

文章编号: 0379-1726(2003)02-0139-07

炼锌固体废渣中重金属(Pb、Zn)的存在状态及环境影响

吴攀^{1,2}, 刘丛强¹, 杨元根¹, 张国平¹

(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. 贵州工业大学 资源与环境学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 利用 XRD、TEM/EDS 和连续提取实验研究了土法炼锌固体废渣中重金属的矿物学特征及不同粒度中重金属的相态分布特征。与通常发现的重金属一般富集在小粒径废渣中的情况不同, 本工作所研究的废渣样品中大粒径废渣与细粒径废渣相似, 甚至有更高的金属含量。化学形态研究表明, 冶炼过程形成的矿物(或玻璃质)集合体和堆积后的风化过程形成的次生矿物是废渣中重金属存在的主要化学相。同时发现 Pb 的残渣态很少(0.39%~15.75%), 而 Zn 的残渣态较高(14.3%~46.2%), 这可能与冶炼工艺所形成较多 Zn 的硅酸盐矿物有关。尽管可交换态 Pb、Zn 在不同相态中的相对比例非常小(Pb 0.03%~1.30%; Zn 0.03%~3.30%), 但其绝对含量却比一般土壤或沉积物要高(Pb 1.5~385 μg/g; Zn 3~590 μg/g)。由于重金属可交换态有比其他化学相态更高的活动性和生物可利用性, 因此, 对环境有较大的潜在影响。废渣样品的微束分析表明, Pb 在废渣中见有金属 Pb 存在形式或呈纳米金属 Pb 颗粒包裹于其他矿物或铁合金及熔球集合体中。同时不排除有 Pb 的碳酸盐矿物存在的可能。而以硅锌矿 $Zn_2(SiO_4)$ 、锰硅锌矿 $(Zn, Mn)_2[SiO_4]$ 和纤维状的丝锌铝石 $Zn_8Al_4[(OH)_8(SiO_4)_5] \cdot 7H_2O$ 等矿物形式存在以及 Fe、Mn 等的铝硅酸盐形式存在的 Zn, 可能是导致 Zn 的残渣态较高的原因。与连续提取法的实验结果有较好的一致性。

关键词: 炼锌废渣; 重金属; 存在状态; 环境影响

中图分类号: P595; X142

文献标识码: A

0 引言

在很多古老的金属冶炼废渣中常含有较高含量的重金属元素(如 Pb、Zn 等)。废渣的物理和化学性质以及周围环境条件影响着废渣的风化速率, 从而控制着金属的释放速率。废渣风化作用虽然较慢, 但释放的金属进入环境土壤和地下水, 则会对环境造成影响^[1]。对炉渣和尾矿的研究表明, 废渣暴露于含有一定水分的大气中, 在较高的氧化还原电位下, 金属淋出量就会增加^[2,3]。显然, 研究矿山废渣风化过程及其中不同重金属的赋存状态, 是正确评价废弃矿山对环境的影响的重要前提。

长期以来, 在贵州、云南和四川交界地区分布有成千上万的土法炼锌的窑点, 这些乡镇企业曾经为当地的经济做出过很大贡献。随着人们对环境的认识的不断加深, 国家强制取缔了这些对环境有重大污染的土法炼锌点。然而, 长期积累的炼锌废

渣遍布山沟、河道, 使生态原本就很脆弱的地区“雪上加霜”。本研究拟运用化学方法(连续提取实验)来评价炼锌废渣物理化学性质、矿物形态和粒度大小等对 Pb、Zn 的生物利用性及环境潜在危害性的影响。同时借助 TEM/EDS 对样品进行直接观察, 为研究 Pb 和 Zn 在其中的赋存状态和正确解释矿渣样品中 Pb、Zn 的地球化学形态提供直接证据, 从而更加客观地了解重金属在固体废物的风化过程中的行为特征。

1 样品与实验方法

样品采自土法炼锌的窑点相对集中的贵州省赫章县妈姑镇附近。共采集了三个废渣堆剖面, 废渣样品包括不同堆放时间(XGP、HJCP 和 GDWP)的堆放时间大约分别为 5 年、20 年和 50 年)和不同堆放深度的矿渣、煤渣及矿渣和煤渣的混合渣三种类型, 样长 20 cm 或 30 cm。采集的样品经风干磨细

收稿日期: 2002-06-07; 接受日期: 2002-12-06

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-105)

作者简介: 吴攀(1973-), 男, 博士, 副教授, 环境地球化学专业。

(可过 200 目筛)后,一部分做化学全分析,一部分进行 X 射线衍射物相分析。硫用硫酸钡重量法测定。样品 pH 值在样品和水的质量比为 1:2.5 的条件下用 pH 计测定。同时选择有代表性的三个矿渣样品在无水乙醇中碾磨后,直接装载在支持铜网上,用于带能谱的分析型透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope) 分析。同时选择 7 个矿渣样品按粒度进行连续提取实验。连续提取实验方案基本上参照 Tessier *et al.* [4] 和 Sim *et al.* [5] 的方法,每种形态的大致过程为:(1)可交换态:1 g 样品 + 8 mL 的 1 mol/L $Mg(NO_3)_2$ (pH = 7), 25 °C 连续振荡 1 h。(2)碳酸盐结合(酸溶)态:上步残渣 + 8 mL 的 1 mol/L NaAc(用 HAc 调节 pH = 5), 25 °C 连续搅拌 5 h。(3) Fe-Mn 氧化物结合态:上步残渣 + 20 mL 的 0.04 mol/L $NH_2OH \cdot HCl$ (溶剂为 25% 的 HAc), 在 96 °C 的水浴锅煮 6 h,偶尔振荡。(4)有机态:上步残渣 + 30 mL 的 0.02 mol/L HNO_3 + 5 mL 的 30% H_2O_2 (预先用 HNO_3 调节 pH = 2), 在 85 °C 的水浴锅煮 2 h,偶尔振荡。然后,再加入 3 mL 的 30% H_2O_2 (预先用 HNO_3 调节 pH = 2), 在 85 °C 的水浴中加热 3 h,间歇振荡。冷却后,加入 5 mL 的 3.2 mol/L 醋酸胺溶液(溶剂为 20% 的 HNO_3), 稀释到 20 mL, 连续搅拌 30 min。(5)残渣态:上步残渣移至聚四氟乙烯皿内,蒸干,用 $HNO_3 + HClO_4 + HF$ 消解。上述每个步骤间用去离子水洗涤残渣。

重金属元素用 PE5100PC 型 AAS(火焰或石墨炉)测定。过程用重复样和试剂空白进行质量控制。实验所用试剂均为分析纯或优级纯。

2 结果与讨论

2.1 样品特征

表 1 给出了矿渣样品的部分物理化学特征。和

一般土壤粒度特征不同,炼锌废渣大于 125 μm 的粒径占据了主要部分(63.8% ~ 79.5%)。而土壤中对重金属行为有重要影响的粘土粒级(< 63 μm)在所研究的炼锌废渣样品中占有量并不多(13.4% ~ 27.6%)。就堆放时间而言,也未发现堆放时间(前面已提到,表中没有列出)与粒度分布的相关性。

研究样品的 pH(H_2O)值较高,呈弱碱性,变化于 6.86 ~ 8.82 之间。堆放时间较晚的 XGP 样品的 pH 值略低(6.86 和 7.82)。从三个剖面总体规律 [6] 上看,表现为随时间的增长,pH 值升高,并逐渐趋于稳定(表 1 给出的仅为部分样品,规律不明显)。

所有样品的硫含量都很低,仅为 0.70% ~ 2.54%。而较大比例的烧失量表明样品中的有机质含量较高,这可能主要与炼锌过程所用燃煤不完全燃烧密切相关;而堆放时间较长的废渣样品的烧失量可能还受风化过程中产生的含水或水合次生矿物的影响。

正如很多金属冶炼地区的重金属环境研究中所经常见到的 [2, 3, 7], 本地区所有样品中的重金属含量很高(表 1)。由于受矿渣与煤渣堆放在一起的影响,研究样品间金属含量的差异较大 [6]。堆放时间比其他两剖面长得多的 GDWP 剖面样品中的重金属(特别是 Pb、Zn)含量相对较低。这可能与长期的风化作用过程中这些金属元素被淋蚀迁出有关。

2.2 不同粒度废渣中重金属的分布

土壤和沉积物中的重金属含量分布不仅依赖于物质来源(人为的和自然的),而且与土壤和沉积物的结构特征、有机质含量、矿物特征及堆积环境有关 [8]。通常,由于粒径越小,比表面积越大的原因,金属离子易被微粒表面吸附、络合和共沉淀 [9, 10]。因此,重金属常富集于土壤和沉积物的细粒部分中。而本研究中大粒径废渣的金属含量却与小粒径废渣的相似,有的甚至更高(表 2 和表 3)。这与 Singh *et*

表 1 炼锌矿渣的物理化学性质

Table 1 Some characteristics of the study samples from Zn smelting area, Guizhou Province

样号	pH	深度 (m)	Pb ($\mu g/g$)	Zn ($\mu g/g$)	S (%)	Fe (%)	Mn (%)	烧失 (%)	废渣粒度分布		
									< 63 μm	63 ~ 125 μm	> 125 μm
XGP01	6.86	< 0.2	31 631	18 272	1.66	6.789	0.225	17.36	27.6	8.6	63.8
XGP03	7.82	0.4 ~ 0.6	13 960	57 178	2.54	9.655	0.550	16.40	23.4	7.8	68.8
HJCP11	8.50	< 0.2	11 817	27 557	0.70	7.801	0.140	17.97	15.6	7.7	76.7
HJCP06	8.12	1.0 ~ 1.2	15 512	28 049	0.95	5.950	0.140	27.48	20.2	8.6	71.2
HJCP03	8.82	1.6 ~ 1.8	21 555	39 616	0.87	9.435	0.070	24.58	16.9	7.5	75.6
GDWP05	7.90	0.6 ~ 0.9	10 942	11 482	1.22	12.668	0.488	21.90	18.9	7.2	73.9
GDWP01	8.61	1.8 ~ 2.1	8 456	7 670	0.83	9.096	0.210	19.00	13.4	7.1	79.5

表 2 不同粒径废渣中 Pb 的相态分布($\mu\text{g/g}$)Table 2 Sequentially extracted and cumulative Pb in different size fractions of smelting wastes ($\mu\text{g/g}$)

样号	粒径(μm)	A	B	C	D	E	合计
XGP01	< 63	385.00	17 750.00	9 875.00	1 060.00	370.00	29 440.00
XGP01	63 ~ 125	295.00	21 062.50	11 000.00	1 000.00	485.00	33 842.50
XGP01	> 125	235.00	25 937.50	12 625.00	2 430.00	220.00	41 447.50
XGP03	< 63	7.50	6 437.50	10 500.00	1 045.00	125.00	18 115.00
XGP03	63 ~ 125	5.00	5 375.00	9 375.00	510.00	116.00	15 381.00
XGP03	> 125	10.00	5 375.00	8 250.00	545.00	55.00	14 235.00
HJCP11	< 63	25.50	4 793.25	5 300.50	448.00	1 539.00	12 106.25
HJCP11	63 ~ 125	19.50	4 123.25	4 150.50	419.00	1 303.00	10 015.25
HJCP11	> 125	17.50	6 955.75	6 580.50	1 295.50	2 324.00	17 173.25
HJCP06	< 63	17.25	6 365.75	7 705.50	292.50	1 273.50	15 654.50
HJCP06	63 ~ 125	17.25	6 578.25	9 675.50	429.00	1 318.50	18 018.50
HJCP06	> 125	34.00	11 465.75	9 980.50	887.50	3 359.00	25 726.75
HJCP03	< 63	32.00	11 545.75	13 190.50	1 399.50	125.00	26 292.75
HJCP03	63 ~ 125	69.25	7 793.25	11 030.50	431.00	391.50	19 715.50
HJCP03	> 125	30.25	7 355.75	8 625.50	434.00	117.50	16 563.00
GDWP05	< 63	9.25	3 698.25	3 598.00	329.50	1 303.50	8 938.50
GDWP05	63 ~ 125	10.00	5 890.75	4 558.00	321.00	1 453.00	12 232.75
GDWP05	> 125	15.50	4 745.75	6 790.50	504.00	1 185.00	13 240.75
GDWP01	< 63	7.00	2 004.50	4 790.50	286.50	1 325.50	8 414.00
GDWP01	63 ~ 125	10.50	1 514.50	5 208.00	252.50	1 137.00	8 122.50
GDWP01	> 125	7.50	2 008.25	4 335.50	334.00	1 091.50	7 776.75

注: A. 可交换态; B. 碳酸盐结合态; C. Fe-Mn 氧化物结合态; D. 有机结合态; E. 残渣态。

表 3 不同粒径废渣中 Zn 的相态分布($\mu\text{g/g}$)Table 3 Sequentially extracted and cumulative Zn in different size fractions of smelting wastes ($\mu\text{g/g}$)

样号	粒径(μm)	A	B	C	D	E	合计
XGP01	< 63	375.00	6 937.50	7 125.00	1 225.00	5 875.00	21 537.50
XGP01	63 ~ 125	590.00	5 625.00	6 750.00	835.00	4 000.00	17 800.00
XGP01	> 125	167.50	4 875.00	3 875.00	825.00	1 625.00	11 367.50
XGP03	< 63	45.25	5 687.50	27 500.00	2 875.00	25 500.00	61 607.75
XGP03	63 ~ 125	28.00	5 250.00	21 625.00	3 125.00	18 995.00	49 023.00
XGP03	> 125	18.00	6 312.50	28 750.00	4 000.00	15 875.00	54 955.50
HJCP11	< 63	31.50	4 288.25	12 287.50	1 927.50	12 254.50	30 789.25
HJCP11	63 ~ 125	37.00	5 463.25	11 092.50	2 177.50	11 524.50	30 294.75
HJCP11	> 125	18.00	8 368.25	12 047.50	2 510.00	13 189.50	36 133.25
HJCP06	< 63	36.00	4 688.25	12 677.50	2 257.50	16 879.50	36 538.75
HJCP06	63 ~ 125	42.00	4 413.25	12 357.50	1 900.00	14 189.50	32 902.25
HJCP06	> 125	43.50	6 638.25	11 702.50	2 345.00	15 459.50	36 188.75
HJCP03	< 63	16.25	6 673.25	18 312.50	1 985.00	15 344.50	42 331.50
HJCP03	63 ~ 125	59.25	6 913.25	21 772.50	1 650.00	14 914.50	45 309.50
HJCP03	> 125	23.50	12 803.25	22 367.50	1 962.50	20 349.50	57 506.25
GDWP05	< 63	11.00	3 380.75	3 845.00	760.00	5 364.50	13 361.25
GDWP05	63 ~ 125	9.50	4 095.25	3 592.50	738.00	5 024.50	13 459.75
GDWP05	> 125	11.75	3 263.25	4 210.00	1 006.00	4 819.50	13 310.50
GDWP01	< 63	3.00	1 219.50	3 237.50	551.00	2 834.50	7 845.50
GDWP01	63 ~ 125	6.50	1 137.00	3 335.00	387.50	3 049.50	7 915.50
GDWP01	> 125	3.50	2 431.50	3 180.00	424.00	3 639.50	9 678.50

注: A. 可交换态; B. 碳酸盐结合态; C. Fe-Mn 氧化物结合态; D. 有机结合态; E. 残渣态。

al.^[11] 对受矿山活动影响的河流沉积物中金属含量与粒度的关系研究结果较为相似。Singh *et al.*^[11] 认为,这是由于大粒度废渣滞留时间长,不易迁移,在其表面有足够的时间形成氧化膜,从而能够吸附更多的重金属。而研究样品,由于是原地堆积,流动性不大,特有生产工艺形成的矿渣自身特征可能更为重要。因此,重金属在这种大粒径废渣中的富集与矿山活动(来源)有直接关系。

2.3 废渣中 Pb、Zn 的地球化学相态特征

矿山废渣中矿物组成、包裹程度、蚀变边结构和粒度大小等地球化学因素联合控制了重金属的生物可利用性^[12]。目前人们普遍认为可交换态比较容易被植物吸收,在植物营养上有重要意义,同时也是重金属对环境产生污染的最直接的形态^[3, 12, 13]。Rieuwerts *et al.*^[3] 认为冶炼区土壤比采矿区土壤中的 Pb 有更高的生物可利用性。矿山环境中, Davis

et al.^[12] 指出,由于矿山废渣中的 Pb 以相对不溶解性的形态存在,因此 Pb 的生物可利用性比其他环境中要低。

土壤中重金属的化学形态不仅受 pH、*Eh* 和阳离子交换能力等因素的影响,而且在一定环境条件下可以相互转化。如当 pH 变化时,重金属 Pb、Zn 和 Cd 的化学相态主要在碳酸盐结合态和可交换态之间转化,对有机结合态和残渣态不明显^[13]。因此,为了更好地了解废渣中重金属元素的迁移性和生物可利用程度,除应知道其总量变化外,还必须知道金属元素不同形态的分布。本研究利用了连续提取法进行相态分析,这一相态分析方法已被大多数研究者接受而广泛应用,同时也适用于矿山活动影响的土壤和沉积物中的相态分析^[2, 3, 11, 13 - 15]。

2.3.1 Pb 的地球化学相态分布

从表 2 和图 1 可以看出,废渣粒度大小对 Pb 化学形态的影响不太明显。而且不论是各相态的相对

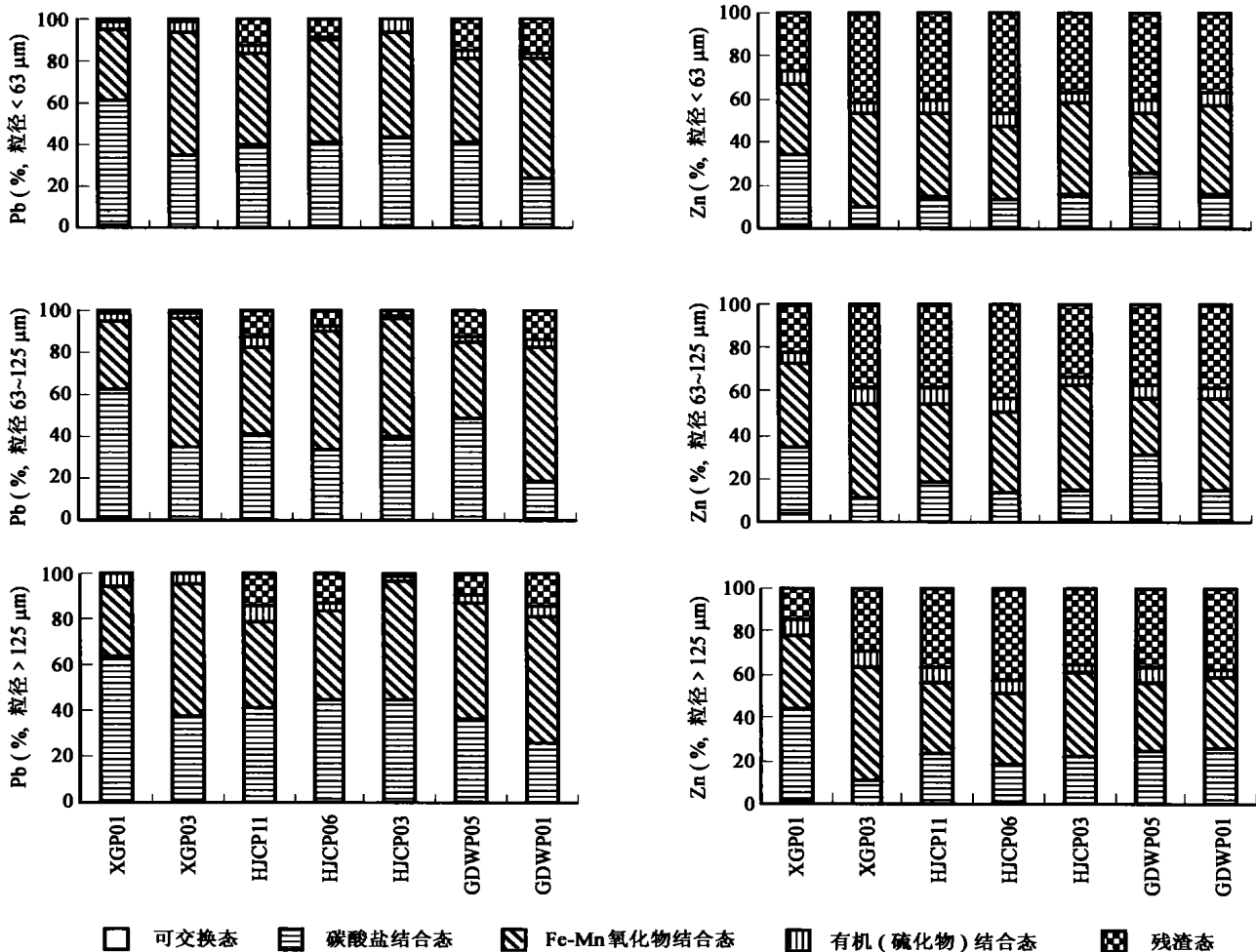


图 1 不同粒径废渣中 Pb、Zn 的地球化学相态特征

Fig. 1 Partitioning of Pb and Zn in different geochemical fractions of smelting wastes

含量, 还是绝对含量都表现出相似的分布规律。已有研究表明, Fe-Mn 氧化物结合态是土壤中最主要的含 Pb 结合相, 通常达到 40% ~ 50%^[3, 13]。而对石灰性土壤来说, 碳酸盐结合态也是比较重要的一种形态。本研究中, 绝大多数样品 Pb 的碳酸盐结合态和 Fe-Mn 氧化物结合态含量之和占总 Pb 含量的 90% 以上, 而且二者所占的比例相似, 各占 45% 左右。

在地表环境中, Pb 通常为 Pb(II), 强烈地吸附在 Al、Fe、Mn 的氧化物、硅土和泥炭的表面^[16]。随着 pH 的升高, 这些含水氧化物及 Fe、Al 氧化物对 Pb 等重金属的吸附作用增强^[13], 使 Pb 活性降低。研究样品中(图 1、表 2), 尤以样品 XGP01 的可交换态 Pb 含量较高, 高出其他样品一个数量级左右。可能与样品有较低的 pH 值和较短的堆放时间有关。通过对三个剖面的比较可知, 在堆放时间较长的剖面样品中, 可交换态 Pb 的平均相对比例较低, 显示出 Pb 的可交换态含量随风化作用降低的特点^[2]。这表明, 冶炼中释放的相对易溶解的 Pb 相(如 Pb 的氧化物)在没有完全转化为相对稳定的 Pb 相之前, 部分 Pb 已在风化淋滤作用中被带出; 或由于较高的 pH 介质条件, 使得 Pb 的活性降低而导致可交换态 Pb 含量的减少。

2.3.2 Zn 的地球化学相态分布

从实验结果(表 3 和图 1)可知, 不同粒径废渣中 Zn 的形态分布与 Pb 的分布较为相似, 同样与粒度大小没有明显的相关性。Zn 的可交换态和有机结合态在时间和空间上的分布规律与 Pb 也相似, 所占含量相对比例较低。同样地, 可能由于 pH 值较低和堆放时间较短, XGP01 中的可交换态 Zn 含量比其他样品高出一个数量级。而与 Pb 明显不同的是, Zn 的残渣态含量比 Pb 的残渣态含量高得多, 占有相当大的比例(大多数在 30% ~ 40% 之间)。由于 Zn 与氧化物有较强的结合能力^[17, 18], Zn 的 Fe-Mn 氧化物结合态所占的比例也较高, 范围在 26% ~ 52% 之间, 平均为 38%。通常当土壤的 pH 降低时, Zn 的碳酸盐结合态比例降低, 而可交换态比例升高^[13]。因此, 研究样品中 Zn 的碳酸盐结合态占有相当的比例(平均 20% 左右), 而可交换态比例较低(< 3.3%), 这可能是因为样品的 pH 较高。Zn 废渣中 Pb、Zn 的这种形态分布差异可能是由炼锌工艺中的高温熔融 - 迅速冷却过程导致重金属元素重新分离结晶以及长期的风化淋滤作用所决定的。

2.4 废渣样品的微束分析

2.4.1 XRD 分析

废渣中, 有机质及非结晶质的集合体等复杂物相的存在, 给 XRD 鉴定废渣中的矿物相带来了一定的困难, 使全样 XRD 分析很难得到非常满意的结果。但在 X 射线衍射图上, 能清楚地判断废渣中有石英、 α -方英石、斜长石、方解石、白云石、针铁矿、石膏、角闪石和莫来石等矿物相的存在^[19]。

2.4.2 TEM/EDS 分析

Pb、Zn 在冶炼地区土壤中的矿物组成复杂而多变。在矿山开采地附近主要是方铅矿, 而在冶炼地则以 Pb 的氧化物(如 PbO_x , $PbO \cdot PbSO_4$)为主^[12]。本研究区中, 所用矿石主要是菱锌矿、水锌矿、白铅矿、铅矾等氧化矿石及少量硫化矿石残余。而经过炼锌形成的废渣则主要是一些成分复杂、结晶不完整的人造矿石集合体。

利用带能谱的分析型电子显微镜对矿渣样品中组成矿物进行直接的观察, 可为研究 Pb 和 Zn 在其中的赋存状态和正确解释矿渣样品中 Pb、Zn 的地球化学形态提供直接证据。显微镜下, 在矿渣中的 Pb 见有以金属 Pb 的存在形式(图 2a), 也见有纳米级金属 Pb 颗粒包裹于其他矿物或铁合金及熔球集合体中。在其表面见有白色氧化膜, 可能是 $PbCO_3$ (有待进一步研究)。

而 Zn 在废渣中的存在形式较 Pb 复杂得多, 见有硅锌矿 $Zn_2(SiO_4)$ 、锰硅锌矿 $(Zn, Mn)_2[SiO_4]$ 、纤维状的丝锌铝石 $Zn_8Al_4[(OH)_8(SiO_4)_5] \cdot 7H_2O$ 等矿物形式(图 2b)以及 Fe、Mn 等的铝硅酸盐存在形式。这可能是导致 Zn 的残渣态含量比 Pb 残渣态高的原因。其他矿物或铁合金及熔球集合体中也能见到少量金属 Zn。Pb、Zn 在废渣中的矿物组成和分异特征是由土法炼锌特有的工艺所决定的^[19]。

3 结 论

所研究的废渣样品中大粒径废渣与细粒径废渣具有相似、甚至更高的金属含量。化学形态和微束分析研究表明, 冶炼过程中和堆积后的风化过程中形成的次生矿物是废渣中重金属赋存的主要矿物相。所不同的是 Pb 的残渣态很少(0.39% ~ 15.75%), 而 Zn 的残渣态较高(14.3% ~ 46.2%), 这可能与土法炼锌的特有工艺所形成的较多锌硅酸盐矿物有关。风化作用过程中的淋滤作用或介质 pH

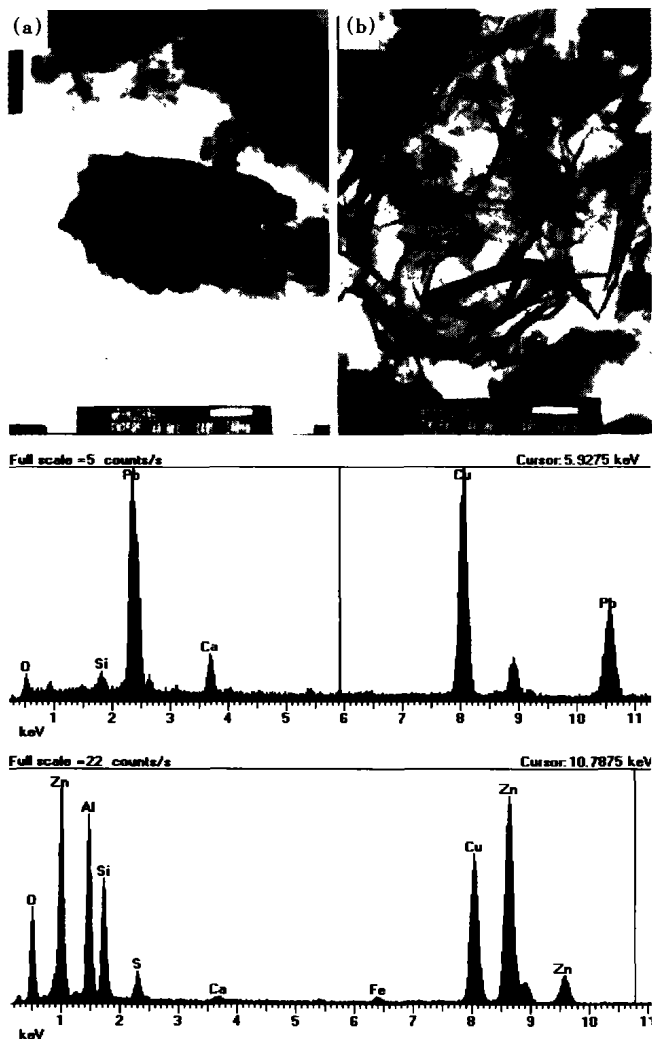


图 2 HJCP06 样品中 Pb、Zn 存在形态的 TEM/EDS

Fig. 2 TEM and EDS patterns for Pb- and Zn-containing phase in sample HJCP06

a. 短柱状的金屬 Pb 颗粒; b. 纤维状的丝锌铝石。

能谱图中元素 Cu 峰是由于样品直接装载于铜网上所致。

条件是导致废渣中金属元素的可交换态降低的可能原因。尽管废渣中重金属可交换态的相对比例非常小 (Pb 0.03% ~ 1.30%; Zn 0.03% ~ 3.3%), 但绝对含量较高 (Pb 1.5 ~ 385 mg/kg; Zn 3 ~ 590 mg/kg)。加之当 pH 降低到足以使碳酸盐溶解 (如研究区的酸雨沉降) 时, 碳酸盐结合态的重金属也很容易从废渣堆中释放出来。由于重金属的可交换态有比其他化学相态更高的溶解性和潜在的生物可利用性。因此, 土法炼锌固体废物对环境有潜在影响。

参考文献 (References):

[1] Gee C, Ramsey M H, Maskall J E, *et al.* Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilisation of lead[J]. *J Geochem Explor*, 1997, 58: 249 ~

257.

- [2] Verner J F, Ramsey M H, Helios-Rybicka E, *et al.* Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland [J]. *Appl Geochem*, 1996, 11(1-2): 11 ~ 16.
- [3] Rieuwerts J S, Farago M E, Cikrt M, *et al.* Differences in lead bioavailability between a smelting and a mining area and the influence of physico-chemical form and other factors[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2000, 122(1-2): 203 ~ 229.
- [4] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Anal Chem*, 1979, 51(7): 844 ~ 850.
- [5] Sims J T, Kline, J S. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge [J]. *J Environ Qual*, 1991, 20(3): 387 ~ 395.
- [6] 吴攀, 刘丛强, 杨元根, 等. 土法炼锌废渣堆中的重金属及其释放规律[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(2): 109 ~ 113.
Wu Pan, Liu Cong-qiang, Yang Yuan-gen, *et al.* Heavy metals and their release in the wastes residue pile at the indigenous zinc smelting area [J]. *China Environ Sci*, 2002, 22(2): 109 ~ 113 (in Chinese with English abstract).
- [7] Fanfani L, Zuddas P, Chessa A. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering[J]. *J Geochem Explor*, 1997, 58: 241 ~ 248.
- [8] Presley B J, Trefry J H, Shokes R F. Heavy metal inputs to Mississippi Delta sediments: A historical view[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1980, 13: 481 ~ 494.
- [9] Whitney P R. Relationship of manganese-iron oxides and associated heavy metals to grain size in stream sediments[J]. *J Geochem Explor*, 1975, 4: 251 ~ 263.
- [10] Martincic D, Kwokal Z, Branica M. 737 distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments I. The Limski Kanal (north Adriatic sea) [J]. *Sci Total Environ*, 1990, 95: 201 ~ 215.
- [11] Singh A K, Hasnain S I, Banerjee D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River - a tributary of the lower Ganga, India[J]. *Environ Geol*, 1999, 39(1): 90 ~ 98.
- [12] Davis A, Ruby M V, Bergstrom P D. The bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Montana, mining district[J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(3): 461 ~ 468.
- [13] Xian X, Shokohifard G I. Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc, and lead in pollution soils[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1989, 45: 265 ~ 273.
- [14] 王亚平, 鲍征宇, 侯书恩. 尾矿库周围土壤中重金属存在形态特征研究[J]. *岩矿测试*, 2000, 19(1): 7 ~ 13.
Wang Ya-ping, Bao Zheng-yu, Hou Shu-en. Study on characteristics of heavy metal species in soils near the tailings[J]. *Rock Mineral Anal*, 2000, 19(1): 7 ~ 13 (in Chinese with English abstract).
- [15] Song Y, Wilson M J, Moon H S, *et al.* Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea[J]. *Appl Geochem*, 1999, 14(5): 621 ~ 633.

- [16] Gesser U G, Walker W J, Dahlgren R S, *et al.* Lead release from smelter and mine waste impacted materials under simulated gastric conditions and relation to speciation [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(3): 761 ~ 769.
- [17] Kuo S, Heilman P E, Baker A S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter [J]. *Soil Sci*, 1983, 135: 101 ~ 109.
- [18] Xian X. Chemical partitioning of cadmium, zinc, lead and copper in soils near smelters [J]. *J Environ Sci Health (A)*, 1987, 6: 527 ~ 541.
- [19] 吴攀, 刘丛强, 杨元根, 等. 炼锌废渣中重金属 Pb、Zn 的矿物学特征[J]. *矿物学报*, 2002, 22(1): 39 ~ 42.
- Wu Pan, Liu Cong-qiang, Yang Yuan-gen, *et al.* The mineralogical characteristics of heavy metals (Pb, Zn) in historical Zn smelting wastes [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2002, 22(1): 39 ~ 42 (in Chinese with English abstract).

Environmental impacts and geochemical partitioning of heavy metals (Pb, Zn) in the historical Zn smelting wastes

WU Pan^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, YANG Yuan-gen¹, ZHANG Guo-ping¹

(1. School of Resource and Environment, Guizhou University of Technology, Guiyang 550003, China; 2. State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The geochemical distributions of Pb and Zn in the different grain-size fractions have been investigated chemically by sequential extraction analysis and mineralogically by X-ray diffraction (XRD) and analytical transmission electron microscope with EDS (TEM/EDS). In general, concentrations of heavy metals tend to increase as the size fractions get finer. However, the coarser particles show similar or even higher heavy metal concentrations than finer ones in the study samples. Study on chemical fractionation shows that secondary minerals formed from smelting and sequentially weathering are the major chemical phase for heavy metals. It is also showed that the residual fraction of Pb is less than that of Zn, constituting 0.39% ~ 15.75% and 14.3% ~ 46.2%, respectively, of total concentration. This is likely relative to Zn-silicate mineral formed from smelting. Although the relative partitioning of Pb and Zn is very low (0.03% ~ 1.30% for Pb; 0.03% ~ 3.30% for Zn), the exchangeable fraction of the slages contains large amounts of heavy metals (1.5 ~ 385 $\mu\text{g/g}$ for Pb; 3 ~ 590 $\mu\text{g/g}$ for Zn). Heavy metals in exchangeable forms have the highest solubility to give the highest potential bioavailability in contrast to the other chemical forms. The mineralogical study indicates that complex composition of many phases and substitution of elements meant that many of the phases are found to be non-stoichiometric compounds. Metal Pb is found to be mainly Pb phases in the slages by precipitation or/and adsorption. The mineral compositions of Zn are more complex than that of Pb. Zn-bearing minerals include willemite, tephrowillemite, zinnsite, and occasionally metal Zn can be found in the slages. This is possible reason that the relative partitioning of Zn in residue fraction is higher than that of Pb. It is in a good agreement with the result of chemical study.

Key words: Zn smelting wastes; heavy metals; occurrence; environmental impact