

文章编号: 1001-8166(2001)01-0086-07

# 矿区土壤中重金属活动性评估方法的研究进展\*

党志<sup>1,2</sup>, 刘丛强<sup>2</sup>, 尚爱安<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学化工学院应用化学系, 广东 广州 510641;

2. 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)

**摘要:** 在过去很长一段时间里重金属含量的高低一直被看作是土壤污染程度的一个重要指标。当化学相的概念被引入到环境科学领域后, 人们才逐渐地认识到重金属在环境中的行为和作用, 如活动性、生物可利用性、毒性等, 用这些金属在环境中的总量来预测和解释是不确切的。为此, 许多化学和生物的方法被用来描述土壤与沉积物中重金属的活性。文章对近年来在该领域内的主要研究工作进行了总结, 并对其未来可能的发展方向提出了自己的见解。

**关键词:** 采矿区; 污染土壤; 重金属环境效应; 重金属生物可利用性

**中图分类号:** X142 **文献标识码:** A

## 1 引言

矿山尾矿、矿渣是采矿区土壤重金属污染的主要来源之一。当这些矿山固体垃圾从地下搬运到地表后, 由于所处环境的改变, 在自然条件下, 极易发生风化作用(物理、化学和生物作用), 使大量有毒有害的重金属元素释放出来进入到土壤和水体中, 给采矿区及其周围环境带来严重的污染。

重金属元素在环境中活动能力的大小从根本上决定它们对生态系统的污染程度。所以, 一个好的评估方法除了能帮助我们了解矿山尾矿、矿渣中重金属元素对周围生态系统可能造成的影响外, 还可提供如何正确选择污染土地修复技术方面的信息。

在过去的 30 多年里, 常被采用的评估方法主要有总量法、实验模拟法、环境地球化学法、化学形态分析法和生物指示法等 5 种。本文将主要回顾近期这些方法研究的进展。

## 2 重金属活动性评估方法的研究进展

### 2.1 总量法

这是最早采用的方法。它以矿区污染土壤中重

金属元素含量的高低为依据, 来判断尾矿和矿渣对矿区生态环境的影响<sup>[1~3]</sup>。样品中重金属的含量越高, 尾矿潜在的环境影响就越大。

但是, 最近的一些研究表明重金属在环境中的行为和作用, 如活动性、生物可利用性、毒性等, 用它们在环境中的总量来预测和说明是不确切的<sup>[4~6]</sup>。其主要原因是在生态系统中, 生物只能利用以离子形式存在的重金属元素, 而重金属含量的高低与它们在样品中存在形式之间没有直接的相关关系。有时含量可能会很高, 但如果活性很差的话, 动植物就不能直接吸收和利用这些重金属元素, 它们也不可能富集到动植物体内去。尽管如此, 在进行采矿区土壤污染的研究时, 土壤中重金属总量仍是一个必要的参数。

### 2.2 实验模拟法

这种方法是在水-岩相互作用的研究取得较大进展后才逐渐发展起来的。首先, 根据尾矿-水相互作用的模拟结果, 搞清楚重金属的释放速率和释放机理, 然后预测自然风化条件下尾矿的潜在环境效应<sup>[7~13]</sup>。

但在实际情况中, 一方面, 由于土壤体系中生物

收稿日期: 2000-03-21; 修回日期: 2000-06-15.

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目“采煤矿区表层土壤中重金属生物可利用性研究”(编号: 49873033)资助.

作者简介: 党志(1962-), 男, 陕西蒲城人, 教授, 主要从事环境地球化学与环境生物地球化学研究. E-mail: chzdang@scut.edu.cn

和微生物的作用对尾矿的风化会产生很大的,有时甚至是决定性的影响;另一方面,实验条件(如酸度、温度、溶解氧浓度、样品颗粒大小等)的选择,也会影响到实验的结果。所以,这种方法遇到的最大挑战是实验结果到底能在多大程度上反映自然条件下的真实过程、不同实验条件下所得结果之间的可比性有多大,这些都是此方法应用范围受到明显限制的主要原因。

### 2.3 环境地球化学法

这是一种能让我们了解尾矿中重金属元素迁移能力的方法。借助一些仪器,如扫描电镜、电子探针微区分析等,分析重金属元素在尾矿和矿渣中的赋存状态,依据哥尔迪奇(Goldich)矿物风化系列确定赋存重金属元素的矿物抵御风化能力的强弱。如果重金属赋存在稳定性好的矿物里,在尾矿的自然风化过程中它们会继续保留在尾矿中,这样对环境构不成太大的威胁。相反,如果它们赋存在稳定性差的矿物里,随着矿物的分解,它们就会进入到环境中来<sup>[5,6,14~18]</sup>。

这种方法的不足之处在于很多情况下,赋存重金属元素的矿物分解后,但由于尾矿组成的复杂性,重金属元素并未进入到环境中,而是形成了次生矿物或被其它物质(如胶体、有机质等)吸附,仍存在于尾矿的残余骨架上<sup>[19]</sup>。这样,就无法得到可靠的结果。

### 2.4 化学形态分析法

目前最常用的方法之一。用一种或多种化学试剂萃取样品中的重金属元素,根据重金属萃取程度的难易,将样品中的重金属分为不同的形态。形态不同的重金属其化学活性或生物可利用性也就各不相同。但是,用一种或数种萃取剂替代天然环境中数目繁多的有机化合物来模拟自然条件下样品中重金属元素与周围环境可能发生的各种反应,可以肯定地讲会有一些问题存在<sup>[20~25]</sup>。

依据使用萃取剂的种数和萃取步骤的次数,可将化学形态分析法分为连续萃取法和单一萃取法两大类。

#### 2.4.1 连续萃取法

这是一种用萃取性能不断增强的化学试剂来逐步提取环境样品中不同活性重金属元素的方法。目前被广泛采用的一些连续萃取法基本上都是在 Tessier 法<sup>[30]</sup>基础上发展起来的<sup>[26~31]</sup>。此法一般将样品中重金属元素按照活性的大小分为以下 5 种不同的化学形态:水溶及可交换态、碳酸盐结合态、有机结合态、Fe-Mn 氧化物结合态和残留态。但也有些研究者将重金属元素划分为其它相态<sup>[21,32]</sup>,或

是将上述 5 种化学相分得更细<sup>[33,34]</sup>。

可交换态的重金属是活性的,生物可直接从土壤中吸收和利用这些重金属。可交换态的重金属主要是通过扩散作用和外层络合作用非专属性地吸附在土壤/沉积物的表面上<sup>[35]</sup>,用离子交换的方法即可将它们从样品上萃取下来<sup>[29]</sup>。依据 Kheboin 等<sup>[36]</sup>的实验结果,被萃取下来的重金属离子有可能会被样品再次吸附。Zhu 等<sup>[37]</sup>用  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$  3 种阳离子的盐为萃取剂研究它们对土壤样品中 Cu 和 Zn 的萃取效果时,发现  $\text{Ca}^{2+}$  可有效地避免 Cu 和 Zn 再吸附,而  $\text{K}^{+}$  则不能阻止这些重金属元素重新回到土壤颗粒表面。就阴离子而言, $\text{Cl}^{-}$  有可能与某些重金属离子形成沉淀而不利于萃取。这样, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  就成了一个比较理想的用于萃取样品中可交换态部分的重金属的萃取剂<sup>[38]</sup>。另外,样品的酸碱度和萃取液的离子强度都会极大地影响重金属的萃取。Tu 等<sup>[39]</sup>用 10 组不同的萃取液(7 组钾盐、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、Ca-DPTA、和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )从 4 种土壤样品进行可交换态 Mn 的萃取实验时发现,萃取液的离子强度越大、萃取液的 pH 值越小、萃取时间越长,萃取出来的 Mn 的量也就越多。

碳酸盐相中的重金属是由于沉淀或共沉淀赋存于其中的,用弱酸即可将它们溶解出来<sup>[29,34]</sup>。蒋廷惠等<sup>[40]</sup>认为在不含碳酸盐的土壤中应没有以碳酸盐结合态形式存在的重金属元素。但其他一些研究者<sup>[30,37]</sup>对非石灰性土壤进行碳酸盐结合态萃取分析时,却萃取出相当数量的重金属。造成这种现象可能与:①样品本身的酸度大小有关,因为只有在  $\text{pH} < 5$  的条件下,土壤/沉积物中的碳酸盐才能全部溶解;②可交换态重金属没能完全从样品中萃取出来。在  $\text{pH} = 5$  的条件下,HOAc-NaOAc 是最常用的萃取剂,它不会破坏样品中的铁-锰氧化物和硅酸盐矿物<sup>[33,34]</sup>。

重金属以很强的结合能力吸附在土壤/沉积物中的铁-锰氧化物上<sup>[29]</sup>。依据氧化物的不同,可将其分为以下 3 个部分:锰的氧化物、无定形铁的氧化物和晶形铁的氧化物。只有在还原条件下,它们才有可能释放出来。

Fe 与 Mn 的氧化物中的重金属的分离通常是根据它们在  $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$  中的不同溶解度来完成的<sup>[41]</sup>。不同晶形的铁的氧化物中的重金属的分离则常用  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ <sup>[33,42]</sup>。Gasser 等<sup>[43]</sup>先用 0.2 M 的  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  萃取出无定形铁的氧化物中的重金属,然后再用 CBD 萃取出晶形铁氧化物中的重金属。但

蒋廷惠等<sup>[34]</sup>认为 CBD 会与重金属形成硫化物沉淀,不利于萃取,建议先萃取出无定形铁氧化物中的重金属,然后,再在 0.2 M 的  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  中加入抗坏血酸则可以萃取出晶形铁氧化物中的重金属。

重金属在有机相中是以配合和吸附的方式存在的<sup>[29]</sup>。萃取剂的作用一方面是将样品中的有机物氧化,另一方面则是将有机物从样品中萃取出来,从而释放出与有机物结合的重金属元素。

在用氧化剂(如  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaClO}$  等)萃取还原性土壤中的有机物时,Chao<sup>[35]</sup>发现这些氧化剂不仅可以氧化样品中的有机物,而且还可氧化其中的硫化物,因此他把这一部分又称为有机物和硫化物结合态<sup>[44]</sup>。蒋廷惠等<sup>[34]</sup>指出,当萃取剂(如  $\text{NaClO}$ )为碱性时,氧化过程中释放出的重金属离子容易形成氢氧化物沉淀。这些沉淀不仅会在土壤颗粒表面形成保护膜阻止有机质的进一步氧化,而且还可能生成新的相态。这些相会强烈地吸附释放出的重金属元素。 $\text{H}_2\text{O}_2$  是一种普遍使用的氧化萃取剂,但其缺点是①它不能完全氧化样品中的有机物<sup>[20,33,34]</sup>;②能大量溶解样品中锰的氧化物<sup>[28]</sup>,而且锰的存在会使它的氧化能力减弱<sup>[34]</sup>。因此,进行化学形态分析时, $\text{H}_2\text{O}_2$  的使用一定要放在铁-锰氧化物结合态的萃取之后进行。

残留态的重金属是土壤重金属最重要的组成部分,它们一般赋存在样品的原生、次生硅酸盐和其它一些稳定矿物中<sup>[33,34]</sup>。萃取土壤中残留态的重金属一般用强酸或强碱。

近年来,就萃取过程释放出的重金属在未溶解固相上的重新吸附的问题<sup>[45,46]</sup>,Rauret 等<sup>[26]</sup>用 Tessier 法对环境样品进行了重复萃取,发现在一次萃取的条件下某种赋存状态的重金属不能被完全萃取出来。他们认为这是导致残留态中重金属含量较高的原因。另外,为使重金属完全萃取,他们将影响萃取结果的一些重要因素,如萃取液的酸度、萃取体系的 Eh 等,都进行了严格的控制,这样可有效地防止萃取过程中释放出来的重金属的再吸附。

Ramos 等<sup>[45]</sup>,Urasa 等<sup>[29]</sup>认为对污染严重的土壤样品的每一步萃取都需要进行两次。这肯定了 Rauret 等<sup>[26]</sup>对 Tessier 方法的改进。但是,这样大大增加了萃取的时间。

就萃取剂的选择性问题,由于土壤中重金属的化学形态是由萃取剂定义的<sup>[27,28]</sup>,因而某种萃取剂的选择性总是相对的。这意味着在用连续萃取法对环境样品进行分析之前,首先应该对所用的萃取剂

进行整体评估<sup>[28,35,34]</sup>。

#### 2.4.2 单一萃取法

同连续萃取法一样,单一萃取法也可提供有关土壤中微量重金属化学形态方面的信息。与连续萃取法不同的是单一萃取法所用的萃取剂通常只有一种或者萃取的步骤只有一次,而且萃取的相态不是一个而是多个<sup>[47]</sup>。

依据样品的组成与性质以及萃取重金属元素种类等因素,在进行单一萃取时所用的试剂也会不同。常用的萃取剂有酸、螯合剂、中性盐和缓冲剂等。

酸试剂一般被用来评估酸性土壤中植物对重金属元素的吸收的情况<sup>[40,46]</sup>。常用的酸试剂有  $\text{HNO}_3$ <sup>[47]</sup>、 $\text{HCl}$ <sup>[24]</sup>、 $\text{HOAc}$ <sup>[49]</sup> 等。当 Singh 等<sup>[47]</sup>用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  作为单一萃取剂对淤泥污染的土壤进行分析时,发现土壤中元素 Cd 和 Pb 的含量与此土壤上生长的饲料油菜中 Cd 和 Pb 的含量之间存在明显的正相关关系;Haq 等<sup>[49]</sup>也发现,用  $\text{HOAc}$  萃取污染土壤中 Cd 和 Ni 的量与植物中这两种元素的量相吻合。

由于能同大多数金属离子形成稳定的水溶性螯合物<sup>[50]</sup>,因此,螯合剂可用来萃取土壤中被植物直接吸收和利用部分的重金属元素。常用的螯合剂有 EDTA<sup>[38]</sup>和 DTPA<sup>[48]</sup>两种。与酸试剂不同,螯合剂一般适用于碱性土壤<sup>[24,41]</sup>。当用螯合剂萃取重金属含量较高的酸性、还原性或污染严重的土壤样品时,需要加大螯合剂的用量。

中性的盐试剂和缓冲试剂也可用作萃取剂。用中性盐做萃取剂的优点是萃取结果不受土壤酸碱性的影响<sup>[50]</sup>,其缺点是萃取率较低<sup>[27]</sup>。由于考虑了土壤体系的酸碱度,因而,缓冲试剂提高了测定结果的可靠性<sup>[31,41]</sup>。常用的中性盐试剂有:  $\text{CaCl}_2$ <sup>[24]</sup>、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ <sup>[36]</sup>、 $\text{NaNO}_3$ <sup>[51]</sup>、 $\text{NH}_4\text{OAc}$ <sup>[34]</sup>和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ <sup>[47]</sup>等;常用的缓冲试剂有: 1 M  $\text{NH}_4\text{OAc} + \text{HOAc}$ , pH = 4.8<sup>[47]</sup>或 pH = 5.0<sup>[31]</sup>、0.1 M  $\text{NH}_4\text{OAc} + \text{HOAc}$ , pH = 5.0、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ <sup>[49]</sup>。

尽管上面提到的许多研究结果都表明从土壤中萃取的重金属的量与植物中重金属的含量之间有很好的可比性。但是必须注意到,这种可比性不仅和萃取剂有关,与土壤的性质有关,更与植物的种类有关。

#### 2.5 植物指示法

这是一种正在迅速发展的方法,也是前景最为看好的一种方法。在矿区周围被污染的土壤中寻找一些植物作为生物指示剂,依据它们体内吸收的重金属的量来直接判断土壤的污染程度<sup>[52~37]</sup>。

植物对土壤中微量重金属元素的吸收是这些元素进入食物链最主要的途径之一<sup>[58]</sup>。按照植物对重金属的反应性不同,人们将植物分为以下 3 类:富集植物、指示植物和免疫植物。其中富集植物能有效地吸收重金属而不管重金属的浓度高低;指示植物对重金属的吸收是随土壤/沉积物中重金属可利用性部分的增多而增加;免疫植物则在一定的浓度范围内不吸收重金属,对重金属没有响应。富集植物可用于重金属污染土壤的生物修复<sup>[56,59,60]</sup>,免疫植物由于具有不吸收利用重金属的性质,可直接在重金属污染的土地上种植。依据指示植物体中重金属元素的含量,可直接判断污染土壤中重金属的活动性和生物可利用性<sup>[16,59,61~67]</sup>。这与前面所讲的总量法、实验模拟法、地球化学法以及化学形态法都不相同。

如何在矿区周围寻找或专门种植一些特殊植物来帮助我们认识矿区土壤重金属污染程度是植物指示法面对的最主要的问题。Jing 等<sup>[38]</sup>用 3 种不同的萃取方法测定淤泥中可萃取性的 Cd 的量,然后种植 3 种不同植物在上述淤泥中,结果发现淤泥中可萃取的 Cd 的量与植物体中吸收的 Cd 的量成正比; Sawidis 等<sup>[63~65]</sup>分别用地衣、水生植物和树木中富集的重金属的量来衡量环境污染的程度;Lewander 等<sup>[67]</sup>用水生植物为指示植物探讨采矿区河水和沉积物中重金属的污染情况;Jonnalagadda 等<sup>[68]</sup>对直接生长在富砷的矿山垃圾、周围地区以及较远处的 3 种不同植物进行了吸收重金属的实验研究,结果发现植物吸收重金属能力除了与种属有关外,还取决于土壤中可萃取态的重金属的量。另外,他们还发现植物在不同生长阶段吸收重金属的能力是不相同的,生长早期这种能力最强。

生物指示法还处于发展之中,还有很多问题,诸如指示植物的选择、适用范围以及哪一部位的组织(根、茎、叶、果实)和哪一生长阶段的植物可用来做指示植物等,都亟待解决。

### 3 今后研究设想

(1) 已有的一些研究表明,萃取过程本身会改变重金属的化学形态<sup>[69]</sup>。这样,选择性好、对其它形态又不会产生影响的萃取剂的研究将成为一个重要的课题。

(2) Fujii 等<sup>[70]</sup>曾指出:土壤中生物可利用的重金属不仅取决于土壤溶液中重金属离子的活度,而且与土壤补给这些金属离子的能力有关。这是否意味着在自然条件下不同形态的重金属之间存在一个

平衡? 如果存在,它的转化机理是怎样的?

(3) 元素的活动性、毒性和生物可利用性除了和它们的化学形态有关外,还与它们的氧化—还原状态有关。对于有价态变化的一些元素,如 Hg、Cr 等,就其对环境的影响而言,氧化还原态有时可能比化学形态更重要。所以,在对这些元素进行研究时,应将氧化—还原态考虑进去。

(4) 就植物指示法而言,人们在最近 10 年里已经做了相当多的工作,积累了大量的文献。但需将这些结果加以总结,进而上升到理论高度。

### 参考文献(References):

- [1] Massey H F, Barnhisel R I. Copper, nickel, and zinc released from acid coal mine spoil materials of Eastern Kentucky[J]. *Soil Science*, 1972, 113(3):207~212.
- [2] Thornton I. Applied geochemistry in relation to mining and the environment[A]. In: Jones M J, ed. *Minerals and the Environment*[C]. London: Inst Mining Metall, 1974. 87~102.
- [3] Colbourn P, Thornton I. Lead pollution in agricultural soils[J]. *J Soil Sci*, 1978, 29:513~526.
- [4] Cotter-Howells J, Thornton I. Sources and pathways of environmental lead to children in a Derbyshire mining village[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 1991, 13(2):127~135.
- [5] Walder I F, Chavez W X Jr. Mineralogical and geochemical behavior of mill tailing material produced from Lead-Zinc skarn mineralization, Hanover, Great County, New Mexico, USA[J]. *Environmental Geology*, 1995, 26: 1~18.
- [6] Adamo P, Dudka S, Wilson M J, et al. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada[J]. *Envir Pollution*, 1996, 91(1): 11~19.
- [7] Geidel G. Alkaline and acid production potentials of overburden material: The rate of release[J]. *Reclamation Review*, 1979, 2: 101~107.
- [8] Davison W, Seed G. The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47: 67~79.
- [9] Jeng A S. Weathering of some Norwegian alum shales 2. laboratory simulations to study the influence of aging, acidification and liming on heavy metal release[J]. *Acta Agric Scand, Sect B; Soil and Plant Sci*, 1992, 42:76~87.
- [10] Wang L, Reddy K J, Munn L C. Geochemical modeling for predicting potential solid phases controlling the dissolved molybdenum in coal overburden, Powder River Basin, WY, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 1994, 9:37~43.
- [11] Humez N, Humez A L, et al. A New assessment of mobility of elements in sediments and wastes[J]. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 1997, 9(2):57~65.

- [12] Ganguly C, Natsumoto A J, *et al.* Metal-ion leaching from contaminated soils: Model calibration and application[J]. *J Environ Eng ASCE*, 1998, 124:1 150~1 158.
- [13] Kedziorok M A M, Dupuy A, *et al.* Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA: Laboratory column experiments modeled with a non-equilibrium solubilization step[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32:1 609~1 614.
- [14] Jeng A S. Chemical and mineralogical properties of Norwegian alum shale soils, with special emphasis on heavy metal content and availability[J]. *Acta Agric Scand, Sect B, Soil and Plant Sci*, 1992, 42, 88~93.
- [15] Fuge R, Pearce F M, Pearce N J G, *et al.* Geochemistry of Cd in the secondary near abandoned metalliferous mines in Wlaes[J]. *Applied Geochemistry*, 1993, 2, 28~35.
- [16] Dudka S, Ponce-hernandez R, Tate G, *et al.* Forms of Cu, Ni, and Zn in soils of Sudbury, Ontario and metals concentrations in plants[J]. *Water, Air, Soil Pollution*, 1996, 90, 531~542.
- [17] Dang Z, Watts S F, Martin H, *et al.* The Interaction of coal mine spoil and different acidity solutions II. The mineralogic research of natural weathered and unweathered coal mine spoil[J]. *Sciences in China (D)*, 1996, 39(6):610~617.
- [18] Davis A, Ruby M V, *et al.* Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30:392~399.
- [19] Dang Z, Fowler M, Watts S, *et al.* Geochemical behavior of heavy metals during the natural weathering of coal mine spoil [J]. *Progress in Natural Science*, 1997, 7(6):700~706.
- [20] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation particulate trace metals[J]. *Anal Chem*, 1979, 51(7), 844~851.
- [21] Soon Y K, Bates T E. Chemical pools of Cd, Ni and Zn in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants[J]. *J Soil Sci*, 1982, 33:477~488.
- [22] Cottenie A, Verloo M. Analytical diagnosis of soil pollution with heavy metals[J]. *Fresenius Z Anal Chem*, 1984, 317, 389~393.
- [23] Clevenger T E. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes[J]. *Water, Air, Soil Pollut*, 1990, 50(3~4), 241~255.
- [24] Singh S P, Tack F M G, Verloo M G. Extractability and bioavailability of heavy metals in surface soils derived from dredged sediments [J]. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 1996, 8(3/4), 105~114.
- [25] Cooper D C, Morse J W. Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions, application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32:1 076~1 078.
- [26] Rauret G, Rubio R, Lopez-Sanchez J F, *et al.* Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments[J]. *Intern J Environ Anal Chem*, 1989, 35:89~100.
- [27] Ure A M, Quevauviller Ph, Muntau H, *et al.* Speciation of heavy metals in soils and sediments, An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities [J]. *Intern J Environ Anal Chem*, 1993, 51,135~151.
- [28] Keller C, Vedy J C. Distribution of Copper and Cadmium fractions in two forest soils[J]. *J Environ Qual*, 1994, 23: 987~999.
- [29] Urasa I T, Macha S F. Speciation of heavy metals in soils, sediments, and sludge using DC-plasma atomic emission spectrometry coupled with ion chromatograph [J]. *Intern J Environ Anal Chem*, 1996, 64(2), 83~95.
- [30] Tu cong. Bioavailability of Ni fractions in soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1997, 17(2), 179~186. [涂从. 土壤 Ni 各形态的生物可利用性研究[J]. *环境科学学报*, 1997, 17(2):179~186.]
- [31] Chwastowska J, Skalmowaki I. Speciation of heavy metals in municipal composts[J]. *Intern J Environ Anal Chem*, 1997, 68:13~24.
- [32] Tack F M G, Verloo M G. Estimated solid phase distribution of the metals released in the acid extractable and reducible steps of a sequential extraction [J]. *Intern J Environ Anal Chem*, 1996, 64: 171~177.
- [33] Chao T T. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration[J]. *J Geochem Explor*, 1984, 20:101~135.
- [34] Jiang Ting-hui, Hu Ai-tang. The chemical bounds of zinc and classifying methods[J]. *Soil Bulletin*, 1989, 20:86~90. [蒋廷惠, 胡蔼堂. 土壤锌的形态和分级方法[J]. *土壤通报*, 1989, 20:86~90.]
- [35] Gasser U G, Dahlgren R A. Solid-phase speciation and surface association of metals in serpentinitic soils[J]. *Soil Sci*, 1994, 158:409~421.
- [36] Kheboin C, Bauer C F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments[J]. *Anal Chem*, 1987, 59:1 417~1 423.
- [37] Zhu B, Alva A K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cation and ionic strength [J]. *Soil Sci*, 1993, 155:61~67.
- [38] Jing J, Logan T J. Effects of sewage sludge cadmium concentration on chemical extractability and plant uptake[J]. *J Environ Qual*, 1992, 21:73~81.
- [39] Tu S, Racz G J, Cho C M. Extraction of Manganese from soils with potassium salts[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1995, 59: 1 280~1 288.
- [40] Jiang Ting-hui, Hu Ai-tang, Qin Huai-ying. The relationship between chemical bounds and bioavailability of Zn, Cu, Fe and Mn [J]. *Soil Bulletin*, 1989, 20:228~232. [蒋廷惠, 胡蔼堂, 秦怀英. 土壤中锌、铜、铁、锰的形态和有效性的关系 [J]. *土壤通报*, 1989, 20:228~232.]
- [41] Sandstrom H. Selective sequential dissolution of organic-rich stream sediments from Talvivaara, Finland[J]. *J Geochem*

- Explor. 1984, 21:341~353.
- [42] Davis-Carter J, Shuman L M. Influence of texture and pH of Kaolinitic soils on Zinc fractions and Zinc uptake by peanuts [J]. Soil Sci. 1993, 155(6): 376~384.
- [43] Gasser U G, Dahlgren R A. Solid-phase speciation and surface association of metals in serpentinitic soils[J]. Soil Sci. 1994, 158:409~421.
- [44] Bodog I, Polyak K, Hlavay J. Determination of heavy metals in lake and river sediments by selective leaching[J]. Intern J Environ Anal Chem. 1997, 66:79~94.
- [45] Ramos L, Hermandez L M, Gonzalez J. Sequential fractionation of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in soils from or near Donana National Park[J]. J Environ Qual. 1994, 23:50~57.
- [46] Cauwenberg P, Maes A. Influence of oxidation on sequential chemical extraction of dredged river sludge[J]. Intern J Environ Anal Chem. 1997, 68:47~59.
- [47] Singh B R, Narwal R P. Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil I; Metal extractability compared with plant metal uptake[J]. J Environ Qual. 1984, 13:344~349.
- [48] Han Feng-xiang, Hu Ai-tang, Qin Huai-ying, *et al.* The chemical bounds and mobility of soluble Zn in acidic, neutral, and calcareous soils [J]. Chines Environmental Science. 1992, 12(2): 108~112. [韩凤祥, 胡冀堂, 秦怀英, 等. 酸性、中性与石灰性土壤中外源可溶性锌的形态及活性[J]. 中国环境科学, 1992, 12(2): 108~112.]
- [49] Haq A U, Bates T E, Soon Y K. Comparison of extractants for plant-available Zinc, Cadmium, Nickel, and Copper in contaminated soils[J]. Soil Sci Soc Am J, 1980, 44:772~777.
- [50] Novozamsky I, Lexmond T M, Houba V J G. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants [J]. Intern J Environ Anal Chem. 1993, 51:47~58.
- [51] van der Watt H v H, Sumner M E, Carbrera M L. Bioavailability of copper, Manganese and Zinc in poultry litter[J]. J Environ Qual. 1994, 23:43~49.
- [52] Rascio N. Metal accumulation by some plants growing on Zinc-mine deposits[J]. Oikos. 1977, 29:250~253.
- [53] Baker A J M, Brooks R R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements—a review of their distribution, ecology and phytochemistry[J]. Biorecovery, 1989, 1: 81~126.
- [54] Ruby M V, Davis A, *et al.* Development of an in vitro screening test to evaluate in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead[J]. Envir Sci Techn. 1993, 27: 2 870~2 877.
- [55] Taylor R W, Ibeabuchi I O, *et al.* Heavy metal concentration in forage grasses and extractability from some acid mine spoils[J]. Water, Air, and Soil Pollution. 1993, 68:363~372.
- [56] Baker A J M, McGrat S P, *et al.* The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants[J]. Resources, Conservation and Recycling. 1994, 11:41~49.
- [57] Morel J L, Schwartz C, *et al.* Phytoextraction of metals from contaminated soils[A]. 5th ICOBTE[C]. 1999, 4~5.
- [58] Qian J, Wang Z, Shan X, *et al.* Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis[J]. Environ Pollut. 1996, 57~58:861~871.
- [59] Dinelli E, Lombini A. Metal distributions in plants growing on copper mine spoils in Northern Apennines, Italy; the evaluation of seasonal variations [J]. Applied Geochemistry, 1996, 11: 375~385.
- [60] Ebbs S D, Kochian L V. Toxicity of Zinc and Copper to brassica species, Implications for phytoremediation [J]. J Environ Qual. 1997, 26:776~781.
- [61] Davies B E. Inter-relationship between soil properties and uptake of Cd, Cu, Pb, and Zn from contaminated soils by radish (*Raphanus sativa L*) [J]. Water, Air and Soil Pollut. 1992, 63:331~342.
- [62] Smith, S. R. Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge treated soil I. Nickel, Copper, and Zinc uptake and toxicity to rye grass[J]. Environ Pollut. 1994, 85:321~327.
- [63] Sawidis T, Chettri M K, Zachariadis G A, *et al.* Heavy metal bioaccumulation in lichens from Macedonia in Northern Greece [J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 1995, 50:157~166.
- [64] Sawidis T, Chettri M K, *et al.* Heavy metal in aquatic plants and sediments from water systems in Macedonia Greece[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety. 1995b, 32: 73~80.
- [65] Sawidis T, Mamasidis A, *et al.* A study of air pollution with heavy metals in Thessaloniki City(Greece) using trees as biological indicators[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1995c, 28: 118~124.
- [66] Tack F M G, Verloo M G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis, A review[J]. Intern J Environ Anal Chem. 1995, 59:225~238.
- [67] Lewander M, Greger M, *et al.* Macrophytes as indicators of bioavailable Cd Pb and Zn flow in the river Przemsa, Katowice region[J]. Applied Geochemistry. 1996, 11:169~173.
- [68] Jonnalagadda S B, Nenzou G. Study on arsenic rich mine dumps II; The heavy element uptake by vegetation [J]. J Environ Sci Health, 1997, A32(2):455~464.
- [69] Alloway B J. Heavy Metals in Soils[M]. London: Blackie Academic & Professional. 1995. 368.
- [70] Fujii R, Corey R B. Estimation of isotopically exchangeable Cadmium and Zinc in soils[J]. Soil Sci Soc Am J. 1986, 50: 306~308.

## REVIEW OF THE MOBILITY AND BIOAVAILABILITY OF HEAVY METALS IN THE SOIL CONTAMINATED BY MINING

DANG Zhi<sup>1,2</sup>, LIU Cong-qiang<sup>2</sup>, SHANG Ai-an<sup>2</sup>

(1. *Department of Applied Chemistry, College of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*; 2. *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China*)

**Abstract:** In the past long time, the total content of heavy metal in the soil was a very important parameter for evaluating the soil contaminating degree. But, after the concept of chemical bound of element was introduced into environmental science, people gradually understand that the behavior and the function of heavy metals, such as mobility, migration, bioavailability, toxicity and so on, can not be explained only by their total content in the soil. In this paper, five different methods employed for predicting the mobility of heavy metals in soil contaminated by mining activities, were analyzed and compared each other. Although experimental simulation and environmental geochemistry methods got quite great progress during last two decades, lots of work still need to be done. It is still a problem to use the result obtained by the chemical extraction to speculate the mobility of heavy metals in the natural process, because of the extractant's choice, re-precipitation, transformation of chemical bound and so on. Different from any other methods, bio-indicator is a direct method. Now the problem is how to find some plants which have the property to be as an indicator. In the last, some important research fields were recommended.

**Key words:** Mining area; Contaminated soil; Environmental effect of heavy metals; Bioavailability of heavy metals.