

典型铅锌矿区水田土壤重金属污染特征

邓超冰^{1,2}, 李丽和², 王双飞¹, 黎 宁², 张超兰¹, 李忠义¹

(1.广西大学, 广西 南宁 530004; 2.广西壮族自治区环境监测中心站, 广西 南宁 530022)

摘 要:采用现场采样及室内分析测试方法,研究了岩溶地区某铅锌矿厂下游水田表层土壤及典型剖面中 Cu、Zn、Pb、Cd 的污染特征及其在剖面上的垂向迁移特性。结果表明,厂下游水田表层土壤 Cu、Zn、Pb、Cd 的含量范围分别为 35~89 mg·kg⁻¹、1 440~11 100 mg·kg⁻¹、249~4 610 mg·kg⁻¹、8.3~61.6 mg·kg⁻¹。除 Cu 的污染程度较轻外,Zn、Pb、Cd 的污染达到了中度到极重污染的水平,且以 Cd 的污染最为严重。沿灌溉渠往下,表层土壤受到的污染越来越小,污染指数呈下降趋势。Cu、Zn、Pb、Cd 在典型土壤剖面上均呈现出极为明显的向下迁移趋势。在 0~20 cm,4 种重金属的含量均较大;从 20 cm 往下至 180 cm,其变化趋势基本上是先升高后降低,向下迁移的浓度峰值均出现在 60~120 cm,但各元素向下迁移的规律略有差异。Cd 向下迁移浓度峰值出现的深度比 Cu、Zn、Pb 的要深。

关键词:水田土壤;重金属;污染特征;迁移规律

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)11-2297-05

Pollution Characteristics of Heavy Metal in Paddy Soil Near a Typical Pb-Zn Mining Area

DENG Chao-bing^{1,2}, LI Li-he², WANG Shuang-fei¹, LI Ning², ZHANG Chao-lan¹, LI Zhong-yi¹

(1.Guangxi University, Nanning 530004, China; 2.Guangxi Zhuang Autonomous Region Environmental Monitoring Station, Nanning 530022, China)

Abstract: The pollution characteristics of Cu, Zn, Pb, and Cd in downstream paddy soil near a typical Pb-Zn mining region in the karst area are investigated, and their migration regularity in the soil profiles is also studied. The results show that the contents of Cu, Zn, Pb, and Cd in topsoil (0~20 cm) are 35~89, 1 440~11 100, 249~4 610, and 8.3~61.6 mg·kg⁻¹ respectively. The topsoil is moderately and seriously polluted by Zn, Pb, and Cd, and excessively by Cd, only slightly by Cu. The contaminated degree in the topsoil decreases gradually along the irrigation channel and the pollution index indicates downward trend. In the representative soil profiles, Cu, Zn, Pb, and Cd transfer obviously from topsoil to subsoil, where their contents are larger than that in the topsoil, and from 20 to 180 cm their contents rise before reaching the peak of 60~120 cm, and then decline. There are some differences in the migration regularity among the four metals. The peak of Cd content appears in much deeper soil than that of the others.

Keywords: paddy soil; heavy metal; pollution characteristics; migration regularity

有色金属开采、选矿及冶炼过程中产生的废石、废渣、污水所导致的土壤重金属污染是有色金属矿区突出的环境问题,已引起了广泛的关注^[1-5]。重金属进入土壤后,在土壤中发生累积,在一定条件下可向下迁移,污染地下水,对饮用水安全构成威胁;也可通过食物链将污染物从土壤转移到生物体中,并最终威胁人体健康^[6]。人体食用受重金属污染的水体或食物后,轻则发生恶心、呕吐、器官受损,重则引发癌症,危及

生命^[7-8]。重金属污染引起的环境问题已成为制约地方经济发展及社会稳定的重要因素。随着经济发展以及公众环保意识的增强,重金属污染的调查、评价等工作越显重要。

广西矿产资源丰富,素有“有色金属之乡”的美誉,重金属开采及冶炼历史悠久。重金属污染已是广西最为典型的污染类型之一,但目前关于矿区重金属污染的调查评价尚不能满足环境管理的需要。基于此,文章选择广西岩溶地区某铅锌矿厂下游的水田土壤为研究对象,通过采样分析,明确 Cu、Zn、Pb、Cd 在表层土壤及典型剖面上的含量分布特征,探索这 4 种重金属水平迁移及垂向迁移规律,为当地的土壤修复

收稿日期:2009-03-26

基金项目:广西科技厅科技公关项目(桂科攻 0779011)

作者简介:邓超冰(1962—),男,广西北海人,博士,教授,主要从事环境污染监测技术研究。E-mail:deb715@sina.com

及环境管理提供决策支持。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

本研究区域位于广西某岩溶地区,矿区总面积 13 km²,采用地下开采方法,建国初期建立了铅锌矿厂,近年来由于矿源枯竭及环境污染问题被迫停产,废弃选矿厂位于该区域的西北部(图 1)。该矿山属大型矿山,矿石以 Pb、Zn 为主。厂区东西两侧各有一条灌溉渠,东灌溉渠从厂区东部边缘流过,只有雨季时渠内才有水;而西侧的灌溉渠从厂区中部流过,虽然水量不大,但常年不干枯,且有一段已被选矿尾渣堵塞,从尾渣堆流出的水酸性很强,并已受重金属严重污染。东西灌溉渠内的水最终从落水洞处流入地下。厂区下游为岩溶洼地,洼地内有村庄,住户近千人,全村耕地面积约 0.60 km²(其中水田 0.27 km²、旱地 0.33 km²),成土母岩以石灰岩、砂岩、页岩为主,耕地土壤类型主要包括水稻土(水田)、红色石灰土与棕色石灰土(旱地),主要农作物为水稻、玉米、木薯、蔬菜等。

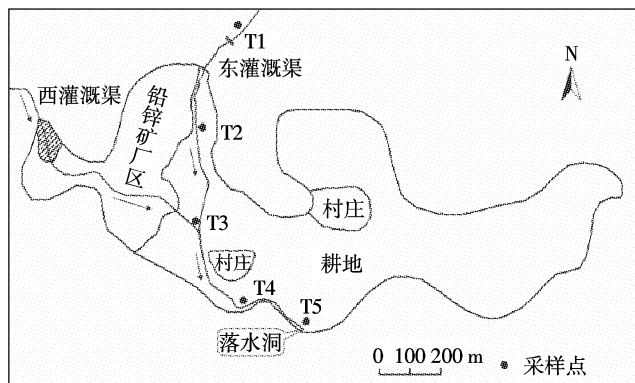


图 1 采样点分布示意

Figure 1 Location of sample points

1.2 样品采集

为研究铅锌矿厂下游水田土壤受污染的情况,根据该区域的污染源分布、地形地势等情况,采用 GPS 定位,在靠近灌溉渠的水田上设置了 5 个采样点(其中 T2、T3、T4、T5 位于厂区下游,对照点 T1 位于东灌溉渠上游,离厂区距离约有 3 km),每个采样点用蛇形法采集 1 个表层(0~20 cm)土壤样品。同时,为探索重金属的垂直迁移规律,分别在 T3、T4 处采集剖面样品,剖面深度 180 cm,从上至下每 20 cm 划分一层,然后自下而上分别采集各层的土壤。采回的样品在室内风干,采用四分法取适量土壤分别过 2 mm

和 0.149 mm 尼龙筛贮存备用。

1.3 样品分析

土壤 Cu、Zn、Pb、Cd 的测定采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全分解的方法^[9]。其中,Cu、Zn 含量分析用原子吸收分光光度法,Pb、Cd 含量分析用石墨炉原子吸收分光光度法。分析过程所用的试剂均为优级纯。分析过程中加入国家标准土壤样品(GSS-1 和 ESS-3)进行质量控制,各种重金属的回收率均在国家标准参比物质的允许范围内。

2 结果与讨论

2.1 厂区下游表层土壤重金属污染特征

5 个表层土壤样品中 Cu、Zn、Pb、Cd 的含量如图 2 所示。从图 2 可知,与对照点 T1 处的相比,场地中除 Cu 的含量稍低外,Zn、Pb、Cd 的含量均很高。厂区下游表层土壤 Cu、Zn、Pb、Cd 的含量范围分别为 35~89 mg·kg⁻¹、1 440~11 100 mg·kg⁻¹、249~4 610 mg·kg⁻¹、8.3~61.6 mg·kg⁻¹。表层土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 的浓度最大值均落在 T3 处,除 Cu 的最小值出现在 T2 处外,Zn、Pb、Cd 的最小值均位于对照点 T1 处。

评价重金属污染程度有多种方法可供选择,如单因子指数评价法、内梅罗综合污染指数法^[10]、地积累指数法^[11]、潜在危害指数法^[12]、引入富集因子的标准化方法^[13]等。不同的方法各有其优点及适用范围。地积累指数法由于把人为污染、环境地球化学背景值等多方面因素的影响考虑在内,具有其他方法所没有的特点,因而得到了较为广泛的应用。地积累指数(I_{geo})分为 0~6 共 7 个等级,分别表示污染强度由无到极强^[11]。采用对照点 T1 处的重金属含量作为该区域相似耕作条件下的背景值来进行评价,可以计算得到 T2、T3、T4、T5 处的地积累指数(表 1),根据污染指数大小来表示其受污染的程度。

用表 1 数据对照相关文献[11]的污染分级方法可见,T2、T4、T5 未受到 Cu 的污染,T3 处 Cu 的污染程度介于无污染到中污染之间;T2、T5 受到 Pb 的中污染,T3、T4 受到了 Pb 的污染为重度以上;T2、T3、T4、T5 均受到了 Zn、Cd 的重度污染,尤其是 T3 处受到的污染最为严重。这说明在用受矿山开采及选矿污染的污水进行 50 多年的灌溉后,矿区下游的水田受到了严重的重金属污染。并且,比较各点位处 Cu、Zn、Pb、Cd 的指数值表明,T3 受污染的程度最重,其次是 T2,再次是 T4,最后是 T5。

土壤中重金属的来源一方面来自土壤成土母质,

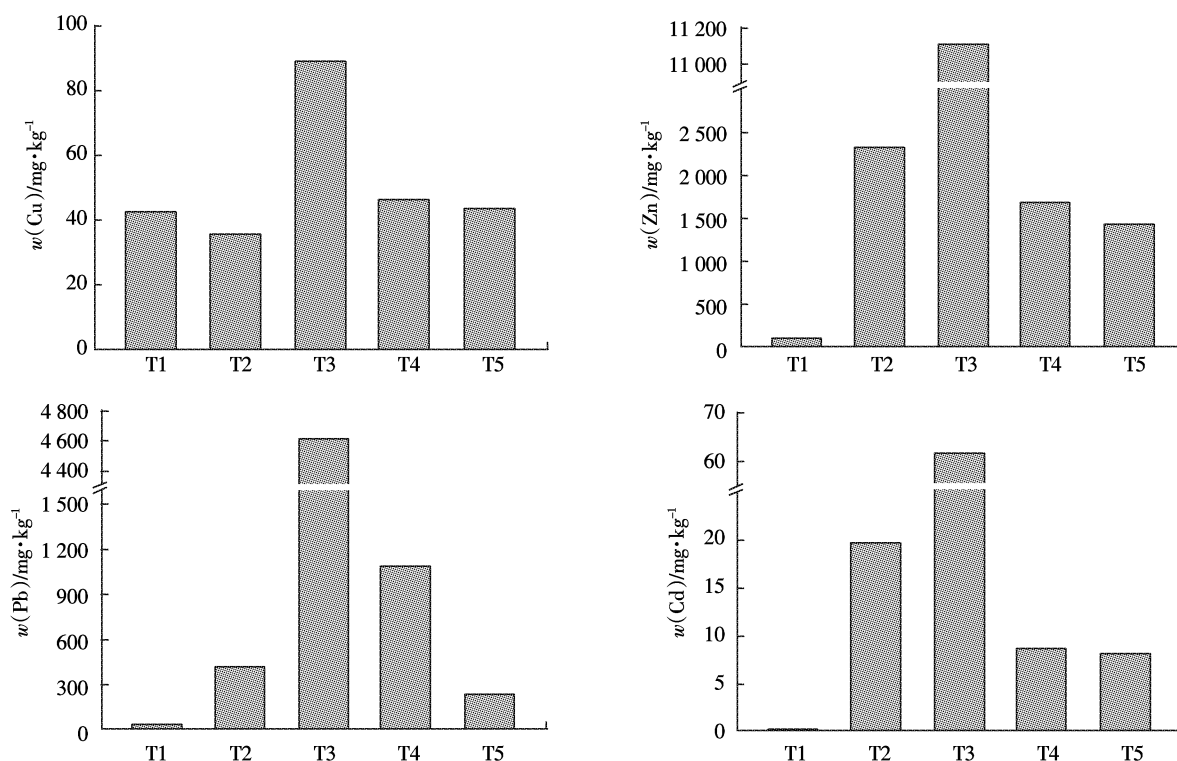


图 2 表层土壤重金属含量

Figure 2 Heavy metal contents in the paddy topsoil

表 1 表层土壤重金属地积累指数

Table 1 Index of geoaccumulation for the topsoil

点位	$I_{geo}(\text{Cu})$	$I_{geo}(\text{Zn})$	$I_{geo}(\text{Pb})$	$I_{geo}(\text{Cd})$
T2	-0.847	3.828	2.911	5.111
T3	0.490	6.080	6.353	6.756
T4	-0.448	3.347	4.286	3.934
T5	-0.538	3.133	2.139	3.866

表 2 西灌溉渠水质

Table 2 Water quality in the west irrigation channel

项目	pH	Cu/ mg·L ⁻¹	Zn/ mg·L ⁻¹	Pb/ mg·L ⁻¹	Cd/ mg·L ⁻¹
西灌溉渠	2.82	<0.05	111	0.70	0.61
GB3838—2002 V类水体	6~9	1.0	2.0	0.1	0.01
超标倍数 / 倍	0.3	0	54.5	6.0	60.0

另一方面是外来的污染。如果土壤未受外来污染,则土壤中重金属的含量水平跟成土母质中的含量相差不大,对于由同一种成土母质发育而成的土壤,其重金属含量接近。由于受到开矿及选矿的影响,厂区附近的地表水受到了不同程度的污染。据 2008 年 7 月采样监测结果(表 2),流经厂区的西灌溉渠中水体水质已远远超出了《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)中 V 类水体的标准,其中 Zn、Cd 超标最为严重。

长期以 Zn、Pb、Cd 超标的污水来灌溉,水体中的重金属受到土壤有机质的吸附等作用而在土壤中发生累积。不同点位处水田土壤重金属累积的程度不一,离厂区越近的水田,其灌溉时接触到高浓度污水的几率越大,因此其重金属累积的程度越大。由图 1 可知,T3 处位于东西灌溉渠的交汇处,其接触到高浓度污水的可能性最大,因此其重金属累积的程度理应最大,这与图 2 的监测结果吻合。T2 处水田位于东灌溉渠附近,主要依靠东灌溉渠中的水来灌溉,而厂区东北部过去一直被用作选矿及尾渣堆放用地,尾渣中的重金属及细小的尾渣可能会随着雨水污染东灌溉渠,进而污染 T2 处的水田。因此,T2 处接触到高浓度污水的几率也较大,这也许是 T2 处 Zn、Cd 超标较严重的原因所在。从东西灌溉渠交汇处往下,渠中污染物受到底泥及水生生物等的吸附、截留等作用,其浓度逐渐降低。图 2 的监测结果表明,从 T3 到 T4 再到 T5,表层土壤中重金属含量下降趋势较为明显。这说明沿着水渠往下,水田表层土壤受到的污染越来越小,污染指数呈下降趋势。

2.2 水田剖面重金属垂向迁移特性

为了研究经过 50 多年的污染后水田重金属的垂向迁移规律,在矿区下游受污染最严重的 T3 处及相

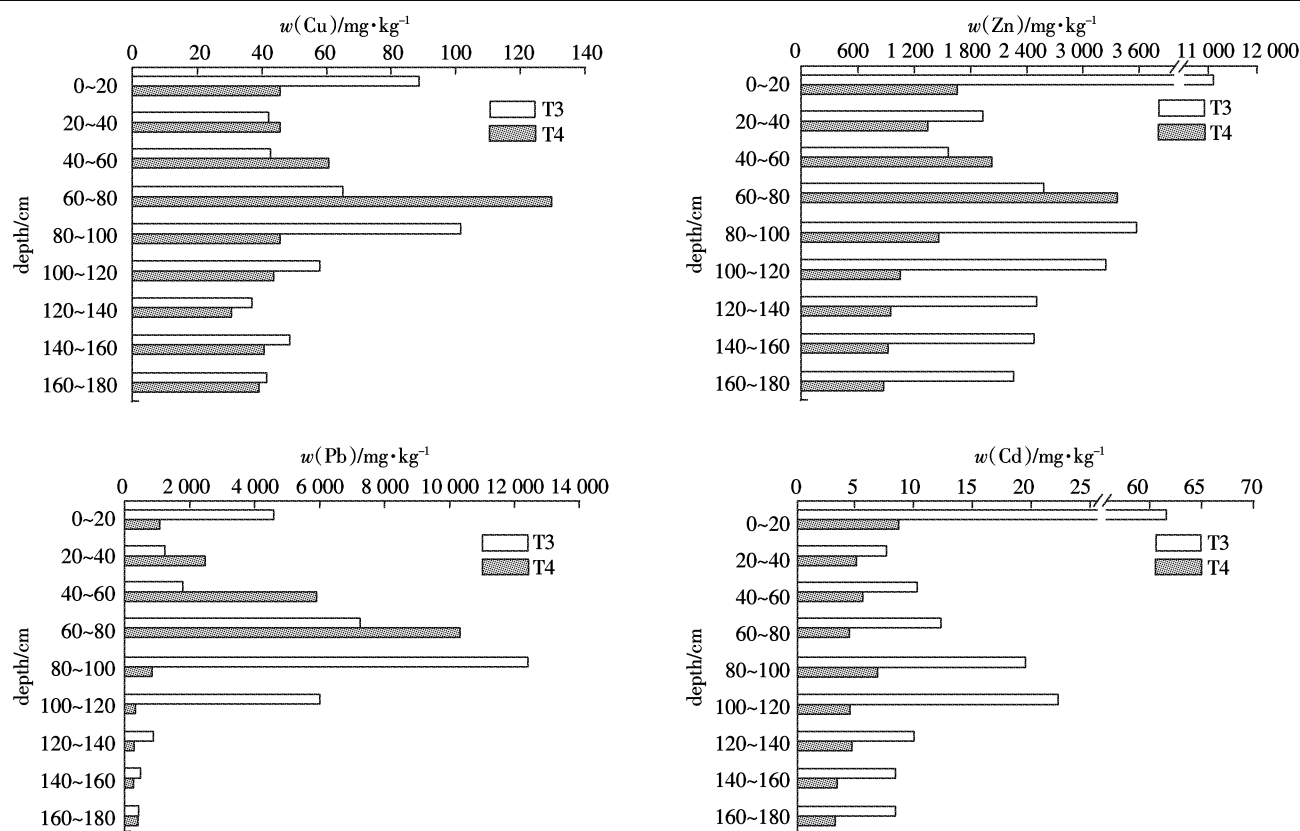


图3 水田土壤剖面重金属含量分布

Figure 3 Contents of heavy metal in the paddy soil profiles

对严重的 T4 处分别分层取样分析,其监测结果如图3所示。从图3可知,T3、T4 这两个典型剖面中,Cu、Zn、Pb、Cd 的含量范围分别为 31~129 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、881~11 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、306~12 400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、3.4~61.6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。参照《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)的二级标准,除了 Cu 的超标层数少、超标倍数不大外,Zn、Pb、Cd 在 T3 与 T4 剖面的各层上均超标,且超标程度很严重,尤其是 Cd,其超标倍数为 10~204 倍。这说明矿区分下游的水田不仅表层土壤受到污染,而且重金属已向下游迁移,导致 20~180 cm 的土壤也受到了严重污染。

从图3还可见,Cu、Zn、Pb、Cd 均呈现出极为明显的向下迁移趋势。在 0~20 cm,2 个剖面的 4 种重金属的含量均较大,这可能是因为表层直接接触高浓度污水所致。从 20 cm 往下至 180 cm,4 种重金属的变化趋势基本上是先升高后降低,向下迁移的浓度峰值均出现在 60~120 cm,但各元素向下迁移的规律略有差异。有研究表明,重金属在土壤中的垂向迁移受 pH 值、OM、CEC、颗粒组成等因素的影响^[14]。pH 值越小,重金属在水中的溶解度越大,越容易随水向下迁移;OM 和 CEC 值越大,重金属被吸附的越多,向下迁移

的量就越少;而颗粒组成中大粒径组分所占的比重越大,越有利于水的下渗,因此也有利于重金属随水向下迁移。

纵观 T3 剖面各层 Cu、Zn、Pb、Cd 的浓度值发现,Cu、Zn、Pb 元素向下迁移的浓度峰值都出现在 80~100 cm,而 Cd 元素向下迁移的浓度峰值出现在 100~120 cm,比 Cu、Zn、Pb 元素向下迁移的浓度峰值处要深,在 T4 剖面中也存在类似现象。这是因为当 Cu、Zn、Pb、Cd 同时存在时,它们会在土壤的吸附点位上发生竞争吸附,吸附亲和力大的优先被吸附,在此情况下吸附亲和力小的就容易向下迁移。Antoniadis 等^[15]研究污灌土壤中重金属的竞争吸附时发现,Zn、Cd 等共存时,Zn 优先被吸附。Saha 等^[16]的研究表明,离子的一级水解常数与其在土壤中竞争吸附能力的大小密切相关,吸附亲和力的大小随一级水解常数负对数($\text{p}K_1$)的增大而减小,而 $\text{p}K_1(\text{Pb}) < \text{p}K_1(\text{Zn}) < \text{p}K_1(\text{Cd})$,因此,Zn、Pb、Cd 吸附亲和力的大小顺序是 $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ 。而刘继芳^[17]等研究指出,Cu、Cd 在褐土中竞争吸附一段时间后,竞争性强的 Cu 能将 Cd 已占据的吸附位交换下来,正是由于 Cd 的吸附亲和力比 Cu、

Zn、Pb 的要小,所以当它们共存时,土壤对 Cu、Zn、Pb 优先吸附阻碍了向下迁移,Cd 较小的吸附亲和力使得其能较快地向下迁移。这就很好地解释了为什么 T3、T4 剖面中 Cd 向下迁移浓度峰值出现的深度比 Cu、Zn、Pb 的要深。同时,这说明在相似条件下,由于 Cd 元素比 Cu、Zn、Pb 元素向下迁移的速率要大,Cd 更容易从表层迁移到深层,进而对地下水造成威胁,因此在研究受 Cu、Zn、Pb、Cd 污染的土壤对地下水的污染风险时,应优先考虑 Cd 的污染风险。

3 结 论

研究区域内水田土壤受污染严重,0~180 cm 的土壤均受到了 Cu、Zn、Pb、Cd 的污染,尤其是 Cd 的污染程度最大,超出《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)的二级标准 10~204 倍。沿灌溉渠往下,表层土壤受到的污染越来越小,污染指数呈下降趋势。

在典型土壤剖面上,Cu、Zn、Pb、Cd 均呈现极为显著的向下迁移趋势。在 0~20 cm,4 种重金属的含量均较大,这可能是因为表层直接接触高浓度污水所致。从 20 cm 往下至 180 cm,4 种重金属的变化趋势基本上是先升高后降低,向下迁移的浓度峰值均出现在 60~120 cm,但各元素向下迁移的规律略有差异,Cd 向下迁移浓度峰值出现的深度比 Cu、Zn、Pb 的要深,究其原因 Cd 的吸附亲和力比 Cu、Zn、Pb 的小,致使在相似条件下 Cd 更易向下迁移。

参考文献:

- [1] Rieuwerts J S, Farago M, Cikrt M, et al. Heavy metal concentrations in and around households near a secondary lead smelter[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1999, 58(3):317-335.
- [2] Martley E, Gulson B L, Pfeifer H R. Metal concentrations in soils around the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla, NSW, Australia[J]. *Science Total Environmental*, 2004, 325(1-3):113-127.
- [3] Verner J F, Ramsey M H, Helios-Rybicka E, et al. Heavy metal contaminations of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1-2):11-16.
- [4] 杜 平,张跃进,杜晓明,等.某锌厂周围表层土壤及典型剖面镉污染特征[J]. *环境科学研究*, 2006, 19(5):113-117.
DU Ping, ZHANG Yue-jin, DU Xiao-ming, et al. Studies on cadmium contamination of topsoil and soil profiles around a zinc plant[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2006, 19(5):113-117.
- [5] 周建民,党 志,司徒粤,等.大宝山矿区周围土壤重金属污染分布特征研究[J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(6):1172-1176.
ZHOU Jian-min, DANG Zhi, SITU Yue, et al. Distribution and characteristics of heavy metals contaminations in soils from Dabaoshan mine area[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2004, 23(6):1172-1176.
- [6] CHEN H M, ZHENG C R, TU C, et al. Heavy metal pollution in soils in China: status and countermeasures[J]. *Ambio*, 1999, 28(2):130-134.
- [7] Tripathi R M, Raghunath R, Krishnamoorthy T M. Dietary intake of heavy metals in Bombay city, India[J]. *Science of The Total Environment*, 1997, 208(3):149-159.
- [8] ZHENG N, WANG Q C, ZHANG X W, et al. Population health risk due to dietary intake of heavy metals in the industrial area of Huludao city, China[J]. *Science of The Total Environment*, 2007, 387(1-3):96-104.
- [9] 国家环境保护总局. 全国土壤污染状况调查样品分析测试方法技术规范[M]. 北京, 2006:10.
National Bureau of Environmental Protection. Regulations of sample analysis and test methods and technologies in nation-wide soil pollution status survey[M]. Beijing, 2006:10.
- [10] 曲 蛟,袁 星,丛 俏,等.钼矿区选矿场周边农田土壤重金属污染状况分析与评价[J]. *生态环境*, 2008, 17(2):677-681.
QU Jiao, YUAN Xing, CONG Qiao, et al. Analysis and assessment on the pollution condition of heavy metals in the soil in the farmland around the collection areas of molybdenum ore[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(2):677-681.
- [11] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river[J]. *Geojournal*, 1969, 2(3):108.
- [12] Hakanson L. An ecology risk index for aquatic pollution control: a sediment ecological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975-1001.
- [13] 滕彦国,倪师军,庾先国,等.应用标准化方法评价攀枝花地区表层土壤的重金属污染[J]. *土壤学报*, 2003, 40(3):74-379.
TENG Yan-guo, NI Shi-jun, YOU Xian-guo, et al. Application of a normalization procedure in assessing heavy metal pollution in topsoil, Panzhihua region[J]. *Acta pedologica sinica*, 2003, 40(3):374-379.
- [14] 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(3):377-389.
- [15] Antoniadis V, Tsadilas C D, Ashworth D J. Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(3):489-494.
- [16] Saha U K, Taniguchi S, Sakurai K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxylaluminum- and hydroxylaluminosilicate-montmorillonite complexes[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66:117-128.
- [17] 刘继芳,曹翠华,蒋以超,等.重金属离子在土壤中的竞争吸附动力学初步研究 II. 铜与镉在褐土中竞争吸附动力学 [J]. *土壤肥料*, 2000(3):10-15.
LIU Ji-fang, CAO Cui-hua, JIANG Yi-chao, et al. Study on competitive adsorption kinetics of heavy metals in soil II. Competitive adsorption kinetics of Cu and Cd in cinnamon soil[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2000(3):10-15.