安琪, 赵莎莎, 郑浩, 李锋民 (6172)
铁改型蓝藻生物炭的制备及对地表水中磷的协同吸附机制	韩杰, 黄鑫, 杨昆仑, 宋超凡, 缪恒锋 (6181)
基于改进输出系数模型的非点源污染评估及关键源区识别: 以北运河上游流域为例	李华林, 张守红, 于佩丹, 宋卓远, 谢晨新, 张建军 (6194)
农村黑臭水体沉积物细菌群落结构特征	任宏伟, 田彦芳, 路金霞, 石雅君, 王进, 岳正波, 刘晓玲 (6205)
气候变化背景下人类活动对承德坝区植被净初级生产力的影响	单振东, 刘顿, 骆汉, 刘建伟, 张丽梅, 魏宇航 (6215)
氮沉降对陆地生态系统土壤有机碳含量影响的 Meta 分析	杨灵芳, 孔东彦, 刁静文, 郭鹏 (6226)
生物炭施用 5 a 后对桂北桉树人工林土壤有机氮组分和活性氮的影响	曹杨, 沈育伊, 陈运霜, 王紫卉, 牟芝熠, 徐广平, 张德楠, 孙英杰, 毛馨月 (6235)
稻田微氧层和还原层土壤有机碳矿化对氮素添加的响应	毛婉琼, 夏银行, 马冲, 朱光旭, 王忠诚, 涂强, 陈香碧, 吴金水, 苏以荣 (6248)
保护性耕作对玉米田土壤中除草剂残留的影响	刘沅, 汪祖丞, 刘美华, 张天宇, 王健 (6257)
土壤中微塑料对陆生植物的毒性及其降解机制研究进展	刘微, 李宇欣, 荣飒爽, 汪晚晴, 王鑫鑫, 郭嘉朋, 韩冰, 王树涛 (6267)
南水北调丹江口库区土壤中微塑料分布特征及风险评估	王峰, 公玮, 刘哲, 朱重宁, 张润琴, 李志国, 刘毅 (6279)
北京市城市公园土壤铅累积特征、来源及健康风险	安江梅朵, 张瑞卿, 郭广慧, 王云涛 (6287)
锌冶炼废渣重金属在地块土壤中的垂向迁移特征及归趋	杨爱萍, 王小燕, 肖细元, 王倩如, 胡建华, 郭朝晖, 彭驰 (6297)
典型硫铁矿农区土壤-作物系统重金属生态风险及迁移富集特征	成晓梦, 赵辰, 吴超, 孙彬彬, 曾道明, 贺灵 (6309)
不同土壤-小麦体系中铅镉交互作用与转运特征	寇萌, 樊宇, 苏梦贤, 熊娟, 汪明霞, 谭文峰 (6319)
开花后小麦地上部镉、砷分布及其转运特征	王秋实, 华桂丽, 李翔宇, 冯柳旭, 唯康鑫, 耿丽平, 薛培英, 刘文菊 (6328)
黑河上游不同植被类型土壤细菌群落多样性、功能及季节动态	王竹, 刘扬, 王芳, 王义成 (6339)
典型煤炭产业园区土壤重金属污染对细菌群落结构的影响	郑丹凤, 刘娣, 苏超, 张红 (6354)
增氧模式对水稻根际微生物多样性和群落结构的影响	肖德顺, 徐春梅, 王丹英, 陈松, 褚光, 刘元辉 (6362)
紫色土硝化势和氨氧化微生物群落对化肥和有机肥配施生物炭的响应	李越, 王子芳, 贾丽娟, 谢军, 熊子怡, 高明 (6377)
连作对参根际土壤理化性质、微生物活性及群落特征的影响	杨阳, 李海亮, 马凯丽, 虞凡枫, 牛世全 (6387)
粪肥施用对抗生素在土壤上吸附的影响	罗珊, 胡锦昇, 唐翔宇, 耿春文, 程建华 (6399)
基于脱钩指数的工业园区碳排放与经济发展关系	陈四瑜, 刘晶茹, 孙光明 (6412)
近 5 年我国部分城市人群生活垃圾特性	王小波, 刘安琪, 钟慧琼, 赵增立 (6421)
《环境科学》征订启事(5963) 《环境科学》征稿简则(6193) 信息(5923, 6024, 6037)	

锌冶炼废渣重金属在地块土壤中的垂向迁移特征及归趋

杨爱萍¹, 王小燕¹, 肖细元^{1*}, 王倩如¹, 胡建华², 郭朝晖¹, 彭驰¹

(1. 中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083; 2. 中南大学资源与安全工程学院, 长沙 410083)

摘要: 为探讨冶炼废渣中重金属对土壤及地下水的影响, 开展了 90 d 持续和间歇淋溶下锌挥发窑渣浸出液中重金属在场地剖面土柱的迁移模拟实验, 分析淋出液 Cd、Cu、Pb 和 Zn 浓度及其在土壤剖面的累积、赋存形态和粒径分布特征, 并探讨重金属在土壤剖面滞留机制。结果表明, 土柱淋出液重金属浓度在淋溶初期达到峰值后迅速降低, Cd 浓度超过《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-2017) IV 类水质限值 ($0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 地下水存在 Cd 污染风险。剖面土壤对废渣中重金属固持量大, Cd、Cu、Pb 和 Zn 主要累积在浅层土壤 (0~10 cm), 分别为淋溶前土壤的 237~429、1.25~16.2、1.38~2.31 和 1.79~3.17 倍; 持续淋溶下废渣重金属较间歇淋溶的迁移距离较长, Cd 在土柱深层有明显累积。土壤粗颗粒 (0.5~2.0 mm) 对 Cd、Cu 和 Zn 累积总量的贡献率较大, 而 Pb 更易累积在 <0.25 mm 粒径。BCR 顺序提取结果显示, 浅层土壤累积的 Cd、Cu 和 Zn 主要以弱酸提取态为主, 占比分别高达 62.4%~76.7%、72.0%~95.8% 和 67.6%~85.8%。X 射线衍射仪 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 测定结果表明, 废渣中重金属进入土壤后 90 d 内不会形成稳定矿物相, 土壤羟基 (—OH)、羰基 (C=O) 官能团和铁铝硅盐氧化物是其主要固持因子。

关键词: 挥发窑渣; 重金属; 累积; 淋溶; 土壤剖面

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)11-6297-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202212083

Vertical Migration Characteristics and Fate of Heavy Metals from Zinc Smelting Slag in Soil Profile

YANG Ai-ping¹, WANG Xiao-yan¹, XIAO Xi-yuan^{1*}, WANG Qian-ru¹, HU Jian-hua², GUO Zhao-hui¹, PENG Chi¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 2. School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: To investigate the influence of heavy metals in smelting waste residue on the quality of soil and groundwater, a simulation column experiment was conducted to study the migration characteristics of heavy metals from the leaching solution of zinc volatilizing kiln residue in the site soil profile under continuous or intermittent leaching for 90 days. The concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in leachate and their accumulation, chemical fractions, and particle size distribution characteristics in the soil profile were analyzed, and the retention mechanism of heavy metals was also discussed. The results showed that the concentration of heavy metals in the soil column leachate decreased rapidly after reaching the peak at the earlier leaching stage, and the Cd concentration far exceeded the threshold limit of $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (class IV) of the Quality Standard for Groundwater (GB/T 14848-2017), indicating that there was Cd pollution risk of groundwater. The soil profile had a great adsorption capacity for heavy metals in the waste residue. Cd, Cu, Pb, and Zn were predominately accumulated in the shallow soil depth (0-10 cm), which was 237-429, 1.25-16.2, 1.38-2.31, and 1.79-3.17 times of the content of corresponding heavy metals in the soil profile before leaching, respectively. The migration distance of heavy metals in the slag under continuous leaching was longer than that under intermittent leaching, and Cd was significantly accumulated in the deep layer of the soil column. The contribution of soil coarse particles (0.5-2.0 mm) to the total cumulative amount of Cd, Cu, and Zn was larger, whereas Pb was more prone to accumulate in the particle size of <0.25 mm. The results of BCR sequential extraction fraction showed that the accumulated Cd, Cu, and Zn in shallow soil depth were mainly present in the weak acid extraction, accounting for 62.4%-76.7%, 72.0%-95.8%, and 67.6%-85.8% of total content, respectively. The X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis showed that exogenous heavy metals in slag entering the soil would not form a stable mineral phase within 90 days, and the soil hydroxyl (—OH) and carbonyl (C=O) functional groups and iron aluminum silicate oxides were the main retention factors.

Key words: kiln slag; heavy metals; accumulation; leaching; soil profile

锌冶炼过程中会产生大量水淬渣、中和渣和挥发窑渣等废渣^[1]。挥发窑渣是湿法炼锌产生的锌浸出渣经回转窑高温下回收铅、锌等金属后残余物, 是锌冶炼系统产生的主要废渣之一, 湿法炼锌时生产 1 t 锌约产生 0.8 t 窑渣, 全球每年新增锌窑渣约 830~950 万 t^[2]。堆放于场地的铅锌冶炼废渣中含有的大量 Cd、Cu、Pb 和 Zn 等重金属, 在降雨淋滤作用下释放, 通过地表径流、下渗迁移至场内和周边土壤, 危害地下水质量和人体健康^[3,4]。据报道, 某铅锌冶炼厂废渣堆表层土壤中 $\omega(\text{Cd})$ 和 $\omega(\text{Pb})$ 分别高达 $48.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1890 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超标 80.7

倍和 5.40 倍^[5]。某废弃锌冶炼场地土壤 Cd、Pb 和 Zn 含量处于较高水平^[2]。因此, 研究锌冶炼废渣中重金属进入地块后的迁移特征对其土壤和地下水环境影响和污染防治具有重要意义。

废渣中重金属进入场地土壤后, 会通过吸附-解吸、络合-解离作用等发生复杂的垂直富集迁移和形态转化。雨水入渗淋溶重金属污染土柱结果表明,

收稿日期: 2022-12-09; 修订日期: 2023-02-02

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1803600)

作者简介: 杨爱萍 (1998~), 女, 硕士, 主要研究方向为场地土壤重金属污染修复, E-mail: apyang98@163.com

* 通信作者, E-mail: xiaoxiy@csu.edu.cn

Cd、Cu、Pb 和 Ni 均呈现出土壤表层富集趋势^[6]. 重金属自身物理化学行为影响其迁移,如铅锌矿区土壤重金属的迁移深度呈现 $Cd > Zn > Cu > Pb$ 顺序^[7],某铅锌冶炼厂土壤剖面重金属含量迁移深度表现为: $Cd > As \approx Pb > Hg \approx Zn > Sb$ ^[8]. 土壤 pH、有机质及金属氧化物胶体颗粒等理化性质影响其迁移. 某锌冶炼地块剖面土壤对 Cd 和 Pb 的吸附量均呈现出全风化板岩(S4) > 杂填土(S1) > 粉质黏土(S3) > 素填土(S2)的趋势,Fe、Al 含量和阳离子交换量是影响其吸附行为的主要因子^[9]. 不同粒径土壤颗粒与有机物和矿物质结合方式不同,其对重金属的吸附特征和生物有效性的影响等有明显差异^[10, 11]. 如某矿区 0 ~ 1 m 土壤剖面中 Cd 主要富集于 0.25 ~ 1 mm 粒径中,Pb 和 Zn 则分别主要分布于 1 ~ 2 mm 和 0.053 ~ 2 mm 颗粒中^[12]. 因此,研究不同粒径土壤中重金属含量分布特征,更能体现重金属在土壤中迁移转化行为,但不同粒径土壤对重金属垂直迁移的影响研究较少.

冶炼地块土壤大多数经过回填,回填土具有堆积时间短、物质成分复杂和空间分布不均匀等特点,使得垂直剖面各层土壤理化性质存在较大差异^[9]. 由于回填土孔隙率较高,更易于重金属的垂向下渗迁移. 干湿交替是降雨时间分布不均引起的,废渣等露天堆存时频繁干湿交替过程十分常见,会引起废渣内部发生物理化学变化从而影响重金属的溶出和在土壤中的迁移行为. 我国南方地区雨水丰沛,持续降雨和干湿交替情景明显,研究降雨水分条件下废渣重金属进入地块土壤中的垂向富集和形态转化特征,对了解其环境风险尤为重要^[13]. 目前,有学者开展了有色冶炼场地土壤重金属含量垂向分布特征调查研究^[8, 14],但地块污染源废渣中重金属进入土壤的迁移行为及粒径分布对其固持迁移影响研究较少. 本文以湖南省株洲市某关停锌冶炼厂遗留的挥发窑渣为研究对象,分析废渣浸出液中重金属

在该场地剖面土柱淋溶迁移、赋存形态、粒径分布和淋出特征,探讨淋溶前后土壤矿物相和官能团变化及其对重金属的固持机制,了解废渣释放的重金属在环境中的行为和归趋,以期为地块土壤和地下水污染防治和修复提供一定的科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试废渣浸出液和土壤

废渣样品取自湖南株洲某关停冶炼地块遗留堆存的锌冶炼挥发窑渣. X 射线荧光光谱分析表明,废渣主要元素成分为 S (12.5%)、O (7.65%)、Bi (0.97%)、Fe (0.91%)、Sb (0.33%)、Ca (0.11%) 和 Al (0.047%). 元素分析显示,废渣中 $\omega(Pb)$ 高达 $621\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\omega(Cd)$ 、 $\omega(Cu)$ 和 $\omega(Zn)$ 分别为 7.30、8.80 和 $8.00\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 废渣以水固比 10:1 (质量比) 浸泡 48 h 后的浸出液作为废渣淋溶液,其 pH 值为 4.80,重金属 $\rho(Cd)$ 、 $\rho(Cu)$ 、 $\rho(Pb)$ 和 $\rho(Zn)$ 分别为 403、73.3、7.05 和 $27.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

供试土壤采自废渣堆存周边土壤剖面土层,从上至下依次为杂填土(0 ~ 0.5 m, S1)、素填土(0.5 ~ 1.5 m, S2)、粉质黏土(1.5 ~ 3.5 m, S3)和全风化板岩(3.5 ~ 5.5 m, S4)等 4 个土壤样品. 土壤样品均自然风干过 2 mm 筛待用. 剖面土壤基本理化性质和重金属含量见表 1. 土壤 Cd、Cu、Pb 和 Zn 含量呈随土壤深度增加下降趋势,剖面土壤 $\omega(Cd)$ 、 $\omega(Cu)$ 、 $\omega(Pb)$ 和 $\omega(Zn)$ 分别为 4.10 ~ 17.6、31.5 ~ 166、29.8 ~ 239 和 $105 \sim 277\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,除 Zn 外,均低于《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600-2018)规定第一类用地筛选值: $\omega(Cd)$ $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\omega(Cu)$ $2\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $\omega(Pb)$ $400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[15]; 但均高于湖南省相应重金属背景值: $\omega(Cd)$ $0.126\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\omega(Cu)$ $27.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\omega(Pb)$ $29.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $\omega(Zn)$ $94.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[16],存在污染.

表 1 各土层土壤基本理化性质和重金属含量¹⁾

Table 1 Basic physical and chemical properties and heavy metal content of soil in each soil layer

土层样品	pH	$\omega(\text{SOM})$ /%	$\omega(\text{游离铁})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{游离铝})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	重金属含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			
					Cd	Cu	Pb	Zn
S1	7.90	3.37	15.98	1.17	13.4	166	239	208
S2	8.20	2.72	15.36	1.01	17.6	87.3	135	277
S3	7.48	2.21	19.56	3.30	4.10	47.5	76.4	204
S4	7.62	2.50	19.47	2.36	4.54	31.5	29.8	105
湖南省土壤背景值	5.60	2.14	/	/	0.126	27.3	29.7	94.4
建设用地土壤污染风险筛选值(第一类用地)	/	/	/	/	20	2 000	400	/

1)/表示无数据

1.2 土柱淋溶实验设计

淋溶装置选用高为 30 cm、内径 5 cm 的有机玻

璃柱,在内壁涂抹少量凡士林避免流向不均匀(图 1). 将 2 mm 的石英砂用酸浸泡 24 h 后,用去离子水

洗净后铺于淋溶柱底部 2 cm 厚, 20 目塑料网放于石英砂的上下两层防止土沙混合。采集的剖面土壤 S1 ~ S4 自上往下依次填充于土柱中, 每层土壤 5 cm, 分 4 次装填, 每次装填后向下轻微抖动以保证土壤装填紧实。土柱表面放置一块海绵, 保证淋溶液入渗均匀。土柱填装后, 启动蠕动泵, 用去离子水润湿土壤至出水口有水滴下立即关闭进水, 然后从土柱顶端泵入废渣浸出液, 以去离子水 (pH = 5.8) 作为对照。参照 2017 年湖南水资源公报, 湖南株洲年均降水量为 1 500 mm, 蒸发系数取 0.5, 根据淋溶柱底面积, 换算出淋溶量为每周期 368 mL (1 周期 5 d, 模拟一个季度降水量), 共模拟 4.5 a 降雨量, 淋溶 90 d。动态淋溶实验设置连续淋溶和间歇淋溶两种方式, 共 4 个处理, 分别为去离子水间歇淋溶 (CKDW) 和持续淋溶 (CKCL), 废渣渗滤液间歇淋溶 (LDW) 和持续淋溶 (LCL), 每处理 2 个重复。间歇淋溶设置为淋溶 1 d (体积 368 mL), 停 4 d, 往复循环, 淋溶速率为 $13.4 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$; 持续淋溶速率为 $3.07 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。淋溶实验期间所有处理每 5 d 取一次淋出液, 立即测定 pH 值后过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 滴加 0.5 mL 浓硝酸后置于 4°C 冰箱保存, 用于测定重金属浓度。淋溶实验结束后将土壤依次按照 S1 ~ S4 分层风干, 测定土壤粒径。取部分土壤研磨过 100 目筛, 用于分析重金属含量、赋存形态、官能团组成和物相组成。

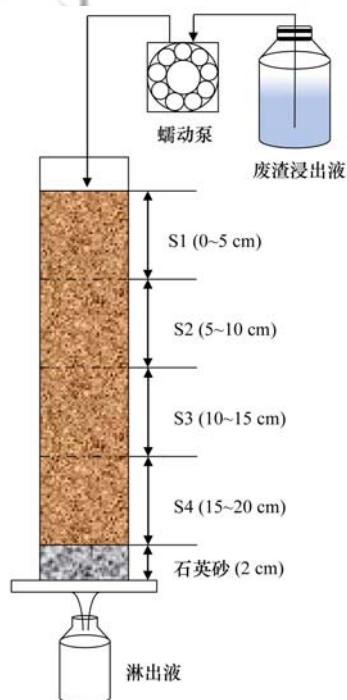


图 1 淋溶柱示意

Fig. 1 Schematic of leaching column

土壤粒径参考《森林土壤颗粒组成 (机械组成)

的测定》(LY/T 1225-1999)^[17], 采用湿筛结合吸管法分离, 即利用直径为 2.0、1.0、0.5、0.25 的筛网筛分土样, 分别得到 1.0 ~ 2.0 mm (极粗砂)、0.5 ~ 1.0 mm (粗砂) 和 0.25 ~ 0.5 mm (中砂), <0.1 mm 的粒径颗粒采用吸管从其中吸取一定量分析计算得出, 0.1 ~ 0.25 mm (细砂) 占全量比例则由总量减去其他粒级占比。

1.3 样品分析

土壤 pH 值采用水土比 2.5:1 提取后的上清液用 pH 计测定^[18]。废渣及淋溶前后土壤样品重金属总量采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 溶液消解^[19]。Cd、Cu、Pb 和 Zn 等重金属赋存形态分析采用改进 BCR 连续提取法, 分别为酸可提取态 (相当于可交换态和碳酸盐态含量之和)、可还原态 (铁锰氧化物结合态)、可氧化态 (有机物及硫化物结合态含量之和) 和残渣态, 分步提取回收率为 90.0% ~ 110%。消解液、浸提液及淋出液中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 浓度采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES, ICAP7400Radial, 赛默飞世尔科技公司) 测定。利用 X 射线衍射仪 (XRD, Empyrean 2, PANalytical, 荷兰) 分析淋溶前后土壤物相组成, 傅里叶变换红外光谱法 (FTIR, Nicolet IS10, USA) 分析土壤官能团。

1.4 数据处理

数据分析和制图利用 Microsoft Excel 2010 和 Origin 2016 软件。

废渣中重金属在土壤剖面累积的赋存形态占比计算公式: 淋溶后土壤剖面重金属各形态比例 (%) = (废渣浸出液淋溶后土层重金属各形态含量 - 相应对照去离子水淋溶后土壤相应重金属形态含量) / (废渣浸出液淋溶后土层重金属全量 - 相应对照去离子水淋溶后土壤重金属全量)。

利用分布因子法评价每个粒径土壤颗粒中重金属富集情况^[20], 计算公式如下:

$$DF_x = C_{\text{fraction}} / C_{\text{bulk}}$$

式中, C_{fraction} 为土壤不同粒径重金属元素含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_{bulk} 为土壤中相应重金属元素含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。如果 $DF_x > 1$ 表示该重金属富集于相应粒径颗粒中。

利用金属负载 ($\text{GSF}_{\text{loading}}$) 评价每个粒径组重金属的质量负载^[20], 各粒径组重金属的贡献计算公式如下:

$$\text{GSF}_{\text{loading}} = \frac{C_i \times \text{GS}_i}{\left[\sum_{i=1}^5 (C_i \times \text{GS}_i) \right]} \times 100\%$$

式中, C_i 为各粒径中重金属元素 i 含量; GS_i 为相应粒径的质量分数, 范围为 0 ~ 100%。

2 结果与讨论

2.1 淋出液 pH 值和重金属浓度

各淋溶处理下淋出液 pH 值(7.55~8.47)为碱性,呈现出随淋溶时间增加、于第 10 d 达到峰值后缓慢下降并趋于稳定的态势,这与模拟降雨条件下 Cd 污染土柱淋出液 pH 随淋溶时间先升高后降低再趋于平稳的结果一致^[21]. 淋溶前期,土壤碱性物质在初期快速释放,随着淋溶时间增加,碱性物质减少,从而淋出液 pH 下降并保持稳定. 废渣浸出液 pH 值较低,但其处理下淋出液 pH 值均高于 7.55,表明场地土壤剖面具有较强酸缓冲能力. 此外,剖面浅层土壤 S1 和 S2 的 pH 值较高,大量碳酸盐与 H^+ 迅速中和,导致淋出液 pH 值较高^[22]. 这与利用 pH 值为 4.5~6.5 模拟酸雨淋溶碳酸盐岩母质土壤淋出液 pH > 6.5 结果一致^[23]. 持续淋溶处理下淋出液 pH 值均略高于间歇淋溶处理,表明较低淋溶速度有利于碱性盐基离子释放^[24].

总的来看,CKDW 和 CKCL 对照淋溶处理下,淋溶初期第 5 d 淋出液 Cd、Cu、Pb 和 Zn 等重金属浓度较低. 除 CKCL 处理下 Pb 浓度峰值略滞后外,其余重金属浓度均于第 10 d 达峰值后在第 15 d 迅速下降而后缓慢降低,表明原土壤中重金属在前期释放较快(图 2). 废渣浸出液淋溶下,淋出液重金属浓度均于第 5 d 出现峰值,可能是由于浸出液中部分重金属淋出,且淋溶液酸性较强($pH = 4.8$),也促进原土壤中水溶态和可交换态重金属在淋溶初期快速溶出^[25]. 这与电镀污泥中释放的重金属在很短时间内即可从土体中淋出,前期淋出液浓度较高的结果一致^[26]. CKDW 及 CKCL 处理下第 10 d 的淋出液 $\rho(Cd)$ 达到峰值,分别为 $0.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 淋溶初期(第 5 d),废渣浸出液 LCL 下淋出液 $\rho(Cd)$ 峰值高于 LDW 处理,第 10 d 后反之,两者随淋溶时间分别由 $0.70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. CKDW 及 CKCL 处理下淋出液 $\rho(Cu)$ 在第 10 d 时峰值分别为 $0.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,第 40 d 时两者 Cu 浓度差异达到最大后随淋溶时间增加逐渐减小; LCL 和 LDW 处理下淋出液 $\rho(Cu)$ 变幅较大,分别为 $0.03 \sim 0.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.06 \sim 0.99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 整个淋溶期间,CKDW 处理下淋出液 Cu 浓度均略高于 CKCL 处理,有研究表明土柱淋出液中 Cu 浓度随淋滤强度增大而增加^[27]. 尽管土壤 Pb 含量和废渣浸出液 Pb 浓度较高,但所有处理下淋出液 $\rho(Pb)$ 均很低,CKDW 和 CKCL 处理下峰值仅分别为 $0.017 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.016 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,LDW 和 LCL 处理下最高

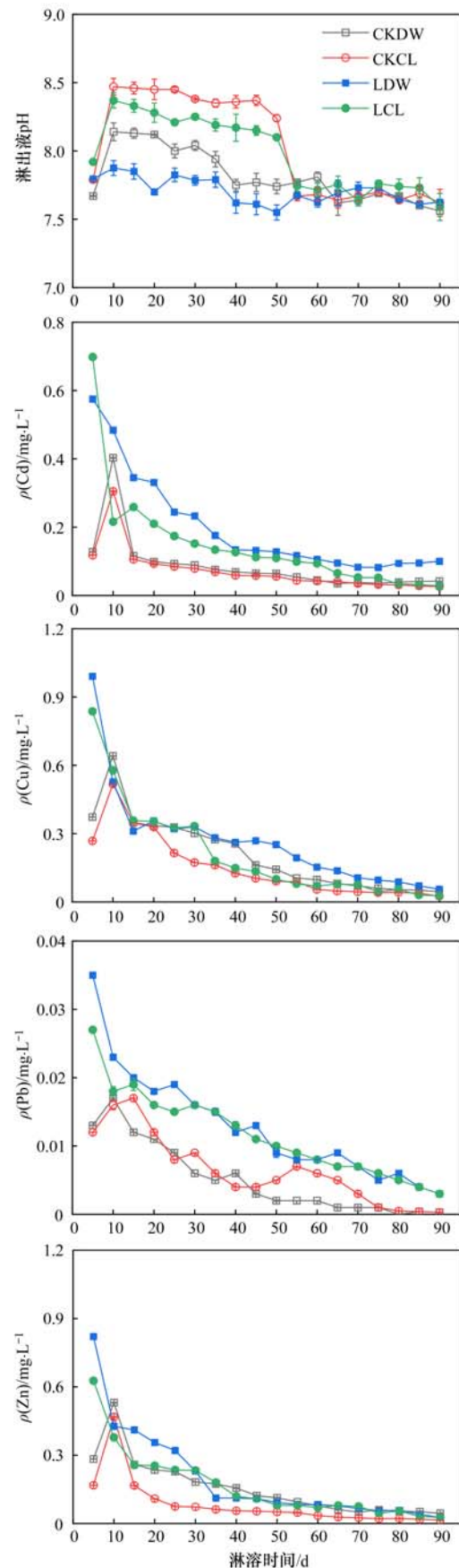


图2 不同淋溶处理下淋出液 pH 值、Cd、Cu、Pb 和 Zn 浓度变化

Fig. 2 Change in pH value and concentrations of leachate Cd, Cu, Pb, and Zn under different leaching treatments

值也仅分别为 $0.035 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.027 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 这与人模拟雨水淋溶锌冶炼渣释放的 Pb 在场地土壤中淋出液浓度低的结果一致^[28], 说明 Pb 在土壤中垂直移动性很低. CKDW 和 CKCL 处理下淋出液中 $\rho(\text{Zn})$ 峰值分别为 $0.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, LCL 和 LDW 处理下 $\rho(\text{Zn})$ 峰值略高于对照处理, 分别为 $0.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 随着淋溶时间增加, 所有处理淋出液中 Zn 浓度接近.

总体来看, 去离子水对照淋溶下淋出液 $\rho(\text{Cd})$ 、 $\rho(\text{Cu})$ 和 $\rho(\text{Zn})$ 范围分别为 $0.026 \sim 0.40$ 、 $0.025 \sim 0.64$ 和 $0.015 \sim 0.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{Pb})$ 低至 $0.00 \sim$

$0.017 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 废渣淋溶液处理下淋出液 $\rho(\text{Cd})$ 范围 $0.028 \sim 0.70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\rho(\text{Cu})$ 范围 $0.027 \sim 0.99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\rho(\text{Zn})$ 范围 $0.026 \sim 0.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 略高于去离子水淋溶, 但均远低于淋溶液相应重金属浓度, 表明该场地土壤剖面对重金属有很强的吸附能力^[9], 可能是由于表层土壤中铝氧化物含量较高. 本课题组前期研究发现, 某锌冶炼地块剖面土壤对 Cd 和 Pb 的吸附量可分别高达 $2\,097 \sim 4\,504 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $4\,376 \sim 10\,564 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[9]. 电镀污泥中重金属在土柱中迁移淋溶实验结果表明, Cu 在土壤中的吸附率高达 $89.3\% \sim 97.7\%$, 降低了其从土

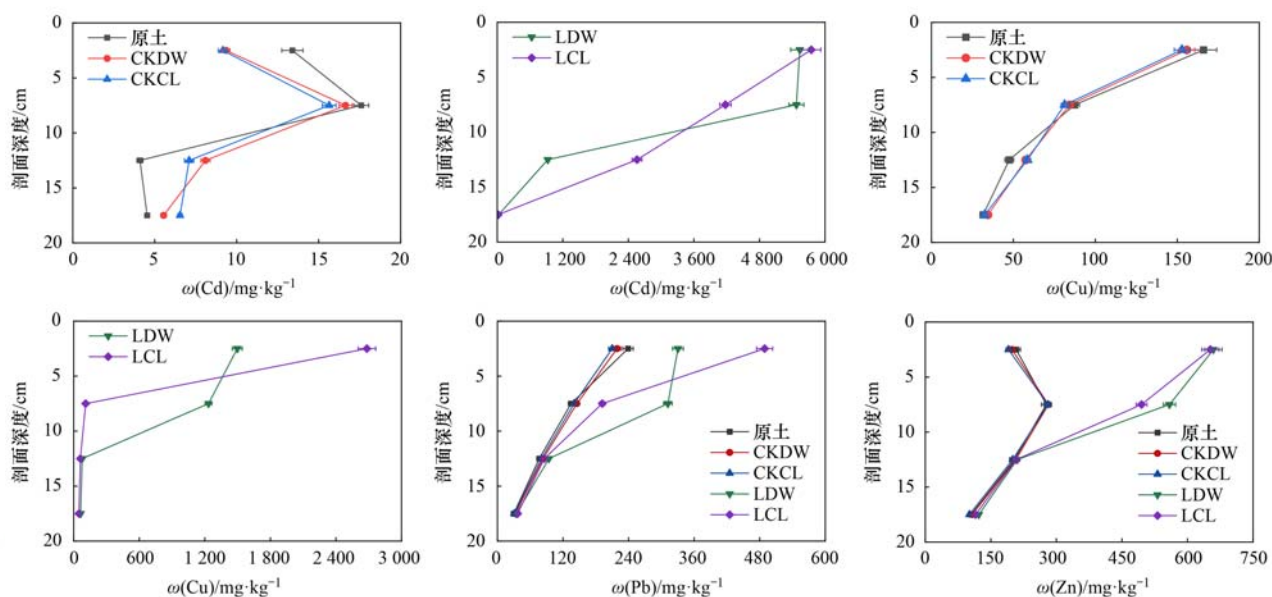


图3 不同淋溶处理下土壤剖面 Cd、Cu、Pb 和 Zn 含量

Fig. 3 Contents of Cd, Cu, Pb, and Zn in soil profiles under different leaching treatments

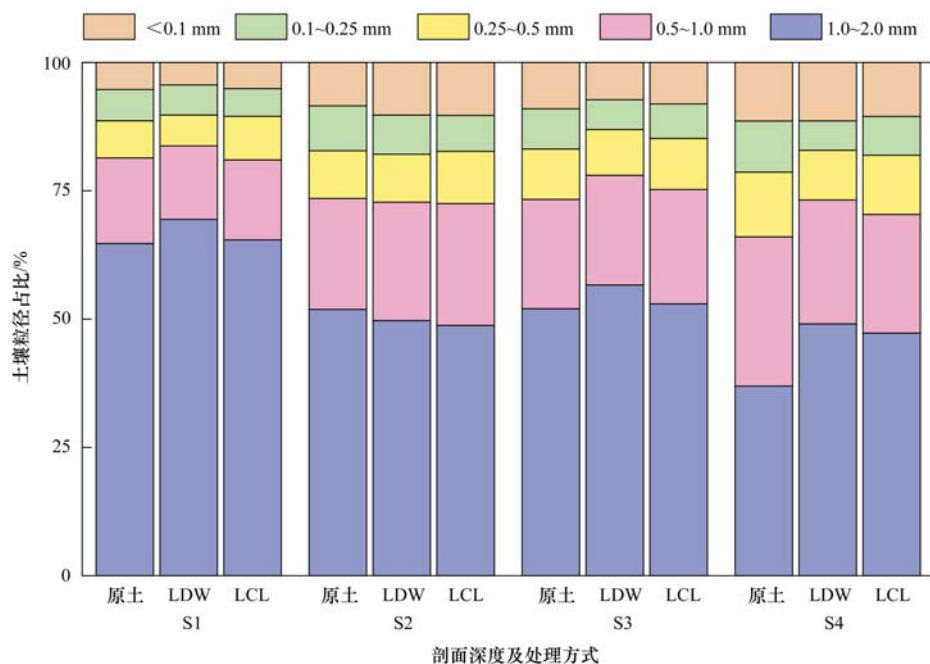


图4 淋溶前后土壤粒径分布

Fig. 4 Change in soil particle size distribution in soil profile

壤中的淋出风险^[26]. 因此, 整个淋溶期间, 各处理淋出液中 Cu、Pb 和 Zn 浓度均低于《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-2017) IV 类水质相应重金属限值 [$\rho(\text{Cu}) \leq 1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\rho(\text{Pb}) \leq 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\rho(\text{Zn}) \leq 5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$], 但对照和废渣浸出液淋溶下淋出液 Cd 浓度分别超过《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-2017) IV 类水质 Cd 限值 ($0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 2.6 ~ 40 倍和 2.8 ~ 70 倍. 这表明该地块剖面土壤在雨水淋溶下存在地下水 Cd 污染风险, 冶炼挥发窑渣堆放此地会进一步增大其污染程度.

2.2 土壤重金属垂向累积分布特征

CKDW 和 CKCL 处理下 0 ~ 5 cm 处土壤重金属均有淋失, 原土 Cd 的淋失率分别为 30.0% 和 32.0%, 5 ~ 10 cm 处淋失率下降至 5.43% 和 11.1%; 10 ~ 15 cm 处土壤 Cd 含量增加, 分别为原土 Cd 含量的 1.98 倍和 1.73 倍(图 3). CKDW 和 CKCL 处理下, 仅 0 ~ 5 cm 处土壤 Cu、Pb 和 Zn 存在淋失, 分别为 6.13% 和 7.93%、8.35% 和 12.1%、4.63% 和 8.48%, 淋失率均较低, 这与广东某铅锌尾矿区连续降雨条件下土壤 Cd 易释放迁移, Cu、Pb 和 Zn 则相对稳定的结果一致^[29]. 10 ~ 15 cm 处土壤

Cu 含量稍有增加, 分别为原土的 1.21 倍和 1.23 倍; 5 ~ 20 cm 处 Pb 含量略有增加, 但也仅为原土 Pb 含量的 1.03 ~ 1.10 倍. 废渣浸出液淋溶下, Cd 的迁移距离较长, 主要累积在 0 ~ 15 cm 处, 而 Cu、Pb 和 Zn 累积在 0 ~ 10 cm 处土壤. LCL 处理下, 0 ~ 5 cm 处 $\omega(\text{Cd})$ 高达 $5749 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别是原土壤和 CKCL 处理的 429 倍和 628 倍, 明显高于 LDW 处理 ($5538 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); 随着土层剖面深度增加, LDW 处理下 5 ~ 10 cm 处土壤 $\omega(\text{Cd})$ 为 $5476 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 明显高于 LCL 处理 ($4177 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); 10 ~ 15 cm 处 LCL 处理下土壤 Cd 含量又明显高于 LDW 处理, 分别为原土 Cd 含量的 225 倍和 624 倍; 15 ~ 20 cm 处土壤 Cd 含量增加幅度较小, 分别比原土壤 Cd 含量增加 5.58 倍和 3.79 倍. LDW 处理下 0 ~ 5 cm、5 ~ 10 cm 处土壤 Cu 累积含量较大, 分别为原土壤的 9.02 倍和 14.1 倍; LCL 处理下 Cu 主要累积在 0 ~ 5 cm 处, 较原土壤 Cu 含量增加 15.2 倍, 而 5 ~ 10 cm 处含量仅增加 25%. LDW 处理下 0 ~ 5 cm、5 ~ 10 cm 处土壤 Pb 含量较原土壤 Pb 含量增加 38% 和 1.31 倍, LCL 处理下相应土层土壤 Pb 含量分别增加 1.05 倍和 42%, 10 ~ 20 cm 处 Pb 含量几乎不增

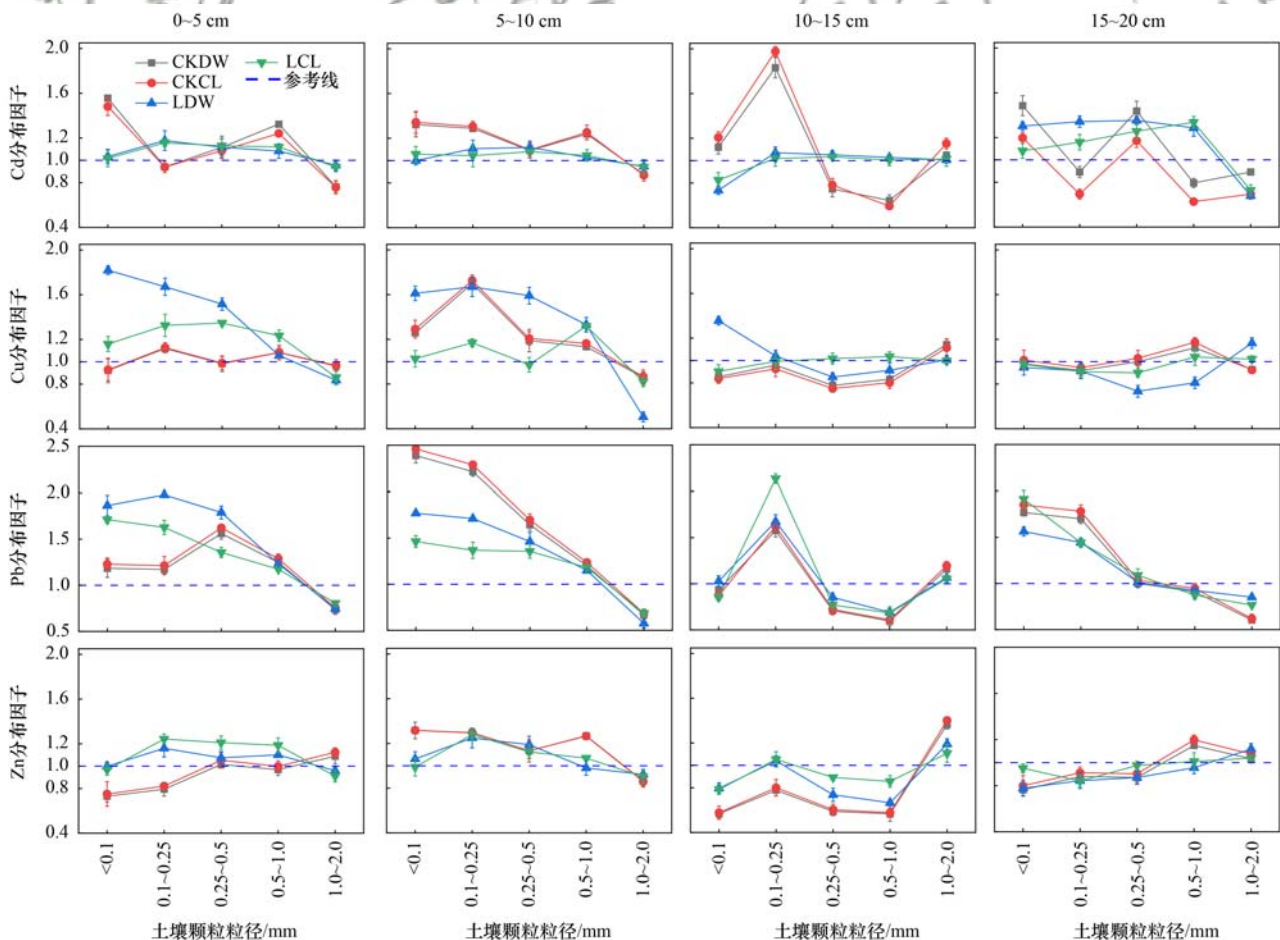


图 5 土壤团聚体粒径中重金属分布因子

Fig. 5 Distribution factors of heavy metals in the aggregates of different sizes

加. LDW 处理下, 0~5 cm、5~10 cm 处土壤 Zn 含量分别为原土壤的 3.17 倍、2.02 倍, LCL 处理则为 3.14 倍、1.78 倍.

总体来看, CKCL 淋溶下原土壤重金属的淋失率高于 CKDW 处理, LCL 处理下 5~10 cm 处土壤中重金属累积量也低于 LDW 处理, 表明持续淋溶会降低土壤对重金属的吸附能力, 这与持续淋溶下淋出液 Cd 浓度高于间歇淋溶结果一致(图 1). 废渣中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 主要累积在上层土壤 0~5 cm 处, 且 Cd、Cu 含量累积倍数高于 Pb 和 Zn 含量, 这可能与其淋滤液中浓度较高有关. 在 10~15 cm 处累积的 $\omega(\text{Cd})$ 可分别高达 $924 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2559 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 迁移深度高于其他元素, 表明其在土壤中的迁移能力较强^[30]. 柱淋溶研究也表明, 尾矿中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 等重金属进入水稻土后主要累积在浅层土壤 0~8 cm 处, 且 Cd 的累积倍数最大, 主要被铁锰氧化物及氢氧化物吸附^[31].

2.3 土壤剖面不同粒径重金属分布因子及负载

2.3.1 淋溶前后土壤粒径分布

从图 4 可知, 原剖面土壤主要粒径为极粗砂(1.0~2.0 mm)和粗砂(0.5~1.0 mm), 占比范围

分别为 37.0%~64.7% 和 16.7%~29.1%. 随剖面深度增加, 粗砂颗粒占比下降, 细颗粒粒径占比增加. 这可能是由于废渣堆场表层土壤主要为外来填土, 砂土占比较大; 同时表层土壤有机物质含量较高, 有利于小粒径土壤颗粒聚集形成大粒径土壤颗粒^[9]. LDW 淋溶后 0~5 cm 处土壤 1.0~2.0 mm 粒径占比增加, <0.1~1.0 mm 粒径比例减少; 而 LCL 处理下 0.5~1.0 mm 粒径比例减少, 细颗粒 <0.1~0.5 mm 比例基本不变. 淋溶后 5~10 cm 处粗颗粒比例较原土有所减少, <0.1 mm 颗粒比例略微增加, 这可能是因为淋溶液产生的水动力使得细颗粒土壤随水流迁移至下层; 此外, 淋溶会产生较大径流剪切力将大粒径土壤颗粒分散成小粒径^[32, 33]. 10~20 cm 处, 废渣浸出液淋溶后土壤粗颗粒比例较原土均略有增加, 细颗粒比例减少, 这可能是由于淋溶过程中, 土层深处受扰动程度较小且细颗粒含量相对较高, 土壤胶结明显^[34]. LDW 处理下, 土壤剖面粗砂颗粒的比例均略高于 LCL 处理, 表明间歇淋溶更易使土壤形成粗砂粒, 这与干湿交替淋溶后 0.25~2 mm 粒级占比始终 >60% 的结论一致^[35].

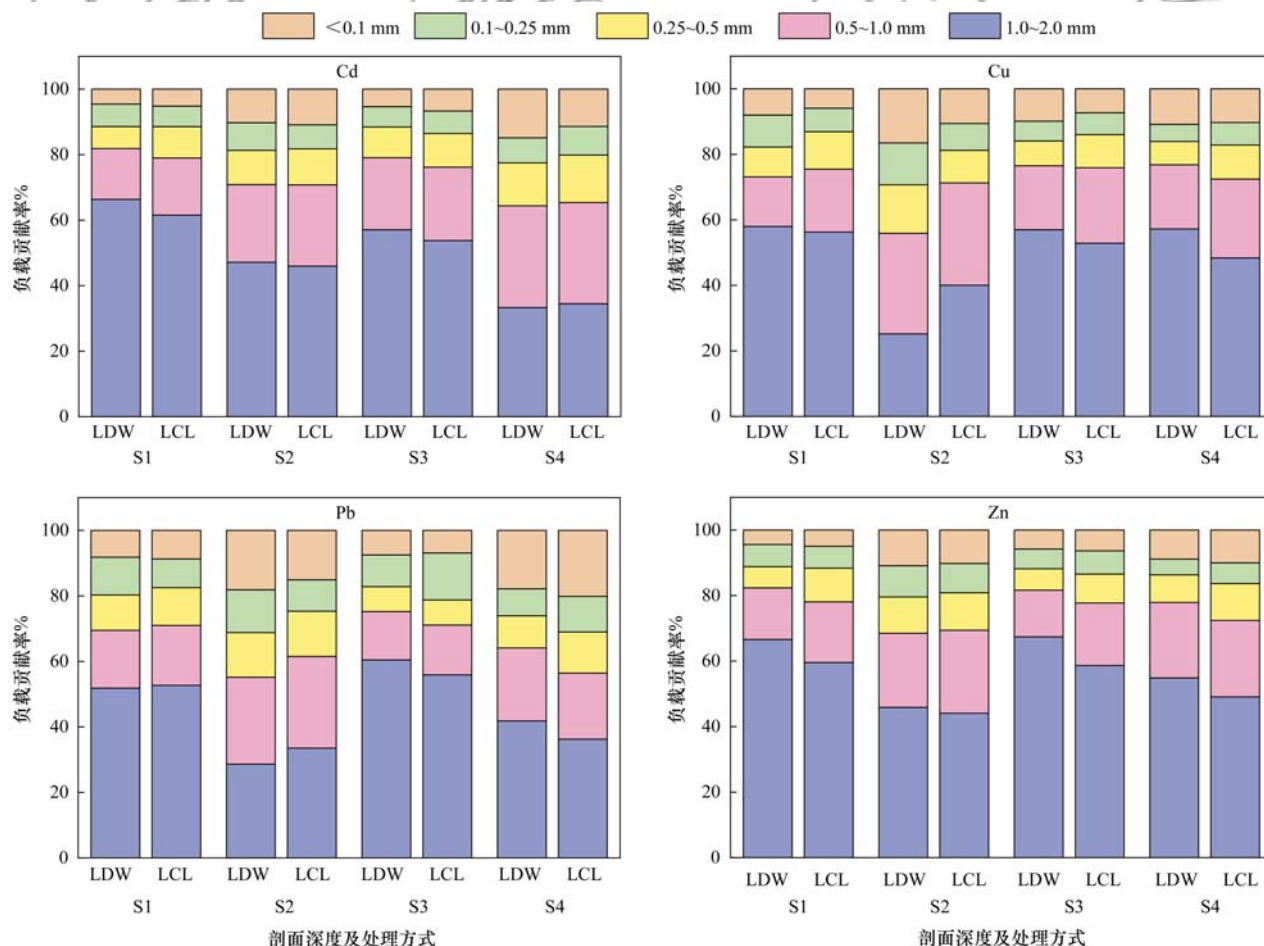


图 6 废渣浸出液淋溶后土壤剖面粒径中重金属质量负载贡献率

Fig. 6 Contribution rate of heavy metal mass loading in soil profile particle size after leaching by slag leachate

2.3.2 土层各粒径重金属的分布和贡献

土壤粒径是影响重金属含量分布的重要因素之一^[36]. 废渣浸出液淋溶下 0~10 cm 处土壤 0.1~1.0 mm 粒径 Cd 分布因子 >1.0 (图 5), 且分布因子随粒径减小呈增加趋势. 这与某废弃冶炼厂土壤团聚体 Cd 含量随粒径减小而增加的结果一致^[37]. 10~15 cm 处 <0.1 mm 粒径 Cd 分布因子较低, 其余粒径分布因子 >1.0; 15~20 cm 处土壤以 <1.0 mm 粒径的 Cd 分布因子较高, 1.0~2.0 mm 粒径的较低. 0~15 cm 处 LDW 和 LCL 处理下各粒径 Cd 分布因子相似, 15~20 cm 处 LDW 处理下 Cd 分布因子以 0.1~1.0 mm 较高, 而 LCL 处理下则以 0.25~1.0 mm 粒径较高. LDW 处理下 0~10 cm 处土壤 Cu 分布因子随粒径减小呈增加趋势, LCL 处理下 0~5 cm 处 <1.0 mm 粒径的 Cu 分布因子较高, 5~10 cm 处 0.1~0.25 mm 和 0.5~1.0 mm 的较高. LDW 处理 10~15 cm 处 <0.1 mm 粒径的 Cu 分布因子 >1.0, 15~20 cm 处 Cu 分布因子 >1.0 的为 1.0~2.0 mm 粒径. 0~10 cm 处 Pb 分布因子随土壤粒径减小呈增加趋势, 10~15 cm 处 0.1~0.25 mm 粒径 Pb 分布因子 >1.0. 这与程剑雄等^[38]研究场地土壤

Pb 更可能富集在小粒径团聚体中的结果相似, 因为小粒径土壤比表面积较大, 对 Pb 的吸附作用较强^[39]. 0~10 cm 处 0.1~1.0 mm 粒径的 Zn 分布因子较高, 10~15 cm 处 Zn 在 0.1~0.25 mm 和 1.0~2.0 mm 粒径上富集, 而 15~20 cm 处 1.0~2.0 mm 的 Zn 分布因子 >1.0. 整体上来看, 0~10 cm 处 Cd 和 Zn 主要分布在 0.1~0.5 mm 的粒径上, Cu 和 Pb 在小粒径的分布因子较高. 持续淋溶和间歇淋溶下重金属在各粒径分布因子大致一致. 相关研究也发现, 重金属元素不仅被束缚在比表面积大的细颗粒 (0.25~0.5 mm), 且在 0.5~1.0 mm 粗粒径的团聚体中也存在富集现象^[37]. 这是由于新输入的重金属最初先被吸附在大颗粒土壤中, 并且含重金属的细颗粒在一定条件下可以聚合形成粗颗粒团聚体等复合因素所造成的^[40]. 重金属在不同粒径团聚体富集的程度差异较大, 其在土壤团聚体中的迁移规律应引起重视.

由图 6 可知, 剖面土壤中 0.5~2.0 mm 粒径颗粒重金属负载较高. 1.0~2.0 mm 粒径对 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的负载贡献率分别为 33.3%~66.4%、25.2%~58.0%、28.6%~60.5% 和 45.9~67.4%,

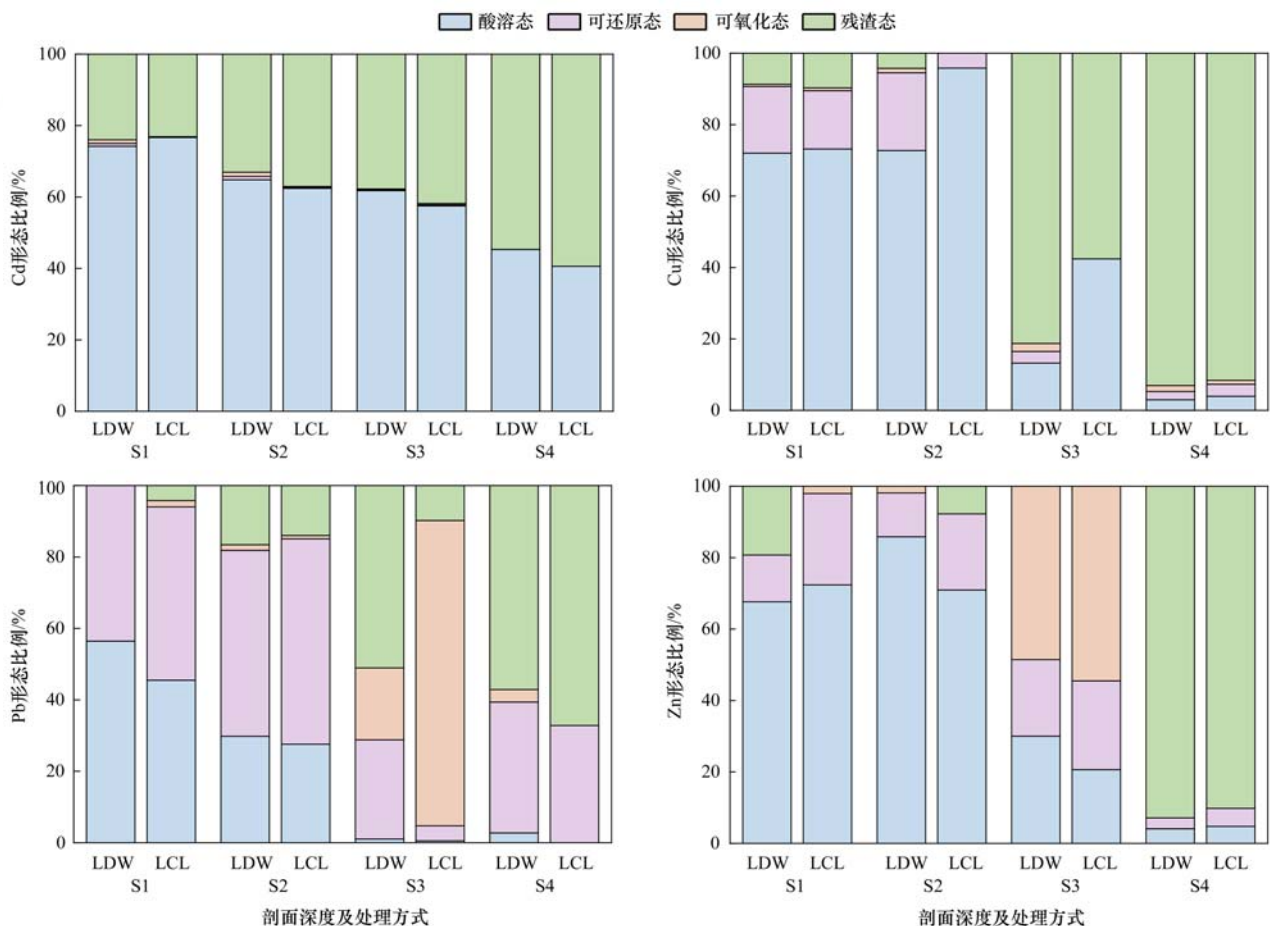


图 7 不同淋溶处理下剖面土壤累积的 Cd、Cu、Pb 和 Zn 赋存形态

Fig. 7 Fractions of Cd, Cu, Pb, and Zn in soil profile under different leaching treatments

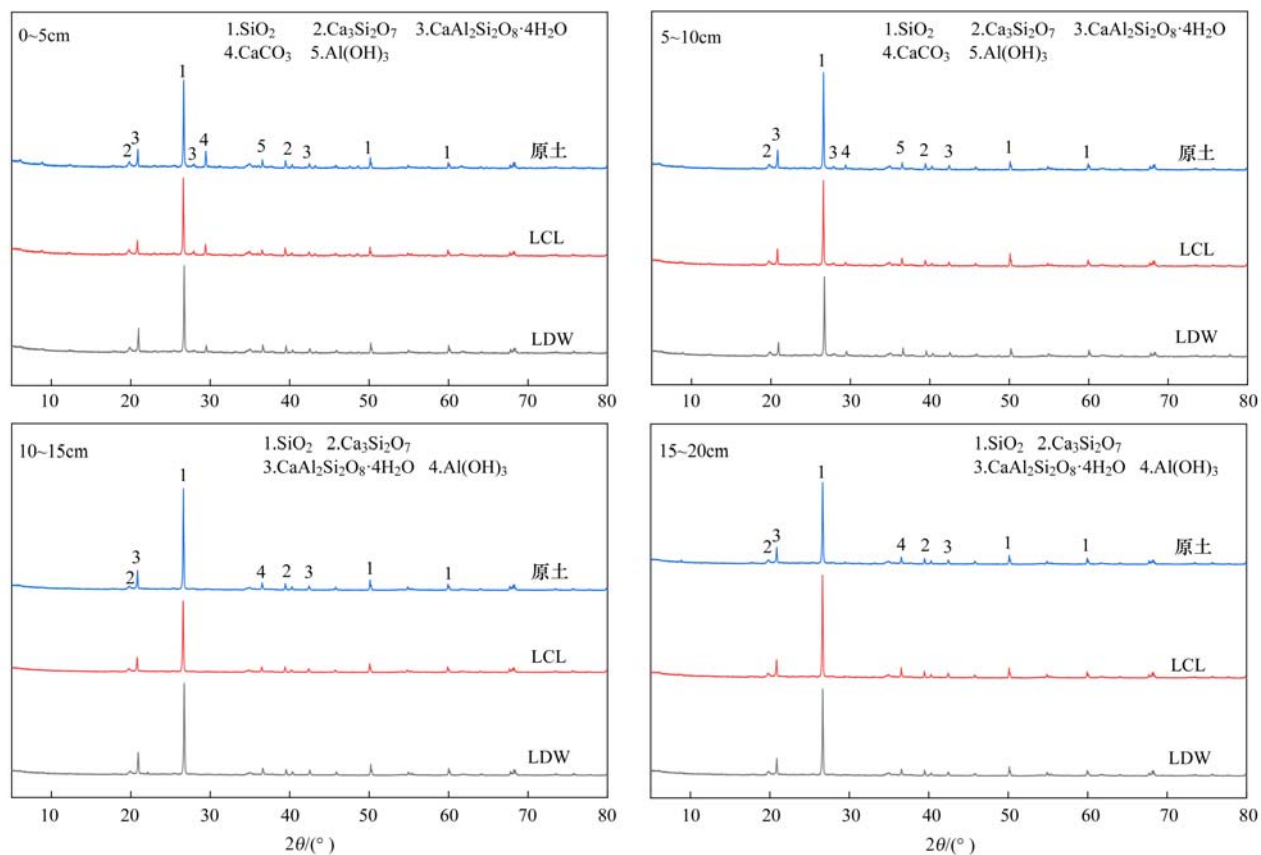


图8 废渣浸出液淋溶处理后土壤剖面 XRD 谱图

Fig. 8 XRD spectra of soil profile under different leaching treatments

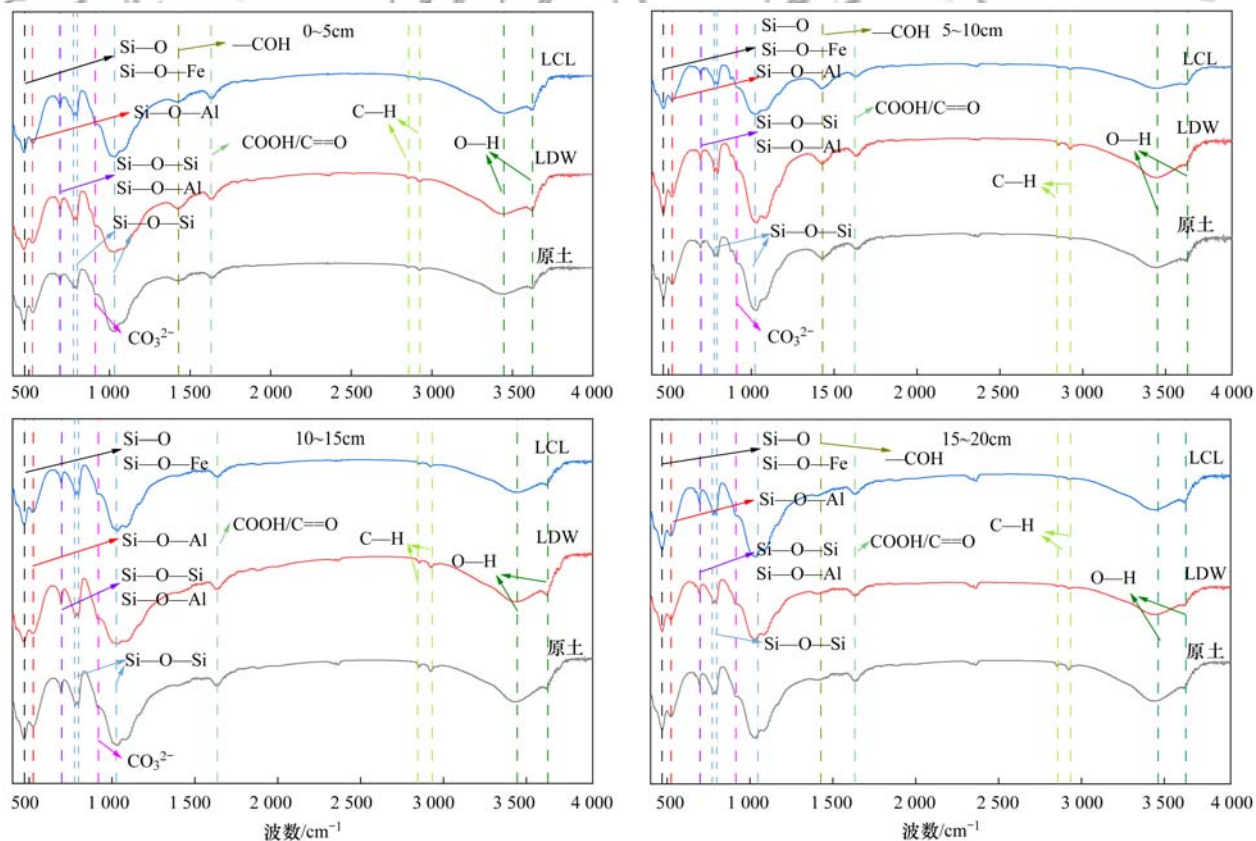


图9 不同淋溶处理下剖面土壤 FTIR 谱图

Fig. 9 FTIR spectra of soil profile under different leaching treatments

0.5 ~ 1 mm 粒径的负载贡献率分别为 15.5% ~ 31.1%、15.1% ~ 31.28%、14.8% ~ 28.0% 和 14.2% ~ 25.4% (图 6)。污灌区土壤 Cd、Cu、Pb 和 Zn 质量负载整体呈现出 (1 ~ 2 mm) > (< 0.25 mm) > (0.50 ~ 1 mm) > (0.25 ~ 0.50 mm) 的趋势,可能是由于不同土壤的细颗粒团聚体和聚合团聚体比例不同^[33]。随着剖面深度的增加,0.25 ~ 0.5 mm 粒径对 Cd 的负载贡献率呈上升趋势,5 ~ 10 cm 处 Cu 以 < 1.0 mm 贡献率较大; 5 ~ 10 cm 处 Pb 以 0.25 ~ 1.0 mm 贡献率较大,Zn 在除 1.0 ~ 2.0 mm 外的各粒径上的质量分数均增加。有研究表明,典型热带林地土壤微团聚体 (< 53 μm) 对 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的累积贡献率为 14.4% ~ 65.0%^[41]。这说明冶炼厂废渣堆放地土壤环境复杂,在进行土壤修复时应考虑粒径对重金属分布的影响。

2.4 土层剖面重金属形态分布

淋溶过程中,离子态重金属会通过吸附、离子交换、共沉淀和表面络合等方式与土壤有机质、Fe、Al 化物和黏土矿物组分等结合,导致不同土层重金属赋存形态存在明显差异^[42]。废渣中 Cd 进入土壤后在 0 ~ 15 cm 处主要以酸提取态存在,比例高达 57.5% ~ 76.7%,随着土壤深度增加其比例呈下降趋势,Cd 的残渣态比例增加,可还原态和可氧化态占比很低(图 7)。有研究表明,某锰矿区土壤剖面酸溶态 Cd 占比也高达 54.4%^[43]。LCL 和 LDW 处理下,0 ~ 5 cm 处 Cu 赋存形态分布无明显差异,但 5 ~ 10 cm 土层中 LCL 处理下酸溶态 Cu 比例(95.8%)显著高于 LDW 处理(72.7%),还原态 Cu 占比(4.17%)明显低于 LDW(21.8%)处理。10 ~ 15 cm 土层中,LCL 处理下酸溶态 Cu(42.4%)占比高于 LDW 处理(13.2%)。0 ~ 10 cm 处土壤外源 Pb 主要以酸溶态(27.6% ~ 56.4%)和可还原态(43.6% ~ 57.5%)形态存在,这与某矿冶区表层土壤 Pb 含量可还原态比例(34% ~ 89%)较高的结果一致^[44]。10 ~ 15 cm 处土壤可氧化态 Pb 比例增加,15 ~ 20 cm 处残渣态比例较其他层明显增加。0 ~ 5 cm 和 5 ~ 10 cm 处土壤外源 Zn 也主要以酸溶态为主,各处理占比分别为 67.2% (LDW)、72.4% (LCL) 和 70.9% (LDW)、85.8% (LCL); 10 ~ 15 cm 土层中可氧化态 Zn 比例明显增加,15 ~ 20 cm 主要以残渣态存在。持续淋溶下可还原态 Zn 比例高于间歇淋溶处理,持续淋溶会促进 0 ~ 5 cm 处残渣态 Zn 的形态转化,间歇淋溶则促进 Zn 向残渣态转化。

2.5 土壤 XRD 和 FTIR 结果分析

从图 8 可看出,淋溶前土壤剖面的矿物相组成相似,主要有 SiO_2 、 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 等,表明土壤是由钙、硅和铝等元素组成的复杂非均质体^[45]。0 ~ 10 cm 处土壤中均出现 CaCO_3 衍射峰,且 0 ~ 5 cm 处土壤中 CaCO_3 矿物衍射峰峰强较高,这可能是外来填土带入 CaCO_3 所致,与土壤 S1 和 S2 的 pH 值较高相一致(表 1)。淋溶 90 d 后土壤剖面物相组成未有明显变化,表明废渣重金属累积在土壤中短时间内尚未形成稳定矿物相,与重金属主要以酸溶态存在结果相一致(图 7)。淋溶后 CaCO_3 峰强明显降低,这是因为淋溶液中 H^+ 与其发生反应溶解。

从图 9 可知,剖面土壤官能团吸收峰位置基本一致。在 470 ~ 1030 cm^{-1} 范围内出现较多 Si、O、Al 和 Fe 复合物吸收峰,表明土壤中铝硅酸盐氧化物丰富,与 XRD 结果一致。 $-\text{OH}$ 参与土壤吸附重金属反应本质为离子交换, $-\text{OH}$ 可被重金属离子占据。3450 cm^{-1} 处强宽峰谱带为羟基($-\text{OH}$)的振动^[46],淋溶后的 5 ~ 10 cm 处土壤 $-\text{OH}$ (3450 cm^{-1}) 的吸收峰峰强略微下降,表明其可能与重金属发生结合。1600 ~ 1500 cm^{-1} 附近的吸收峰是羰基团($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动引起,也易与重金属离子发生络合作用^[47],淋溶后 0 ~ 5 cm 处土壤 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰略微向右偏移,推测其与金属离子发生了络合反应成键。10 ~ 20 cm 处土壤吸收峰变化不明显,这可能与其富集外源重金属较少有关。因此,剖面土壤中铝硅酸盐胶体具有较大比表面积,同时表面存在大量羟基($-\text{OH}$)和含氧阴离子($\text{C}=\text{O}$)官能团,能与外源废渣中重金属发生络合和离子交换等专性吸附,将其固持且主要累积在浅层土壤^[48]。

3 结论

(1) 锌冶炼地块土壤剖面有较强的酸缓冲能力和吸附能力,锌挥发窑渣释放的 Cd、Cu、Pb 和 Zn 等重金属大部分被吸附和固持在浅层土壤中,Cd 的迁移距离较长。土层剖面 0.1 ~ 1.0 mm 粒径上 Cd、Pb 和 Zn 分布因子 > 1,0.5 ~ 2.0 mm 粒径对废渣 Cd、Cu 和 Zn 等重金属的累积贡献率较高,< 0.25 mm 粒径对 Pb 的累积贡献率大。

(2) 废渣中 Cd、Cu 和 Zn 进入土壤后主要以酸溶态存在,Pb 更易在表层固持并转化为较稳定的可还原态。土壤羟基($-\text{OH}$)、羰基($\text{C}=\text{O}$)官能团和铁铝硅酸盐氧化物等对外源重金属发挥固持作用。去离子水和废渣浸出液淋溶下,剖面地块土壤淋出液 Cd 浓度均超过《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-2017) IV 类水质 Cd 限值,存在地下水 Cd 污染风险。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2019 中国生态环境状态公报[R]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2020.
- [2] Zeng J Q, Luo X H, Cheng Y Z, *et al.* Spatial distribution of toxic metal(loid)s at an abandoned zinc smelting site, Southern China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **425**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127970.
- [3] Shen F, Liao R M, Ali A, *et al.* Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, **139**: 254-262.
- [4] Liang X Y, Wang C, Song Z C, *et al.* Soil metal(loid)s pollution around a lead/zinc smelter and source apportionment using isotope fingerprints and receptor models[J]. *Applied Geochemistry*, 2021, **135**, doi: 10.1016/j.apgeochem.2021.105118.
- [5] 邓新辉, 柴立元, 杨志辉, 等. 铅锌冶炼废渣堆场土壤重金属污染特征研究[J]. *生态环境学报*, 2015, **24**(9): 1534-1539.
- [5] Deng X H, Chai L Y, Yang Z H, *et al.* Study of the characteristics of heavy metal pollution at Pb/Zn smelting slag site[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, **24**(9): 1534-1539.
- [6] Qi S Q, Li X X, Luo J, *et al.* Soil heterogeneity influence on the distribution of heavy metals in soil during acid rain infiltration: experimental and numerical modeling[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, **322**, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116144.
- [7] Elbana T A, Selim H M, Akrami N, *et al.* Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: influence of kinetics[J]. *Geoderma*, 2018, **324**: 80-88.
- [8] Guo Z H, Zhang Y X, Xu R, *et al.* Contamination vertical distribution and key factors identification of metal(loid)s in site soil from an abandoned Pb/Zn smelter using machine learning[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, **856**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.159264.
- [9] 刘凌青, 肖细元, 郭朝晖, 等. 锌冶炼地块剖面土壤对镉、铅的吸附特征及机制[J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 4015-4023.
- [9] Liu L Q, Xiao X Y, Guo Z H, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of Cd and Pb in tiered soil profiles from a zinc smelting site[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 4015-4023.
- [10] Shen Q, Demisie W, Zhang S, *et al.* The association of heavy metals with iron oxides in the aggregates of naturally enriched soil[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, **104**(1): 144-148.
- [11] Huang B, Li Z W, Huang J Q, *et al.* Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **264**: 176-183.
- [12] 罗谦, 李英菊, 秦樊鑫, 等. 铅锌矿区周边耕地土壤团聚体重金属污染状况及风险评估[J]. *生态环境学报*, 2020, **29**(3): 605-614.
- [12] Luo Q, Li Y J, Qin F X, *et al.* Contamination status and risk assessment of heavy metals in soil aggregates of Pb-Zn mining area[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, **29**(3): 605-614.
- [13] 乐文喜, 王涛, 王鹏程, 等. 云南某冶炼废渣堆渗滤液产生及其影响因素研究[J]. *安全与环境工程*, 2022, **29**(3): 187-198.
- [13] Le W X, Wang T, Wang P C, *et al.* Leachate generation and influencing factors of a smelting waste slag pile in Yunnan[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2022, **29**(3): 187-198.
- [14] Zhang Y X, Li T S, Guo Z H, *et al.* Spatial heterogeneity and source apportionment of soil metal(loid)s in an abandoned lead/zinc smelter[J]. *Journal of Environmental Science*, 2023, **127**: 519-529.
- [15] GB 36600-2018, 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].
- [16] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [17] LY/T 1225-1999, 森林土壤颗粒组成(机械组成)的测定[S].
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [19] 蒋玉莲, 余京, 王锐, 等. 渝东南典型地质高背景区土壤重金属来源解析及污染评价[J]. *环境科学*, 2023, **44**(7): 4017-4026.
- [19] Jiang Y L, Yu J, Wang R, *et al.* Source analysis and pollution assessment of soil heavy metals in typical geological high background area in Southeastern Chongqing[J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(7): 4017-4026.
- [20] 王润珑, 徐应明, 王农, 等. 天津污灌区菜地土壤团聚体中有机碳和重金属含量特征[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(11): 4490-4496.
- [20] Wang R L, Xu Y M, Wang N, *et al.* Characteristics of organic carbon and heavy metals in aggregates of wastewater irrigation soils of Tianjin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(11): 4490-4496.
- [21] 向何锋, 严裕州, 许楷, 等. 降雨条件下生物炭对土壤镉迁移性的影响[J]. *水土保持研究*, 2021, **28**(3): 126-132.
- [21] Xiang H F, Yan Y Z, Xu K, *et al.* Effects of biomass ash on soil cadmium migration under rainfall conditions[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2021, **28**(3): 126-132.
- [22] Kopáček J, Kaňa J, Bičárová S, *et al.* Climate change increasing calcium and magnesium leaching from granitic alpine catchments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(1): 159-166.
- [23] 卓小可, 程中华, 张弛, 等. 酸沉降背景下太湖流域碱基离子流失特征模拟研究[J]. *环境工程技术学报*, 2022, **12**(3): 666-674.
- [23] Zhuo X K, Cheng Z H, Zhang C, *et al.* Simulation study on the characteristics of base ion loss in Taihu Lake Watershed under the background of acid deposition[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2022, **12**(3): 666-674.
- [24] Lu C, Wu Y G, Hu S H. Drying-wetting cycles facilitated mobilization and transport of metal-rich colloidal particles from exposed mine tailing into soil in a gold mining region along the Silk Road[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**(12), doi: 10.1007/s12665-016-5812-1.
- [25] 李如艳, 崔红标, 刘笑生, 等. 模拟酸雨对磷酸二氢钾钝化污染土壤 Cu、Cd、Pb 和 P 释放的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, **12**(1): 227-234.
- [25] Li R Y, Cui H B, Liu X S, *et al.* Effects of simulated acid rain on release of Cd, Cu, Pb and phosphorus in contaminated soil immobilized by potassium dihydrogen phosphate[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, **12**(1): 227-234.
- [26] 王舒文, 肖小芹, 张弛, 等. 电镀污泥中重金属溶出动力学及其在土壤中的归趋[J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(10): 4150-4160.
- [26] Wang S W, Xiao X Q, Zhang C, *et al.* Dissolution kinetics of heavy metals in electroplating sludge and their fate in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(10): 4150-4160.

- [27] 陈红丹, 郝喆, 陈娜, 等. 降雨条件下植物修复分层尾矿土壤重金属迁移的模拟分析[J]. 有色金属科学与工程, 2022, **13**(4): 126-134.
- Chen H D, Hao Z, Chen N, *et al.* Simulation experiment analysis of heavy metal migration in layered tailings soil by phytoremediation under rainfall conditions[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2022, **13**(4): 126-134.
- [28] 郭佳雯, 廖敏, 谢晓梅, 等. 铅锌冶炼厂冶炼渣淋溶释放的铅在红壤中垂直迁移特征[J]. 环境污染与防治, 2021, **43**(8): 990-996, 1009.
- Guo J W, Liao M, Xie X M, *et al.* Characteristics of vertical migration of Pb released from smelting slag of lead-zinc smelter in red soil area[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2021, **43**(8): 990-996, 1009.
- [29] Hao X R, Yi X Y, Dang Z, *et al.* Heavy metal sources, contamination and risk assessment in legacy Pb/Zn mining tailings area: field soil and simulated rainfall[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2022, **109**(4): 636-642.
- [30] Wang M, Liu Y B, Shi H D, *et al.* Yielding hydroxyl radicals in the Fenton-like reaction induced by manganese (II) oxidation determines Cd mobilization upon soil aeration in paddy soil systems[J]. *Environmental Pollution*, 2022, **292**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118311.
- [31] 刘继东, 任杰, 陈娟, 等. 酸雨淋溶条件下赤泥中重金属在土壤中的迁移特性及其潜在危害[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36**(1): 76-84.
- Liu J D, Ren J, Chen J, *et al.* Migration characteristics and potential hazards of heavy metals from bauxite residue to soil under simulated acid rain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, **36**(1): 76-84.
- [32] 李星燃, 高鹏, 祝妍华, 等. 界面化学与水力学作用下的生物炭在砂柱中的迁移特性[J]. 环境化学, 2020, **39**(5): 1410-1419.
- Li X R, Gao P, Zhu Y H, *et al.* Migration characteristics of biochar in sand column under the influence of interface chemistry and hydraulics[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(5): 1410-1419.
- [33] Wang L, Shi Z H. Size selectivity of eroded sediment associated with soil texture on steep slopes[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2015, **79**(3): 917-929.
- [34] 王伟全, 徐冬莹, 杨文昊, 等. 污灌区土壤团聚体重金属含量分布特征研究[J]. 土壤通报, 2022, **53**(3): 701-709.
- Wang W Q, Xu D Y, Yang W H, *et al.* Distribution characteristics of heavy metals contents in soil aggregates of sewage irrigation area[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2022, **53**(3): 701-709.
- [35] 石璞, Yang C D, 赵鹏志. 间歇性降雨对土壤团聚体粒级及磷、铜、锌富集的影响[J]. 土壤学报, 2021, **58**(4): 948-956.
- Shi P, Yang C D, Zhao P Z, *et al.* Effect of intermittent rainfall on size distribution and phosphorus, copper and zinc enrichment of soil aggregates[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, **58**(4): 948-956.
- [36] 代豫杰, 郭建英, 董智, 等. 不同沙生灌木下土壤颗粒及重金属空间分布特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(11): 4809-4818.
- Dai Y J, Guo J Y, Dong Z, *et al.* Spatial distribution of soil particles and heavy metals under different psammophilic shrubs in the Ulan Buh Desert[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(11): 4809-4818.
- [37] 强瑀, 李英菊, 罗谦, 等. 典型铅锌矿区耕地土壤团聚体重金属含量与农作物含量相关性及其风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(12): 5967-5976.
- Qiang Y, Li J Y, Luo Q, *et al.* Relationship characteristics and risk assessment of heavy metal contents in soil aggregates and in crops around a typical Pb-Zn mining area[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(12): 5967-5976.
- [38] 程剑雄, 谢更新, 丁文川, 等. 化学淋洗对土壤团聚体稳定性及其重金属赋存形态的影响[J]. 重庆大学学报, 2021, **44**(4): 86-96.
- Cheng J X, Xie G X, Ding W C, *et al.* Effects of chemical washing on the stability of soil aggregates and the form of heavy metals[J]. *Journal of Chongqing University*, 2021, **44**(4): 86-96.
- [39] Huang B, Li Z W, Li D Q, *et al.* Distribution characteristics of heavy metal(loid)s in aggregates of different size fractions along contaminated paddy soil profile[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(30): 23939-23952.
- [40] Varrica D, Dongarrà G, Sabatino G, *et al.* Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy[J]. *Environmental Geology*, 2003, **44**(2): 222-230.
- [41] 龚仓, 徐殿斗, 成杭新, 等. 典型热带林地土壤团聚体颗粒中重金属的分布特征及其环境意义[J]. 环境科学, 2013, **34**(3): 1094-1100.
- Gong C, Xu D D, Cheng H X, *et al.* Distribution characteristics and environmental significance of heavy metals in soil particle size fractions from tropical forests in China[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(3): 1094-1100.
- [42] 王庆鹤, 孙若楠, 蔡深文, 等. 某锰矿区土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022, (5): 102-110.
- Wang Q H, Sun R N, Cai S W, *et al.* Speciation transformation and ecological risk assessment of heavy metals in soil profile of a manganese ore area[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022, (5): 102-110.
- [43] 王诚煜, 李玉超, 于成广, 等. 葫芦岛东北部土壤重金属分布特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2021, **41**(11): 5227-5236.
- Wang C Y, Li Y C, Yu C G, *et al.* Distribution characteristics and sources of soil heavy metals in soils in the area of northeastern Huludao City[J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(11): 5227-5236.
- [44] He B H, Xie W X, Wang Y H, *et al.* Distribution characteristics of heavy metals and Pb isotope in profile soils from a mining and smelting area in Northwestern China[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2021, doi: 10.1155/2021/5913182.
- [45] Wang G Y, Pan X M, Zhang S R, *et al.* Remediation of heavy metal contaminated soil by biodegradable chelator-induced washing: efficiencies and mechanisms[J]. *Environmental Research*, 2020, **186**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109554.
- [46] He Z F, Xu Y T, Yang X L, *et al.* Passivation of heavy metals in copper-nickel tailings by *in-situ* bio-mineralization: a pilot trial and mechanistic analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **838**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.156504.
- [47] Cao X D, Ma L N, Gao B, *et al.* Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(9): 3285-3291.
- [48] 陈凌源, 何海霞, 赵幼琳, 等. 非溶解性有机质对沿岸带土壤铜吸附及老化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, **40**(8): 1696-1706.
- Chen L Y, He H X, Zhao Y L, *et al.* Influence of non-dissolved organic matter on the adsorption and aging of copper in riverbank soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, **40**(8): 1696-1706.

CONTENTS

Elucidating the Impacts of Meteorology and Emission Changes on Concentrations of Major Air Pollutants in Major Cities in the Yangtze River Delta Region Using a Machine Learning De-weather Method	FU Wen-xing, HUANG Lin, DING Jia-hao, <i>et al.</i> (5879)
Impact of Emission Reduction in Different Sectors on Air Quality and Atmospheric Temperature in Eastern China	LONG Zi-yu, ZHU Jia, LI Ke, <i>et al.</i> (5889)
Analysis of Spatio-temporal Characteristics of Air Quality, Meteorological Impact, and Emission Reduction Effect During the Winter Olympics in Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Areas	HOU Lu, ZHU Yuan-yuan, LIU Bing, <i>et al.</i> (5899)
Emission Trends and Reduction Potential of VOCs from Printing Industry in China	LIANG Xiao-ming, WU Peng-zhen, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> (5915)
Analysis of VOCs Emission Characteristics and Emission Reduction Potential of Typical Industries in Jinan, China	WU Wen-lu, SHAN Chun-yan, ZHAO Jing-lin, <i>et al.</i> (5924)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Lishui Area of Nanjing	RUAN Zhao-yuan, YAN Ou, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (5933)
Spatio-temporal Change in City-level Greenhouse Gas Emissions from Municipal Solid Waste Sector in China During the Last Decade and Its Potential Mitigation	ZHANG Ting-xue, GAO Shu-dan, TENG Xiao, <i>et al.</i> (5946)
Spatiotemporal Distribution Characteristics of Air Pollution and Health Risks in Key Cities of China	TU Pei-yue, YANG Huan, CHEN Lan-zhou, <i>et al.</i> (5954)
Spatial and Temporal Variations in PM ₁ Concentration and its Correlation with AOD in China from 2014 to 2017	YUAN Li-mei, MA Fang-fang, BIAN Ze, <i>et al.</i> (5964)
Characteristics and Generation Mechanism of Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group	MA Jie-li, LUO Da-tong, LIU Xin, <i>et al.</i> (5975)
Characteristics and Cause of PM _{2.5} During Haze Pollution in Winter 2022 in Zhoukou, China	MA Ying-ge, YANG Lu, DI Rui-miao, <i>et al.</i> (5986)
Characterization and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} in Lanzhou	MA Ke-jing, SUN Li-juan (5997)
Characteristics of Atmospheric Dust Fall Pollution and Its Chemical Composition and Mass Reconstruction in Mentougou District of Beijing	WANG Zhi-yao, YAO Qi, LÜ Fu, <i>et al.</i> (6007)
Ozone Pollution Characteristics and Formation Mechanism in a Typical Tropical Seaside City	HAN Shu-yan, ZHANG Xin, XIE Rong-fu, <i>et al.</i> (6015)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Surface Water in Kuaize River Basin at the Upper Pearl River	TAO Lan-chu, CUN De-xin, TU Chun-lin, <i>et al.</i> (6025)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Surface Water and Groundwater in Huainan Coal Mine Area	LIU Hai, KANG Bo, GUAN Zheng-ting, <i>et al.</i> (6038)
Hydrochemical Characteristics and Pollution Source Identification of Groundwater in Plain Area of Barkol-Yiwu Basin	JIANG Feng, ZHOU Jin-long, ZHOU Yin-zhu, <i>et al.</i> (6050)
Identification of Nitrate Source and Transformation Process in Shallow Groundwater Around Dianchi Lake	CHEN Qing-fei, CHEN An-qiang, CUI Rong-yang, <i>et al.</i> (6062)
Analysis of Influencing Factors on the Accumulation and Distribution of Heavy Metals in Soil of a Typical Lead-zinc Mine Watershed	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (6071)
Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment in Karst Basin Around a Lead-Zinc Mine	LIAO Hong-wei, JIANG Zhong-cheng, ZHOU Hong, <i>et al.</i> (6085)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Heavy Metals in Main Rivers Sediments and Ecological Risk Assessment in Kaifeng City	DING Ya-peng, LU Xi-hao, WANG Xiao-jing, <i>et al.</i> (6095)
Evaluation and Prediction of Environmental Capacities of Heavy Metals in the Surface Sediments of Lakes in Huoqiu County	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (6106)
Metabarcoding Profiling of Phytoplankton Communities Associated with Algal Blooms and Determining Related Drivers in Baiyangdian Lake ...	CHEN Ting, DU Xun, CHEN Yi-yong, <i>et al.</i> (6116)
Driving Factors Analyze of Phytoplankton Community by Comparison of Population and Functional Groups and Water Quality Evaluation in Dongting Lake	YAN Guang-han, YIN Xue-yan, WANG Xing, <i>et al.</i> (6125)
Distribution Characteristics and Environmental Driving Factors of Cyanobacteria Community in Impounded Lakes and Reservoirs in Shandong on the East Route of South-to-North Water Diversion Project	WEI Jie-lin, CUI Yu-jing, LI Yi-zhen, <i>et al.</i> (6137)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical Active Compounds in Guangdong Province	LUO Jia-hao, WANG Yu-kai, YUAN Ke, <i>et al.</i> (6149)
Characteristics of Microplastic-derived Dissolved Organic Matter(MPDOM) and the Complexation Between MPDOM and Sulfadiazine/Cu ²⁺	WANG Xiao, YAN Cai-xia, NIE Ming-hua, <i>et al.</i> (6159)
Photodegradation of Plastic Blends in Seawater and Its Risk to the Marine Environment	ZHANG Hong-yu, GAO Jia-wei, CHEN Si-bao, <i>et al.</i> (6172)
Preparation of Iron-improved Blue Algae Biochar and Its Co-adsorption Mechanism for Phosphorus in Surface Water	HAN Jie, HUANG Xin, YANG Kun-lun, <i>et al.</i> (6181)
Estimation and Critical Source Area Identification of Non-point Source Pollution Based on Improved Export Coefficient Models; A Case Study of the Upper Beiyun River Basin	LI Hua-lin, ZHANG Shou-hong, YU Pei-dan, <i>et al.</i> (6194)
Characteristics of Bacterial Community Structure in the Sediment of Rural Black and Odorous Water Bodies	REN Hong-wei, TIAN Yan-fang, LU Jin-xia, <i>et al.</i> (6205)
Impacts of Human Activities on the Net Primary Productivity of Vegetation in Chengde's Transitional Region from Plateau to Plain in the Context of Climate Change	SHAN Zhen-dong, LIU Dun, LUO Han, <i>et al.</i> (6215)
Meta-analysis on the Effects of Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Content in Terrestrial Ecosystems	YANG Ling-fang, KONG Dong-yan, DIAO Jing-wen, <i>et al.</i> (6226)
Effects of Biochar Application on Soil Organic Nitrogen Component and Active Nitrogen in <i>Eucalyptus</i> Plantations After Five Years in Northern Guangxi	CAO Yang, SHEN Yu-yi, CHEN Yun-shuang, <i>et al.</i> (6235)
Response of Organic Carbon Mineralization to Nitrogen Addition in Micro-aerobic and Anaerobic Layers of Paddy Soil	MAO Wan-qiong, XIA Yin-hang, MA Chong, <i>et al.</i> (6248)
Effects of Conservation Tillage on Herbicide Residues in Maize Field Soil	LIU Yuan, WANG Zu-cheng, LIU Mei-hua, <i>et al.</i> (6257)
Research Progress on Toxicity of Microplastics in Soil to Terrestrial Plants and Their Degradation Mechanism	LIU Wei, LI Yu-xin, RONG Sa-shuang, <i>et al.</i> (6267)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Soil in Danjiangkou Reservoir Area of South-to-North Water Diversion Project	WANG Feng, GONG Wei, LIU Zhe, <i>et al.</i> (6279)
Accumulation Characteristics, Sources, and Health Risks of Soil Lead of Urban Parks in Beijing	AN Jiang-mei-duo, ZHANG Rui-qing, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (6287)
Vertical Migration Characteristics and Fate of Heavy Metals from Zinc Smelting Slag in Soil Profile	YANG Ai-ping, WANG Xiao-yan, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (6297)
Ecological Risk Assessment and Migration and Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soil-crop System from Typical Pyrite Mining Area	CHENG Xiao-meng, ZHAO Chen, WU Chao, <i>et al.</i> (6309)
Interaction and Transport Characteristics of Lead and Cadmium in Different Soil-wheat Systems	KOU Meng, FAN Yu, SU Meng-xian, <i>et al.</i> (6319)
Distribution and Transport of Cadmium and Arsenic in Different Aboveground Parts of Wheat After Flowering	WANG Qiu-shi, HUA Gui-li, LI Xiang-yu, <i>et al.</i> (6328)
Effects of Vegetation Types and Seasonal Dynamics on the Diversity and Function of Soil Bacterial Communities in the Upper Reaches of the Heihe River	WANG Zhu, LIU Yang, WANG Fang, <i>et al.</i> (6339)
Ecological Responses of Soil Bacterial Communities to Heavy Metal Contamination Surrounding a Typical Coal-based Industrial Region	ZHENG Dan-feng, LIU Di, SU Chao, <i>et al.</i> (6354)
Effects of Aeration Methods on Microbial Diversity and Community Structure in Rice Rhizosphere	XIAO De-shun, XU Chun-mei, WANG Dan-ying, <i>et al.</i> (6362)
Response of Nitrification Potential and Ammonia Oxidation Microbial Community in Purple Soils to the Application of Biochar Combined with Chemical Fertilizer and Manure	LI Yue, WANG Zi-fang, JIA Li-juan, <i>et al.</i> (6377)
Effect of Continuous Cropping on the Physicochemical Properties, Microbial Activity, and Community Characteristics of the Rhizosphere Soil of <i>Codonopsis pilosula</i>	YANG Yang, LI Hai-liang, MA Kai-li, <i>et al.</i> (6387)
Effect of Manure Application on the Adsorption of Antibiotics to Soil	LUO Shan, HU Jin-sheng, TANG Xiang-yu, <i>et al.</i> (6399)
Relationship Between Carbon Emissions and Economic Development of Industrial Parks Based on Decoupling Index	CHEN Si-yu, LIU Jing-ru, SUN Guang-ming (6412)
Characteristics of Municipal Solid Waste in Some Urban Agglomeration in the Past Five Years	WANG Xiao-bo, LIU An-qi, ZHONG Hui-qiong, <i>et al.</i> (6421)