

湘西汞矿区土壤中重金属的空间分布特征及其生态环境意义

孙宏飞^{1,2}, 李永华^{1*}, 姬艳芳^{1,2}, 杨林生¹, 王五一¹

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:采用 HG-ICP-AES 和 ICP-MS 法测定了湘西茶田汞矿区典型土壤剖面(远离矿口处的自然土壤剖面 P_1 、矿口附近的自然土壤剖面 P_2 和汞矿渣下覆土壤剖面 P_3)不同层次的土壤及矿区的矿石、废矿和矿渣等环境样品中 Hg 及其它重金属的含量,在此基础上,结合富集系数法和相关分析等地统计学方法,探讨了汞矿区土壤中 Hg 等重金属的来源、分布及迁移特征.结果表明, Hg 在 P_1 剖面中呈底层富集趋势,而在 P_2 、 P_3 剖面中均表现出明显的表层富集现象; P_2 、 P_3 剖面土壤都遭受了 Hg 的污染,但 P_3 的污染更为严重,其土壤表层的 Hg 含量达到 $640 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,剖面 Hg 平均含量为 $(76.74 \pm 171.71) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Hg 向下迁移的深度超过 100 cm,分别高于 P_2 的 $6.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $(2.74 \pm 1.90) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 40 cm;除成矿元素 Hg 污染严重外,矿区土壤中还存在着 Cd、As、Pb、Zn 的污染,且以 Cd 的污染较为严重;矿区土壤剖面中重金属的迁移能力为 $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{As} > \text{Zn} \approx \text{Pb}$,并受元素在表土层的含量及土壤理化参数的影响.研究表明,矿区土壤剖面中重金属的来源、分布及迁移既受原生地质环境的影响,更与人类采矿活动密切相关.

关键词:汞; 土壤剖面; 矿渣; 重金属; 迁移

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1159-07

Spatial Distribution and Ecological Significance of Heavy Metals in Soils from Chatian Mercury Mining Deposit, Western Hunan Province

SUN Hong-fei^{1,2}, LI Yong-hua¹, JI Yan-fang^{1,2}, YANG Lin-sheng¹, WANG Wu-yi¹

(1. Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ores, waste tailings and slag, together with three typical soil profiles (natural soil profiles far from mine entrance and near mine entrance, soil profile under slag) in Chatian mercury mining deposit (CMD), western Hunan province were sampled and their concentrations of mercury (Hg), arsenic (As), lead (Pb), cadmium (Cd), zinc (Zn) were determined by HG-ICP-AES and ICP-MS. Enrichment factor and correlation analysis were taken to investigate the origins, distribution and migration of Hg, as well as other heavy metals in the CMD. The results show that Hg is enriched in the bottom of the soil profile far from mine entrance but accumulated in the surface of soil profiles near mine entrance and under slag. The soil profiles near mine entrance and under slag are both contaminated by Hg, while the latter is contaminated more heavily. In the soil profile under slag, Hg concentration in the surface soil, Hg average concentration in the total profile, and the leaching depth of soil Hg are $640 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $(76.74 \pm 171.71) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, and more than 100 cm, respectively; while $6.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $(2.74 \pm 1.90) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, and 40 cm, respectively, are found in the soil profile near mine entrance. Soil in the mercury mine area is also polluted by Cd, As, Pb, Zn besides metallogenic element Hg, among which Cd pollution is relatively heavier than others. The mobility of the studied heavy metals in soil follows the order as $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{As} > \text{Zn} \approx \text{Pb}$. The leaching depth of the heavy metals is influenced by total concentration in the surface soil and soil physico-chemical parameters. The origins, distribution and migration of heavy metals in soil profile in the mining area are related to primary geological environment, and strongly influenced by human mining activities.

Key words: mercury; soil profile; slag; heavy metals; migrations

湘西是中国典型的低温矿床密集区之一,湘西汞矿带汞地质储量约占中国汞总量的 50%. 同时在该矿带内已探明多处地质储量较高的砷矿床和铅锌矿床,与带内的汞矿床交错分布^[1]. 湘西矿产资源的开采和选冶,导致 Hg、As、Pb、Cd 等成矿或伴矿元素大量进入该区域表生环境并进入植物系统^[2~4].

目前,有关重金属在土壤中垂直分布的研究主要围绕堆肥、来自水厂及废水处理场的污泥农所用

致的农田土壤中重金属的垂直迁移及影响因子方面展开^[5~10]. Merrington 等^[11]和 Sterckeman 等^[12]分别研

收稿日期: 2008-04-23; 修订日期: 2008-06-24

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KZCX3-SW-437); 国家自然科学基金项目(40571008)

作者简介: 孙宏飞(1980~),女,博士研究生,主要研究方向为化学地理、微量元素环境行为与健康效应, E-mail: sunhf.06b@igsnr.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: yhli@igsnr.ac.cn

究了英国两处废弃铅锌矿和法国北部 Douai 地区铅锌矿冶炼厂附近的土壤中 Cd、Zn、Pb 的移动性, Ettler 等^[13]报道了捷克 Příbram 地区铅锌矿区土壤剖面中 Hg 的垂直分布,但总体而言,旨在评估重金属矿区 Hg 及其它重金属在矿区土壤剖面中的移动性及迁移深度的研究并不多见.本研究在湘西汞矿带典型矿区——茶田汞矿区,分别采集不同类型的土壤剖面样品(远离矿口的自然土壤剖面、矿口附近的自然土壤剖面及矿渣下垫土壤剖面),并结合矿石、废矿、尾矿渣等环境样品,分析了 Hg、As、Pb、Cd、Zn 等重金属元素在矿区不同类型土壤剖面中的分布状况及迁移特征,并在此基础上探讨自然风化与人为采冶活动对矿区土壤重金属污染的影响,旨在为矿区环境的风险评价和土地复垦提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

选择茶田汞矿区为研究对象,工作区域位于北纬 $27^{\circ}46'10''\sim 27^{\circ}48'00''$ 、东经 $109^{\circ}20'60''\sim 109^{\circ}21'20''$ 之间,行政隶属于湘西自治州凤凰县茶田镇牛斗坪村.该矿区含老矿井(1号矿井和2号矿井)和新开矿井(3号矿井)共3处,其中1号矿井目前仍有零星开采,2号矿井已废弃不用.本次研究共采集3个土壤剖面,即远离矿口的自然土壤剖面 P_1 、矿口附近的自然土壤剖面 P_2 和矿渣下垫土壤剖面 P_3 .自然土壤剖面 P_1 、 P_2 挖掘至下垫母岩,土壤厚度分别为80 cm和60 cm,剖面土壤样品分别按每20 cm和每10 cm等距采样.矿渣下垫土壤剖面 P_3 上覆矿渣厚度为50 cm,分为表层矿渣(0~20 cm)和深层矿渣(20~50 cm)进行采取,下垫土壤剖面按每10 cm等距采样,采至110 cm.同时采集各矿井处的矿石、废矿和矿渣样.所有样品装入塑料密封袋中带回实验室处理.采样点的分布如图1所示.

1.2 样品分析

土壤样品剔除砾石和碎根后自然风干,四分法混匀后取约100 g用木棍碾碎过20目尼龙筛,用于分析土壤机械组成及pH,从中取约10 g于玛瑙球磨机上磨细并过100目尼龙筛,供分析土壤有机质及元素含量;矿石等样品自然风干后送至中国地质大学碎样中心过200目筛.过筛后的土壤及矿石样品装入塑料密封袋中,储于干燥处备用.样品中 Hg、As 的测定采用 HG-ICP-AES 法(Baird ICP-2070,美国热电公司)^[14], Pb、Cd、Zn 及 Si、Al、Fe、Ti 等元素的测定采用 ICP-MS 法(Perkin Eimer Optima 5300 DV,美国

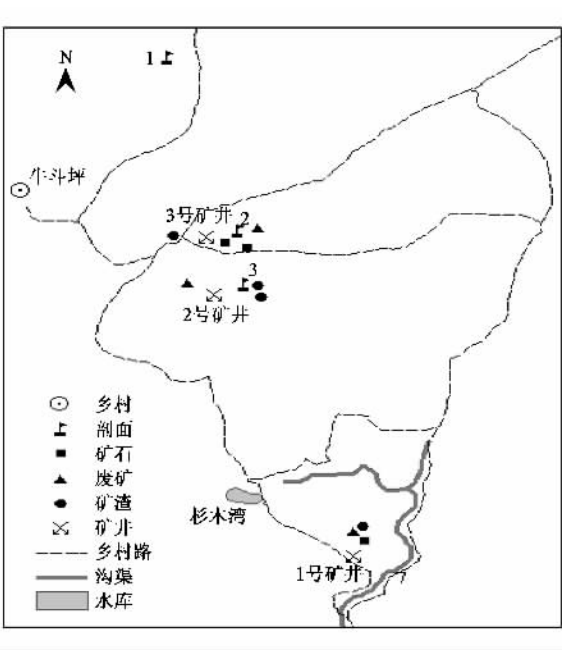


图1 工作区及采样点分布
Fig.1 Sampling locations in the study area

PE公司)^[15].采用平行样品及国家标准样品(土壤GBW07401)进行质量控制.土壤基本性质的测定,土壤的机械组成分析:激光粒度分析法;土壤有机质:重铬酸钾容量法(外加加热法);土壤pH的测定:电位测定法(土液比为1:2.5).

1.3 数据处理

数据处理采用 STAT6.0 软件(StatSoft, Inc., USA)完成.2个自然剖面不同深度土壤样品中各元素含量及理化参数均符合正态分布,汞矿渣下垫土壤剖面中 Hg 不符合正态分布,利用 MINITAB14 转化为符合正态分布的数据,再用 STAT6.0 进行皮尔逊积矩相关分析.

2 结果与分析

2.1 矿区土壤剖面的基本理化性质

茶田汞区内山地气候特色明显,采样点土壤为山地黄棕壤.表1列出了远离矿口的自然土壤剖面 P_1 、矿口附近的自然土壤剖面 P_2 及矿渣下垫土壤剖面 P_3 等3个土壤剖面的基本理化参数.由表1可知, P_1 、 P_2 剖面土壤呈中性至弱碱性反应, P_3 剖面土壤呈弱碱性反应. t 检验结果表明, P_1 和 P_2 的pH值、有机质含量及土壤质地组成、硅铝铁率均无显著性差异($p>0.05$),表明矿区自然剖面土壤在物质来源上的相同性; P_3 和 P_1 、 P_2 2个剖面的pH值、有机质含量及硅铝铁率均存在显著性差异($p<0.05$),其

中, P_3 的 pH、硅铝铁率、 TiO_2 含量显著高于 P_2 , 而有机质含量则显著低于后者. 即相较自然土壤而言, 人为扰动作用强烈的矿渣下垫土壤剖面中盐基淋溶更多, 其发育程度和富铝化程度高于自然土壤剖面.

表 1 供试剖面土壤的基本理化性质¹⁾

Table 1 Parameters of physico-chemical characteristic of soil profiles			
项目	$P_1(n=4)$	$P_2(n=6)$	$P_3(n=11)$
pH	6.46 ~ 7.35(6.92 ± 0.40) ^{ab}	6.45 ~ 8.33(7.58 ± 0.67) ^a	8.16 ~ 8.68(8.46 ± 0.17) ^b
有机质/%	0.63 ~ 3.92(2.05 ± 1.38) ^{ab}	2.13 ~ 8.19(3.36 ± 2.39) ^a	0.55 ~ 1.80(1.35 ± 0.39) ^b
砂粒/%	46.69 ~ 60.94(39.06 ± 8.94) ^a	35.44 ~ 50.17(40.74 ± 5.41) ^a	25.22 ~ 47.53(35.52 ± 7.09) ^a
粉砂粒/%	47.58 ~ 61.64(55.82 ± 6.90) ^a	47.35 ~ 59.63(55.18 ± 4.45) ^a	49.26 ~ 67.14(58.61 ± 5.44) ^a
粘粒/%	2.73 ~ 7.42(5.12 ± 2.08) ^a	2.48 ~ 4.97(4.08 ± 1.05) ^a	3.21 ~ 7.64(5.33 ± 1.22) ^a
硅铝铁率%	6.43 ~ 7.67(7.19 ± 0.54) ^a	6.2 ~ 6.87(6.52 ± 0.30) ^a	6.89 ~ 8.69(7.87 ± 0.52) ^b
TiO_2 /%	0.70 ~ 0.82(0.78 ± 0.06) ^b	0.51 ~ 0.68(0.58 ± 0.07) ^a	0.72 ~ 0.80(0.77 ± 0.03) ^b

1) n 表示样本数; 数值以最小值 ~ 最大值(算术平均值 ± 标准差)的形式表示; 同一行中数字右上标字母相同表示两者无显著性差异($p > 0.05$), 不同字母则表示两者有显著性差异($p < 0.05$)

2.2 矿区环境介质中重金属的含量分布

2.2.1 土壤剖面中 Hg 的含量分布

P_1 、 P_2 和 P_3 这 3 个土壤剖面中 Hg 的平均含量分别为 (4.68 ± 1.47) 、 (2.74 ± 1.90) 和 $(176.74 \pm 171.71) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 各层土壤中 Hg 含量如图 2 所示. P_1 中 Hg 平均含量高于 P_2 , 但二者的差异未达到显著水平($p < 0.05$). 由图 2 可知, 随土壤深度增加, P_1 中 Hg 含量在整个剖面上变化不大, 并有渐增趋势; 而 P_2 中 Hg 主要在表层土壤($0 \sim 10 \text{ cm}$)中富集, 随土壤深度增加呈现总体渐降趋势. 由此可以初步判断, 远离矿口的自然土壤剖面 P_1 中 Hg 的来源和分布主要受原生地球化学条件的控制, 而矿口附近的自然土壤剖面 P_2 中 Hg 不仅与地质背景有关, 还遭

受了人为采矿活动的重要影响.

P_3 剖面中 Hg 的含量远高于 P_1 和 P_2 , 表明矿渣下垫土壤受到了 Hg 的严重污染. P_3 上覆的表层矿渣($0 \sim 20 \text{ cm}$)和深层矿渣($20 \sim 50 \text{ cm}$)中 Hg 含量分别为 $138 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $180 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 与深层矿渣相比, 表层矿渣由于暴露于地表, 风化蚀变更为强烈. 矿渣中的 Hg 不断活化释放进入下垫土壤, 由此导致下垫土壤中 Hg 含量升高, 并远高于矿区自然土壤中 Hg 的含量. 由图 2 可知, 矿渣中淋溶的 Hg 主要累积在其下垫土壤表层 $0 \sim 10 \text{ cm}$ 内[该层 Hg 含量高达 $640 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 是湖南省土壤 Hg 背景值($0.090 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)的 7 111 倍]^[16], 随土壤深度增加, P_3 剖面中 Hg 含量总体上呈现渐降趋势, 含量分布模式与 P_2 类似.

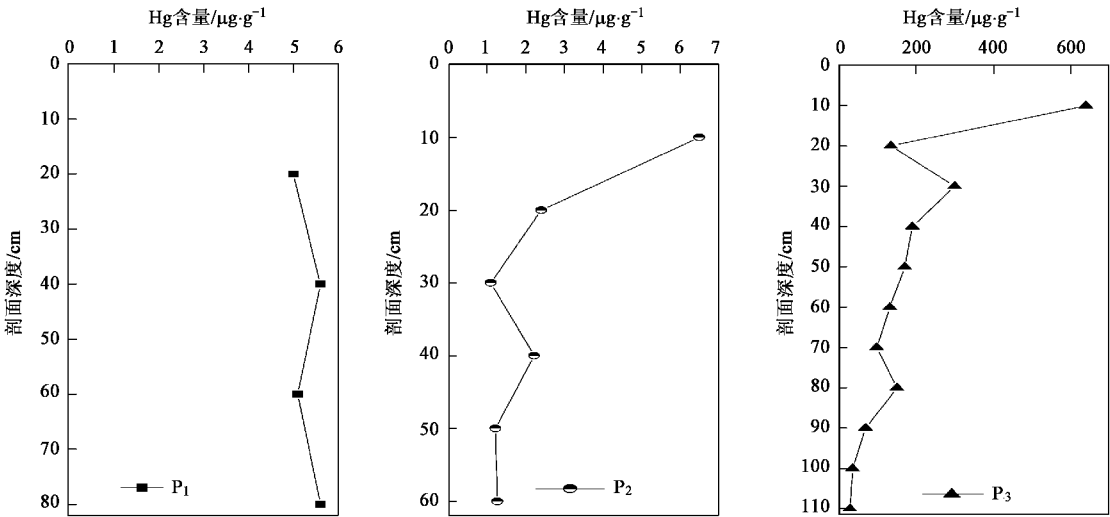


图 2 剖面土壤中 Hg 含量

Fig.2 Concentration of mercury in the soil profiles

在 P_2 中,距地表 60 cm 处,Hg 含量降到 $1.26 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,稍高于全湖南省土壤 Hg 背景值,而 P_3 在距地表 60 cm 处,Hg 含量仍高达 $131 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,到 110 cm 处,Hg 含量才降到 $28 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,仍远高于全省土壤 Hg 背景含量.上述现象表明,矿山开采过程中产生的富 Hg 扬尘沉降后,严重污染了采矿口附近的土壤;而矿山开采过程中产生的矿渣、废矿等无处理的长期堆放导致其中的 Hg 缓慢释放,Hg 在土壤中迁移更深,并有可能进入地下水循环,产生的生态风险尤为严重.

2.2.2 土壤剖面中 As、Pb、Cd、Zn 等重金属的含量分布

湘西汞矿带内汞、砷、铅等矿床的交错分布以及单一矿床内多种重金属的共、伴生现象导致了该区域中多种重金属含量的高异常.已有研究报道该矿带内某铅锌矿区土壤、植物和地表水体中都存在着重金属的复合污染^[2,3,17].因此,本研究也一并分析了 As、Pb、Cd、Zn 等 4 种重金属元素在矿区土壤剖面中的含量.自然土壤剖面 P_1 和 P_2 中 As、Pb、Cd、Zn 的含量分别为 (37.70 ± 6.49) 、 (64.50 ± 2.38) 、 (2.90 ± 0.54) 、 $(357.98 \pm 39.81) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 (22.37 ± 1.29) 、 (42.00 ± 5.29) 、 (0.86 ± 0.14) 、 $(93.28 \pm 5.09) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;下垫土壤剖面 P_3 中上述 4 种元素的含量分别为 (14.90 ± 2.61) 、 (33.91 ± 2.26) 、 (0.32 ± 0.07) 和 $(62.45 \pm 5.59) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.与湖南省土壤背景值(As: $14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Pb: $27 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Cd: $0.079 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Zn: $95 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)相比^[16], P_1 和 P_2 中 As、Pb、Cd、Zn 等 4 种元素的平均含量均偏高,分别超出背景含量的 2.7、2.4、36.7、3.8 倍和 1.6、1.6、10.9、1.0 倍; P_3 中的 Cd 平均含量超出背景含量 4.1 倍,而 As、Pb、Zn 含量大致

与背景含量相当.可见,湘西汞矿区土壤除 Hg 污染需优先控制外,其他需要引起关注的重金属主要是 Cd,而 As、Pb、Zn 污染并非十分突出,这区别于该矿带内铅锌矿区土壤的污染现状——除成矿元素 Pb 高污染外,土壤 Cd、Hg、As 的污染也很严重^[3, 17].

As、Pb、Cd、Zn 等 4 种元素在剖面上的分布如图 3 所示.从中可见, P_1 中 As 的含量随土层深度增加而增加,而 P_2 和 P_3 中 As 的含量向土壤深处逐渐递减;3 个剖面中的 Cd 含量随深度增加均呈降低趋势,相对于表层含量而言, P_1 底层 Cd 含量是表层的 67.7%, P_2 为 70%, P_3 为 48.8%;而 Pb、Zn 含量在 3 个土壤剖面呈波动现象,且二者的曲线形状大体相同,升降步幅较为一致.

2.2.3 矿石、废矿及矿渣中重金属含量

矿山废弃物主要包括废矿和矿渣.其中,废矿指矿石经初步筛选后未经粉碎的废弃部分,矿渣指经破碎和初选之后的废弃部分.由于长期暴露于地表环境,其所处的理化条件与成矿环境相异,在地表水、热、气和生物的作用下,矿山废弃物较埋藏于岩石圈中的矿体经历的风化、蚀变和分解等作用远为强烈,其中的成矿元素以及一些伴生元素容易释放进入土壤和水体等陆地表生环境中.表 2 列出了汞矿区矿石、废矿和矿渣中 Hg、Pb、Cd、Zn、As 等重金属的含量.可以发现,矿区废弃物中都含有较高浓度的 Hg 和 Cd,其中废矿和矿渣中的 Hg 含量分别是地壳岩石背景值的 48 倍和 295 倍,Cd 含量则分别为 44 倍和 69 倍^[16].比较而言,废弃物中 As、Pb、Zn 的含量相对较低.汞矿区矿山废弃物的无处理堆放不仅使得周围的生态环境陷入高 Hg 污染暴露中,并因此而承受 Cd 等重金属元素的复合污染.

表 2 汞矿区矿石和采矿废弃物中的重金属含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$						
Table 2 Heavy metals concentration of ore and mining waster in mercury mining area/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$						
项目	样品数	Hg	As	Pb	Cd	Zn
矿石	3	$9\,300 \pm 13\,604$	6.50 ± 1.59	18.00 ± 7.81	31.19 ± 50.28	$1\,880.98 \pm 3\,110.90$
废矿	3	19.27 ± 13.94	16.67 ± 2.27	16.67 ± 1.15	13.08 ± 20.73	$866.28 \pm 1\,412.25$
矿渣	4	118.13 ± 51.05	13.03 ± 7.22	17.50 ± 8.85	20.64 ± 39.52	$1\,545.78 \pm 2\,924.42$
岩石背景 ^[18]	未标注	0.4	6.6	20	0.3	80

2.3 重金属在剖面中的迁移特征

土壤层次中的任一元素与其在母质中的比值可用于评价它在土壤剖面中的相对移动性.Rahn 等^[19]定义了元素的富集(或者淋溶)公式: $EF(X) = (X_i/R_i)/(X_s/R_s)$,式中 X_i 、 R_i 代表元素 X 和参比元素 R (相对稳定元素,如 Ti 或者 Zr)的含量, X_s 、 R_s 为上

述元素在原始母质中的含量.若 $EF > 1$,表示元素 X 相对富集;若 $EF < 1$,表示元素 X 相对淋失.本研究采用剖面中的最深层次的土壤来作为参比,并以 Ti 为参比元素,计算得到 P_1 、 P_2 和 P_3 剖面各层土壤中 Hg、As、Pb、Cd、Zn 的富集系数(表 3).

由表 3 可知,总体而言, P_1 整个剖面中除 Cd

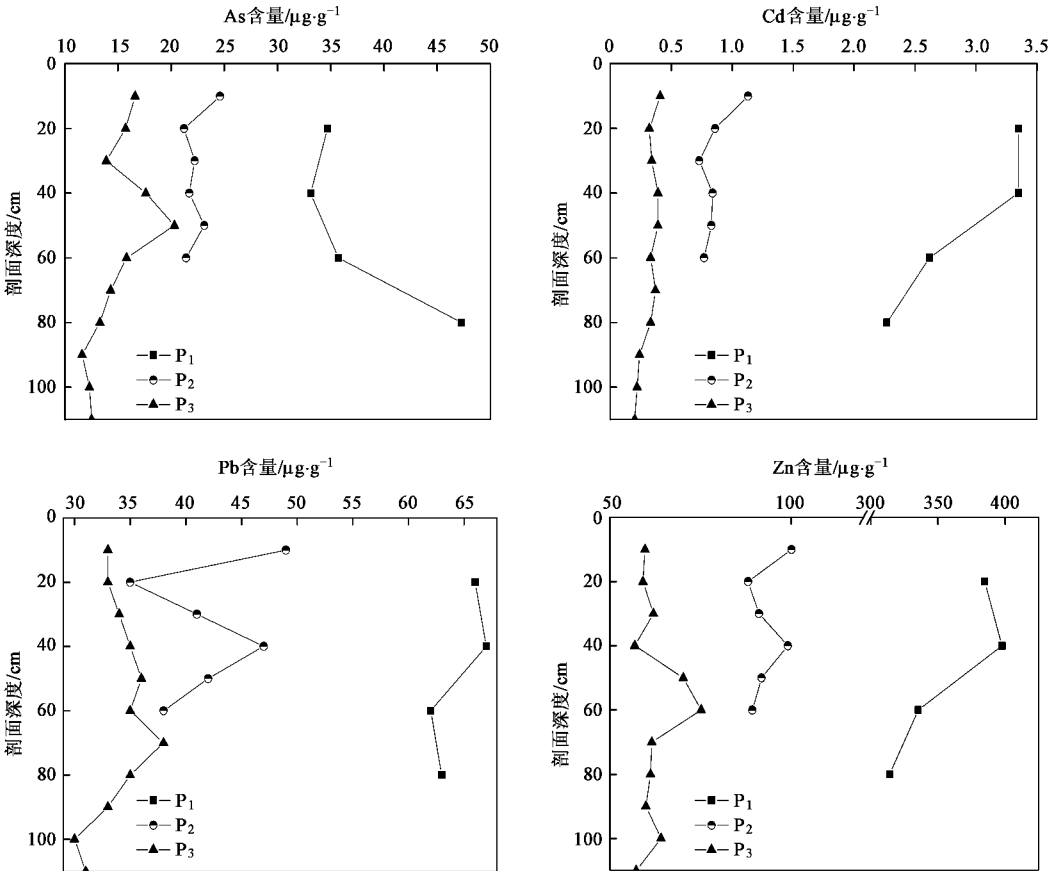


图 3 剖面土壤中 As、Pb、Cd、Zn 的含量分布

Fig.3 Distribution of As, Pb, Cd, Zn in the soil profiles

表 3 剖面土壤中的重金属的富集系数

Table 3 Enrichment factor of heavy metals in three soil profiles

剖面	层次/cm	富集系数				
		Hg	As	Pb	Cd	Zn
P ₁	0~20	0.8	0.6	0.9	1.3	1.1
	20~40	0.9	0.6	0.9	1.3	1.1
	40~60	0.8	0.6	0.8	1.0	0.9
P ₂	0~10	5.0	1.1	1.2	1.4	1.1
	10~20	1.8	1.0	0.9	1.1	1.0
	20~30	0.7	0.9	0.9	0.8	0.9
	30~40	1.3	0.8	0.9	0.8	0.8
	40~60	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8
P ₃	0~10	23.7	1.4	1.1	2.1	1.1
	10~20	11.2	1.3	1.1	1.6	1.0
	20~30	4.8	1.2	1.1	1.8	1.1
	30~40	6.8	1.4	1.1	1.9	1.0
	40~50	6.5	1.7	1.2	2.1	1.3
	50~60	4.6	1.2	1.1	1.6	1.3
	60~70	3.5	1.1	1.2	1.9	1.1
	70~80	5.2	1.0	1.1	1.6	1.0
	80~90	2.4	0.9	1.0	1.2	1.0
	90~100	1.2	0.9	0.9	1.1	1.1

外,其它 4 种元素的含量相对稳定,不同土层中 Hg、

As、Pb、Cd、Zn 等元素的富集系数波动较小;P₂、P₃ 中 Hg、Cd 的富集系数波动较大,尤其在表层(0~10 cm)到亚表层(10~20 cm)间出现锐降,而 As、Pb、Zn 的富集系数变幅较小.可见,湘西汞矿区土壤除 Hg 污染需优先控制外,其他需要引起关注的重金属主要是 Cd,而 As、Pb、Zn 污染并非十分突出,这区别于该矿带内铅锌矿区土壤的污染现状——除采矿元素 Pb 高污染外,土壤 Cd、Hg、As 的污染也很严重^[3, 17].

P₁ 中 Hg 的富集系数(EF)为 0.8~0.9,P₂ 和 P₃ 中 EF_{Hg} 的变化范围分别为 5.0~0.8 和 23.7~1.2,这进一步表明 P₂、P₃ 接受了外源输入的 Hg,而 P₁ 中的 Hg 主要受地质背景的影响.Hg 在 P₂ 和 P₃ 中的迁移深度主要受其在表土层含量的影响:P₂ 中 Hg 迁移到土表 40 cm 以下,P₃ 中 Hg 迁移到 100 cm 以下(距地表 100 cm 处,EF_{Hg} 仍为 1.2).EF_{Hg} 在 P₂ 和 P₃ 中并非逐步减小,而是略有波动.这可能是由于 Hg 随土壤溶质向下运移时,在不同土层中的滞留程度不同.

P_1 中 As 和 Pb 的富集系数均小于 1, 表明该自然土壤剖面不存在外源 As、Pb 污染, Cd 和 Zn 在表层和亚表层土壤中略有累积并迁移至 40 cm 以下. P_2 中 As、Pb、Cd、Zn 主要累积在土壤表层, 除 EF_{Cd} 外, As、Pb、Zn 在表土层的 EF 变化不大(1.1 ~ 1.2), 4 种元素中, 土壤表层 Cd 的富集系数最大, 说明矿口附近土壤 Cd 的污染相对较大. P_3 剖面中 Cd 的富集系数较大(2.1 ~ 1.1), 其次是 As(1.7 ~ 0.9), Pb 和 Zn 的富集系数变动在 1.1 左右; 表层富集的 Cd 和 As 可分别运移至距地表 100 cm 和 70 cm 以下处. 表明汞矿渣下垫土壤中除 Hg 外, 其他重金属中 Cd 的污染最为严重, 其次是 As, 而 Pb、Zn 二者基本上不存在外源污染问题.

综上所述, 汞矿区内无论是矿口附近还是矿渣下垫土壤中, Hg 的伴矿元素中对土壤污染最为严重的是 Cd, 其次是 As, Pb、Zn 只存在着轻微累积. 根据剖面中各元素的富集系数, 可以初步判断重金属土壤中的迁移能力顺序为: $Hg > Cd > As > Zn \approx Pb$.

3 讨论

3.1 重金属的移动性

Merrington 等^[11] 根据滞留系数得到铅锌矿附近的土壤中 Cd、Zn、Pb 的移动性顺序是 $Cd > Zn > Pb$. Sterckeman 等^[12] 得出的重金属的移动性顺序是 $Cd \gg Pb > Zn$, 认为 Pb 的移动性高是由于其与可溶性有机物形成了较多的复合物. 关于 Hg 的移动性和 Pb、Cd、As、Zn 的移动性的比较尚鲜见报道. 本研究应用富集系数分析后发现, 5 种元素的移动性顺序为 $Hg > Cd > As > Zn \approx Pb$, Hg 向下迁移的最深. 这可能主要与汞矿区汞的高浓度有关, 同时 Hg 在本研究区较高的移动性也可能是由于形成了 Hg-有机质复合物(相关分析表明, $r_{Hg-有机质} = 0.83, p < 0.05$).

影响重金属迁移最重要的因素是土壤表层累积的重金属总量, 本研究也证实了这点(矿渣下覆土壤中 Hg 迁移到 100 cm 以下). P_3 土壤表层的 As 和 Cd 含量低于 P_1 , 但 2 种元素在 P_3 中迁移的深度却远超过 P_1 , 这可能与 2 个剖面表层 As、Cd 的总量较低有关, 二者的迁移决定于其他作用. 此外, 土壤的某些理化性质及其他氧化物含量也影响土壤中重金属的迁移. 如土壤 pH 值通过影响重金属的溶解度进而影响其移动性, 很多关于 Pb、Cd、Cu、Zn 等的研究都支持了这一点^[20]. 在本研究中, 2 个自然土壤剖面中 Hg、As、Pb、Cd、Zn 和土壤的 pH 负相关, 但未达到显

著性水平, 而在下垫土壤剖面 P_3 中表现为显著负相关. 可见, 土壤 pH 对其重金属迁移的影响因土壤类型及元素种类不同而异, 不能一概而论; 土壤有机质对重金属迁移的影响较为复杂, 一方面, 土壤有机质可吸附重金属而阻止其向下迁移^[21~24], 另一方面, 土壤有机质可以与重金属形成可溶性复合物从而增加其可溶性^[25,26]. 本研究中, 土壤重金属含量和土壤有机质含量显著正相关.

3.2 关于污染诊断

对于重金属在土壤剖面中的污染诊断, Baize^[27] 提出用土壤学方法进行诊断. 利用污染剖面中某一层次元素含量和相同土壤类型的对照土壤的同一层次元素含量进行比较, 当污染层次含量锐降到背景含量, 可认为重金属停止下移. 但土壤具有不可重复性, 远离污染的对照土壤必然远离采样点, 这就很难保证两者的发育完全相同, 对照点中的元素含量并不等于剖面中的元素的最初含量, 在判断重金属的下渗深度时存在着偏颇. Sterckeman 等^[12] 采用对照土壤中重金属和土壤其他元素、土壤参数之间的关系判断待研究污染剖面的重金属背景含量, 再根据污染剖面中这种关系反推土壤层是否受到污染, 这种方法使得剖面土壤即使是轻微污染也能判断出来. 但这种方法也存在 Baize 方法一样的缺点, 即参照对照土壤, 而且不是所有土壤中的重金属都必然和土壤某种其他元素或土壤参数显著相关的. Ettler 等^[13] 以土壤中的 Hg 含量与母质比较来判断土壤层是否污染, 显然忽略了母质在风化过程中元素的移动性.

元素地球化学方法是研究土壤元素风化过程中迁移富集的常用方法, 它是根据土壤中的稳定性元素判断其他元素的迁移情况. 此方法相对稳定, 且不必采集对照土壤, 因此不失为一种很好的诊断方法. 但它需要土壤母质作参比层, 这就需要采集足够深的土壤. 本研究以深层土壤作替代, 尝试性的将其应用到土壤剖面中重金属的迁移诊断中.

4 结论

(1) 湘西茶田汞矿区土壤剖面中 Hg 的含量及分布模式因剖面类型不同而异. 远离矿口的自然土壤剖面 P_1 中 Hg 含量呈现底层富集趋势, 而矿口附近的自然土壤剖面 P_2 和矿渣下垫土壤剖面 P_3 中 Hg 含量均表现出明显的表层富集现象, 且 P_3 剖面土壤中 Hg 的污染强度和迁移深度尤甚于 P_2 . 表明, 人为

采矿活动改变了矿区土壤剖面中重金属的含量和分布模式,而矿渣的肆意堆放加剧了重金属的危害风险.

(2)除成矿元素 Hg 污染严重外,汞矿区土壤中也存在着 Cd、As、Pb、Zn 的污染,且以 Cd 的污染较为严重.基于湘西是中国典型的有色金属复合区的事实,今后一方面要重视矿带内成矿元素引起的环境污染问题,另一方面对矿带内伴生重金属的生态环境风险以及成矿元素与伴生元素的复合污染也应给予足够的重视.

(3)汞矿区土壤剖面中重金属的迁移能力为 $Hg > Cd > As > Zn \approx Pb$, 并受其在表土层中的含量及土壤理化参数如土壤有机质含量、土壤酸碱度等的影响.

参考文献:

[1] 鲍振襄, 鲍珏敏. 湘西-黔东南汞矿带硒的赋存特征[J]. 有色金属矿产与勘查, 1995, **4**(1): 30-34.

[2] 李永华, 姬艳芳, 杨林生, 等. 采选矿活动对铅锌矿区水体中重金属污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(1): 103-107.

[3] 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 湘西多金属矿区汞铅污染土壤的环境质量[J]. 环境科学, 2005, **26**(5): 187-191.

[4] 李永华, 杨林生, 姬艳芳, 等. 铅锌矿区土壤-植物系统中植物吸收铅的研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 196-201.

[5] Chang A C, Warneke J E, Page A L, *et al.* Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils[J]. Journal of Environmental Quality, 1984, **13**: 87-91.

[6] Dowsy R H, Latterell J J, Hinesly R S, *et al.* Trace metal movement in an Aerice Ochraquall following 14 years of annual sludge applications[J]. Journal of Environmental Quality, 1991, **20**: 119-123.

[7] Richards B K, Steenhuis T S, Peverly J H, *et al.* Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site[J]. Environmental Pollution, 1998, **99**: 365-377.

[8] Schirado T, Vergara I, Schalscha E B, *et al.* Evidence for movement of heavy metals in a soil irrigated with untreated wastewater [J]. Journal of Environmental Quality, 1986, **15**: 9-12.

[9] Stevenson F J, Welch L F. Migration of applied lead in a old soil [J]. Environmental Science and Technology, 1979, **13**: 1255-1259.

[10] Williams D E, Vlamis J, Pukite A H, *et al.* Metal movement in sludge amended soils: a nine-year study[J]. Soil Science, 1987, **143**: 124-131.

[11] Merrington G, Alloway B J. The flux of Cd, Cu, Pb and Zn in mining polluted soils[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1994, **73**:

333-344.

[12] Sterckeman T, Douay F, Proix N, *et al.* Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France [J]. Environmental Pollution, 2000, **107**: 377-389.

[13] Ettler V, Rohovec J, Navratil T, *et al.* Mercury distribution in soil profiles polluted by lead smelting[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, **78**: 13-17.

[14] 李永华, 王丽珍, 王五一, 等. HG-ICP-AES 法测定多金属矿区人发中的汞和砷[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(4): 789-791.

[15] 黄冬根, 廖世军, 章新泉, 等. ICP-MS 法测定水稻田表层土壤中重金属元素 Zn、Cd、Pb、Cu、Cr、Mn 的研究[J]. 中国环境监测, 2005, **21**(3): 31-34.

[16] 潘佑尼, 杨园治. 湖南省土壤背景值及研究方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988. 238-268.

[17] 姬艳芳, 李永华, 孙宏飞, 等. 凤凰铅锌矿区土壤-水稻系统中重金属的行为特征分析[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(6): 2143-2150.

[18] 中国科学院贵阳地球化学研究所. 简明地球化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1977.

[19] Rahn K A, McCaffrey R J. Compositional differences between Arctic aerosol and snow[J]. Nature, 1979, **280**: 479-480.

[20] McBride M B, Sauve A S, Hendershot W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils[J]. European Journal of Soil Science, 1997, **48**: 337-346.

[21] Rahman S, Takaki H, Tamai M, *et al.* Distribution of zinc, manganese, copper, cobalt and nickel in andosol profiles[J]. Soil Science & Plant Nutrition, 1996, **42**: 881-891.

[22] Laruelle J, Stoops G. Minor elements in Galapagos soils [J]. Pedologie, 1967, **17**: 232-258.

[23] Palumbo B, Angelone M, Bellanca A, *et al.* Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy [J]. Geoderma, 2000, **95**: 247-266.

[24] Martínez-Cortizas A, García-Rodeja-Gayoso E, Nóvoa-Munõfoza J C, *et al.* Distribution of some selected major and trace elements in four Italian soils developed from the deposits of the Gauro and Vico volcanoes[J]. Geoderma, 2003, **117**: 215-224.

[25] Boyle M, Fuller H W. Effect of municipal solid waste leachate composition on zinc immigration through soil [J]. Journal of Environmental Quality, 1987, **16**: 357-360.

[26] Dunnivant F M, Jardine P M. Transport of naturally occurring Dissolved Organic Carbon in laboratory columns containing aquifer material [J]. Environmental Science and Technology, 1992, **56**: 437-441.

[27] Baize D. Teneurs totales en métaux lourds dans les sols fran-cè ais. Premiers resultats du programme ASPITET[J]. Le Courrier de l' Environnement de l'INRA, 1994, **22**: 37-46.