

文章编号:1672-9250(2007)02-0123-05

# 土法炼锌导致土壤中铅分布特征和形态变化的研究

刘涛泽<sup>1,2</sup>, 杨元根<sup>1\*</sup>, 闭向阳<sup>1,2</sup>, 李非里<sup>1,3</sup>, 符志友<sup>1,2</sup>, 金志升<sup>1</sup>

(1. 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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院北京研究生院, 北京 100039; 3. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032)

**摘要:**对贵州省赫章县土法炼锌区土壤中 Pb 分布特征和形态变化进行了研究。各炼锌点表层土壤中全铅含量 71.8~37 247.4 mg·kg<sup>-1</sup>, 远高于贵州省土壤背景值(29.3 mg·kg<sup>-1</sup>)。其分布特征表现为:土壤中 Pb 含量总趋势随着炼锌时间增加而增加, 随着距废渣堆的距离增加而降低。剖面中全铅含量分析表明 Pb 主要累积在土壤表层, 但随着冶炼时间增加深层土壤中 Pb 累积程度也逐渐加大。以 CaCl<sub>2</sub> 和 DTPA 作为提取剂的简化连续提取法对土壤中 Pb 形态进行分析, 结果显示, 土壤中 CaCl<sub>2</sub> 和 DTPA 提取态 Pb 占全量的比例很低, 平均值分别为 0.3% 和 5%, 但是其绝对含量高达 6.4~1 037 mg·kg<sup>-1</sup>; 并随着 Pb 在土壤中累积时间的加长, CaCl<sub>2</sub> 和 DTPA 提取态 Pb 所占比例呈显著降低的趋势, 但其绝对含量逐渐增加。

**关键词:**土法炼锌; 铅; 分布特征; 形态; 土壤

中图分类号: X142

文献标识码: A

铅在土壤中溶解度小, 滞留时间长, 易在表土积累, 可被植物吸收及通过食物链进入人体<sup>[1]</sup>。而人体过量摄入铅, 会提高龋齿的发病率, 并导致贫血、高血压、神经衰弱、心肌损伤以及对儿童的智力和身体成长造成不利影响<sup>[2-4]</sup>。因此, Pb 被列入土壤中重要的重金属污染元素。而近年研究表明, 土壤中铅的污染现象普遍存在, 有色金属冶炼特别是火法冶炼铅锌是环境铅污染的主要来源之一<sup>[4-5]</sup>。

赫章县的铅锌矿是贵州最早发现的氧化铅锌矿产区。该县位于贵州省西北部乌江六冲河上游, 东经 104°10'—105°03', 北纬 26°46'—27°28'。平均海拔 1 996 m。冬有凝冻, 夏无酷暑, 年平均气温 13.4℃, 年平均降雨量 854.1 mm。区内主要土壤类型为黄棕壤, 其次有石灰土、紫色土等。至 2000 年, 此地已达到 1 000 多个土法炼锌“马槽炉”的规模。土法炼锌是极其原始冶炼方法, 具体操作是将矿石和煤(主要起还原作用)混合装入直径为十几 cm, 深 60~70 cm 的陶制坩埚内, 坩埚四周再填上煤(起加热作用), 通过煤的燃烧将矿石熔融, 再根据沸点的不同将 Zn 蒸发提炼出来, 冶炼过程中, 未回收的 Pb 被大量释放到大气或残留于矿渣中。这种冶炼方法

不仅效率低下而且对环境污染严重。虽然目前政府已经取缔这种非法冶炼活动, 但是由于长期冶炼造成的环境污染已经形成, 并且大量堆放的冶炼废弃物还将持续向环境释放重金属等污染物。前人研究表明, 当地土壤、生物和水体都受到了不同程度的 Pb 污染<sup>[6-7]</sup>; 但土壤中 Pb 污染的分布特征和形态变化还缺乏系统研究。本文以不同冶炼历史区污染土壤为研究对象, 探讨土壤中 Pb 的分布特征, 并用简化连续提取法研究土壤中铅的形态分布、污染行为及其随时间的变化趋势, 为合理开发资源, 以及污染区生态复垦提供理论和决策依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 样品采集

在赫章县选择了三个具有不同炼锌历史的土法炼锌点作为研究对象: 猫猫厂(冶炼历史>100年)、水塘村(50年冶炼历史)和野马川(10年冶炼历史)。三个点周围的土壤均为农业用地, 主要种植有玉米、马铃薯和大豆等。从每个点的表土层(0—10 cm)采取有代表性样品。猫猫厂和野马川所取样品均是污染点下风区由近到远采集的, 采集距离为 200 m, 前 50 m 按每 5 m 采集一个样品, 50—100 m 每 10 m 采集一个样品, 100—200 m 每 20 m 采集一个样品, 并随机采集了几个重复样品。由于水塘村受地形条

收稿日期: 2006-10-27; 修回日期: 2007-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(40473049)

第一作者简介: 刘涛泽(1981—), 男, 硕士生, 研究方向为环境地球化学。

件的限制未能从污染点由近到远采集,所取样品没有连续性。同时,分别在三个炼锌点和无污染区挖取深度为0.5 m的土壤剖面。炼锌点的剖面都是在废渣堆下方500 m处,选择土壤受扰动较小的地方挖取。另外,在距离该区域60 km外采集样品作为土壤背景值。新鲜土壤在室温下(25 ℃)风干,剔除所有异物(石块和根系),先过6 mm筛,再过2 mm筛,然后用玛瑙研钵磨至100目以下,密封保存。

## 1.2 样品分析

土壤样品加HNO<sub>3</sub>和HF后,用高压密封罐法消解<sup>[8]</sup>。消解液中Pb的含量用Perkin-Elmer 5100PC型AAS测定。

土壤中Pb的形态分析采用以CaCl<sub>2</sub>和DTPA作为提取剂的简化连续提取法<sup>[9]</sup>。其中第一步CaCl<sub>2</sub>提取态为可交换态(包括水溶态)的金属,第二步DTPA提取态包括络合态的、吸附态的以及碳酸盐结合态的金属。具体操作方法为:(1)称取3 g土壤样品加入30 mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>溶液,室温(25 ℃)振荡2 h,离心分离。(2)上一步提取后的土壤用去离子水洗2次,离心弃去废液后,再在样品中加入6 mL 0.005 mol·L<sup>-1</sup> DTPA, 0.1 mol·L<sup>-1</sup> TEA和0.01 mol·L<sup>-1</sup>的CaCl<sub>2</sub>混合溶液(pH=7.3±0.05),室温(25 ℃)振荡4 h,离心分离。两步提取液中Pb含量均用Perkin-Elmer 5100PC型AAS测定。

## 1.3 分析质量控制

土壤样品分析过程采用美国国家标准土壤(NIST SRM 2710)作为质量控制参考物质。

# 2 结果与讨论

## 2.1 土壤中Pb的分布特征

贵州省土壤中铅的背景值为29.3 mg/kg,国家Ⅲ类土壤环境质量执行标准为≤500 mg/kg<sup>[10,11]</sup>。对三个采样区域土壤Pb含量进行分析,如表1所示,土法炼锌活动造成了Pb在土壤中严重积累,受影响的周围土壤Pb含量高达71.8~37 247.4 mg/kg。并且Pb在土壤中积累程度明显地随着冶炼时间的增长而加剧,具有最长炼锌历史的猫猫厂耕作土壤中Pb的平均含量高达20 185.2 mg/kg,水塘村(50年冶炼历史)为10 059.1 mg/kg,这些含量都比国家规定的土壤最高允许含量高出几个数量级。而冶炼历史最短的野马川在10年的冶炼过程中也使土壤中的Pb积累到了453.7 mg/kg,远高于贵州省土壤背景值,也

高于本次研究所采集的无污染区背景值41.3 mg·kg<sup>-1</sup>。Cui等<sup>[12]</sup>报导,在广西南宁某铅锌矿冶炼厂周围受污染土壤中Pb含量平均值为596.8 mg·kg<sup>-1</sup>; James和Michael<sup>[5]</sup>对—50年冶炼历史的铅锌矿冶炼厂进行了调查,发现受到污染土壤中Pb平均含量为545.0 mg·kg<sup>-1</sup>。这些数据均明显低于本研究结果,研究区如此严重的Pb污染主要归因于长期的冶炼历史以及简陋的冶炼工艺。

### 2.1.1 水平分布特征

通常金属冶炼区域附近土壤中重金属含量的总趋势是随着距冶炼厂距离的增加而逐渐降低<sup>[13,5]</sup>,本文的研究结果基本如此。但是不同土法炼锌点,土壤Pb含量在水平分布上存在一定差异。位于猫猫厂和野马川的土壤样品均顺着山谷于炼锌点的下风区向上采集。由图1可以得出,在猫猫厂,随着距离炼锌点及其废渣堆距离的增加,土壤中Pb的含量具有显著的下降趋势。但土壤高含量的Pb主要集中在距离废渣堆100 m内,以后随着与炼锌点与废渣堆距离的增大而显著降低。而在冶炼历史最短的野马川炼锌点,土壤中铅含量远低于猫猫厂,最大值为1 215.0 mg·kg<sup>-1</sup>,在距离200 m的范围内土壤中铅含量变化在143.1~1 215.0 mg·kg<sup>-1</sup>,但分布不是很均匀,并不是按照距离变远逐渐降低,其主要原因可能是该炼锌点位于山腰位置,靠近炼锌点段坡度较大,表土层受到水流冲刷导致Pb含量高的土壤在下部平缓地带沉积。除去后面分布的异常现象,可以看到在距离废渣堆20 m内土壤中Pb含量明显高于其后面的采样点。这些表明古老的炼锌点附近土壤不仅受到炼锌烟尘沉降及废渣在堆放过程中的风化物的长期影响,同时废渣堆中Pb的释放对附近土壤中Pb的积累也具有重要贡献。相对而言,炼锌历史短的土法炼锌点,土壤中Pb可能主要来自炼锌烟尘沉降及废渣在堆放过程中的风化物,而来自废渣堆中Pb的释放在短期内处于次要地位。同时,由于地形、降水和人为活动也可能对其分布有一定影响。因为根据以往研究<sup>[13]</sup>,外源铅进入土壤后化学行为受很多因素制约而被固定在表土层,水平移动和垂直移动都很困难,所以野马川受到废渣堆中Pb的释放侵蚀的范围和强度要明显小于猫猫厂。这也与Cloquet等<sup>[15]</sup>对一个冶炼厂附近污染土壤进行研究而得出的结果具有相似之处。

### 2.1.2 垂直分布特征

对土壤剖面不同层次铅含量进行分析。结果如

图 2 所示,炼锌时间最长的猫猫厂土壤剖面中 Pb 含量呈起伏状分布,根据调查这可能是由于间歇性冶炼历史造成的,但是由于猫猫厂具有上百年的炼锌时间,所以具体的导致原因需要做进一步的调查。而在炼锌时间较短的另外两个炼锌点的土壤剖面中,都具有很好的规律性。在水塘村炼锌点,除表层土壤 Pb 含量达到 3 911.6 mg · kg<sup>-1</sup> 外,下层土壤

中 Pb 含量在 371.4~63.3 mg · kg<sup>-1</sup> 之间,并且整体呈下降趋势。野马川的炼锌时间最短,土壤剖面铅含量变化趋势也最接近采集的土壤背景值;表层土壤 Pb 含量为 41.3 mg · kg<sup>-1</sup>,下层从上到下依次为 16.5~5.5 mg · kg<sup>-1</sup>。三个炼锌点土壤剖面中铅含量变化趋势表明 Pb 主要累积在土壤表层,但随着炼锌时间的增加而逐渐向下层迁移。

表 1 污染土壤中全 Pb 含量

Table 1. Lead concentrations in soils

mg · kg<sup>-1</sup>

土法炼锌点	样品数	开始炼锌年份	最小值	最大值	平均值	标准差
猫猫厂	22	1900	5 330.3	37 247.4	20 185.2	9 315.2
水塘村	12	1950	1 949.0	16 172.3	10 059.1	3 925.4
野马川	26	1980	71.8	1 215.0	453.7	313.7
中国土壤环境质量标准			250			
贵州省土壤背景值			29.3			

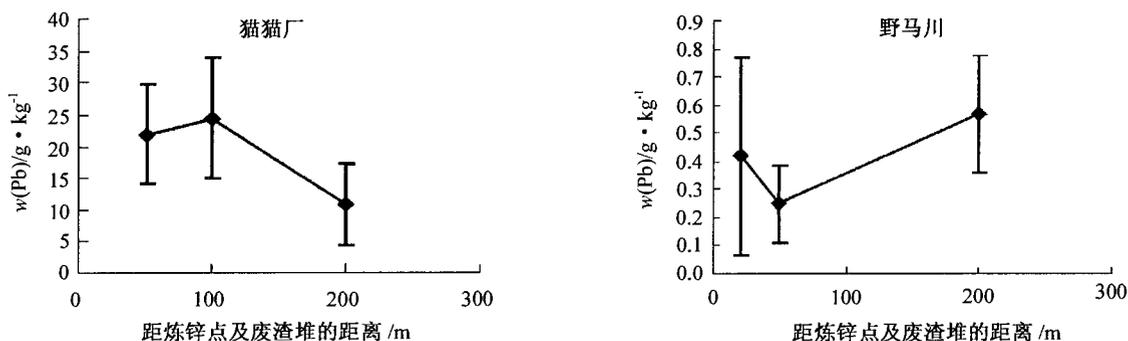


图 1 土壤中 Pb 水平分布特征

Fig. 1. Pb distribution in surface soils.

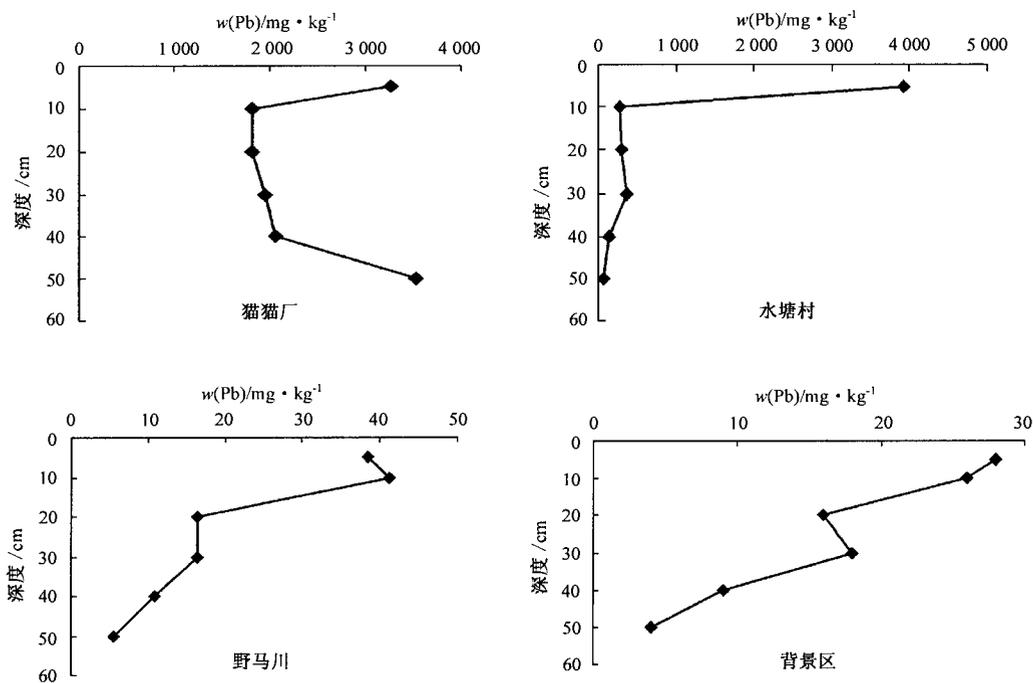


图 2 土壤剖面中 Pb 分布特征

Fig. 2. Pb distribution in the soil profile.

## 2.2 土壤中 Pb 的形态分布特征

以  $\text{CaCl}_2$  和 DTPA 作为提取剂的简化连续法对样品进行分析,对土壤中铅存在形态进行了研究。结果见表 2 所列,土壤中  $\text{CaCl}_2$  提取态的 Pb 含量和所占全量的比例都很低。猫猫厂和水塘村的平均值都为 0.01%,野马川为 0.7%。其绝对含量最高是  $6.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。而 DTPA 提取态 Pb 含量和所占全量的比例也很低 0.8%~17.4%,但绝对含量却相当高  $6.4 \sim 1035.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由于 DTPA 有较强络合能力和较高提取选择性,且其提取的金属与植物吸收的金属元素之间通常有较好相关性,因而常被用来研究植物可利用态金属<sup>[16,17]</sup>。如此高含量活动态 Pb 对生态环境的影响不容忽视。

表 2 污染土壤中不同形态 Pb 的含量及所占比例

Table 2. Pb concentrations in different soil extraction fractions and their percentages in total contents

土法炼锌点	$\text{CaCl}_2$ 提取态				DTPA 提取态				
	最小值	最大值	平均值	标准差	最小值	最大值	平均值	标准差	
猫猫厂(22)	含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	<0.1	4.8	1.7	1.7	149.4	1035.7	481.4	221.8
	百分率/%	<0.01	0.02	0.01	0.01	0.9	3.0	3.4	0.005
水塘村(12)	含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	<0.1	6.7	1.9	2.1	47.4	321.1	169.8	100.7
	百分率/%	<0.01	0.05	0.01	0.05	0.7	4.7	2.6	3.4
野马川(26)	含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	<0.1	5.1	1.0	1.6	6.4	224.7	26.8	48.7
	百分率/%	<0.01	0.8	0.7	1.4	0.9	18.5	7.7	10.6

注:圆括号内为样品数。

## 3 结 论

采样区表层土壤的铅含量远远高于地区背景值,高达  $71.8 \sim 37247.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。而且炼锌的年代越久远其 Pb 含量也越高,其总趋势随着距冶炼厂距离增加而逐渐降低。但是在不同土法炼锌点,由于地形和人为因素等原因使土壤 Pb 含量在水平分布上存在一定差异。同时,炼锌过程中产生的烟尘沉降和废渣在堆放过程中的风化物对当地污染贡献显著,而来自废渣堆中 Pb 的释放在短期内影响范围比较小。由土壤剖面分析得到,污染土壤

另外,从表 2 中可以发现,冶炼时间最短的野马川土壤中  $\text{CaCl}_2$  提取态和 DTPA 提取态 Pb 的绝对含量很低,但其所占全量比例是三个点中最高的,其平均值分别是 0.7%和 7.7%。根据以往研究,在废渣堆放时间较长的土壤中,可交换态 Pb 的平均相对比例较低,这是由于废渣堆中 Pb 的可交换态含量随风化作用降低的特点导致<sup>[5,18,19]</sup>。由此,可以说明冶炼时间较长的猫猫厂和水塘村土壤中  $\text{CaCl}_2$  提取态和 DTPA 提取态 Pb 所占全量比例低的原因。同时,从表 2 中也可以得到,土壤中  $\text{CaCl}_2$  提取态和 DTPA 提取态 Pb 的绝对含量是随着冶炼时间的增加而增加,说明废渣堆中 Pb 的可交换态含量随着时间的延长而逐渐积累,对周围环境的破坏也逐渐增大。

中铅主要集中在土壤表层,深层土壤中 Pb 含量显著降低;并随着炼锌时间的增加,深层土壤中 Pb 含量也显著增加。应用简化连续提取法进行的形态分析显示,土壤中  $\text{CaCl}_2$  提取态和 DTPA 提取态 Pb 占全量的比例都很低,但是冶炼时间最短的野马川的比例明显高于另外两个炼锌点,表明 Pb 的活动性是随着时间增加而降低。另外,其绝对含量高达  $6.4 \sim 1037 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,分布规律为猫猫厂>水塘村>野马川,随着炼锌和废渣堆放时间增加呈显著上升趋势。这些都表明炼锌点周围的环境并没有随着冶炼的停止而好转,而是处在持续的污染过程中。

## 参 考 文 献

- [1] 杨金燕,杨肖娥,何振立,杨金英. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(1): 102-107
- [2] Manaham S E. Environmental Chemistry (Fourth edition)[M]. Boston, America: Boston Willard Grent Press, 1984: 154-155
- [3] 孟紫强. 环境毒理学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000
- [4] 李继强, 陈锡永, 唐意佳. 某冶炼厂环境铅污染及其对人群健康影响的研究[J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(3): 151-154
- [5] James F V, Michael H R, et al. Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland [J]. Applied Geochemistry, 1996, 11(1-2): 11-16
- [6] 杨元根, 刘丛强, 吴攀, 等. 贵州赫章土法炼锌导致的土壤重金属污染特征及微生物生态效应 [J]. 地球化学, 2003, 32(2): 131-138

- [7] 吴攀,刘丛强,张国平,等. 黔西北炼锌地区河流重金属污染特征[J]. 农业环境保护, 2005, 21(5): 443-446
- [8] 刘玉荣,党志,尚爱安,等. 几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果[J]. 土壤与环境, 2002, 11(3): 245-247
- [9] Maiz I, Esnaola M V, Millin E. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure [J]. Science of the Total Environment, 1997, 206 (2-3): 107-115
- [10] GB 15618-1995. 土壤环境质量标准[S]. 国家环境保护局, 1995.
- [11] 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: 379
- [12] Cui Y J, Zhu Y G, Zhai R H, et al. Transfer of metals from soil to vegetable in an area near a smelter in Nanning, China [J]. Environmental international, 2004, 30: 785-791
- [13] 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 of the Total Environment, 2004, 325: 113-127
- [14] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 276-303
- [15] Cloquet C, Arignan C, Libourel G, et al. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes [J]. Environ. Sci. Technol., 2006, 40 (8): 2525-2530
- [16] Quevauviller P. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I: Standardization [J]. Trends in Analytical Chemistry, 1998, 17 (5): 289-299
- [17] Fuentes A, Lloréns M, Sáez J, et al. Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges [J]. Chemosphere, 2004, 54 (8): 1039-1047
- [18] 吴攀,刘丛强,杨元根,等. 炼锌固体废渣中的重金属(Pb, Zn)的存在状态及环境影响[J]. 地球化学, 2003, 32(2): 137-145
- [19] John Maskall, Keith Whitehead, et al. Long-term migration of metals at historical smelting sites [J]. Applied Geochemistry, 1996, 11: 43-51

## THE DISTRIBUTION CHARACTERS AND CHEMICAL SPECIATION VARIATIONS OF LEAD IN THE SOIL INDUCED BY LOCAL ZINC SMELTING ACTIVITIES IN HEZHANG COUNTY, GUIZHOU PROVINCE

LIU Tao-ze<sup>1, 2</sup>, YANG Yuan-gen<sup>1\*</sup>, BI Xiang-yang<sup>1, 2</sup>,  
LI Fei-li<sup>1, 3</sup>, FU Zhi-you<sup>1, 2</sup>, JIN Zhi-sheng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

### Abstract

The contamination of lead in soil induced by local zinc smelting activities in Hezhang County, Guizhou Province was studied. The total lead amount in adjacent soil ranges from 71.8~37247.4 mg/kg, and tends to increase with the smelting history. Generally, contamination level of Pb decreased with distance from the smelting area, though this trend differs somewhat in different smelting areas. The vertical distribution of Pb in the soil profile showed that lead was mainly concentrated in top soil (0-20 cm), however, in deep layer soil (20-50 cm) lead also increased to some extent and the Pb content of subsoil increased with the smelting history. In addition, the chemical fractions of Pb were extracted by 0.01 mol · L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> and 0.005 mol · L<sup>-1</sup> DTPA, and the results showed that the CaCl<sub>2</sub> extractable and DTPA extractable fractions were very low in percentage (0.3%, 5%) of the total content, but its contents are up to 6.4~1037 mg/kg, and tend to increase with increasing accumulated time of Pb in the soil, but their percentages decreased with increasing accumulated time of Pb in the soil.

**Key words:** local smelting; lead; distribution character; speciation; soil