

文章编号:1672-9250(2004)01-0076-06

土壤和沉积物中重金属积累及其 Pb、S 同位素示踪

杨元根, 刘丛强, 张国平, 吴攀, 朱维晃

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘要:对榨子厂附近一个废弃多年的古老土法炼锌点土壤和沉积物中重金属的积累及污染程度进行了研究。研究区土壤、沉积物样品中 Pb、Zn、Cd 含量已大大高于该地区的背景值, Zn 的积累明显大于 Pb 的积累程度。相关分析表明, 土壤和沉积物中 Fe_2O_3 对重金属有强烈的固定作用。沉积物和土壤中有很高的综合污染指数, 显示出重金属的污染程度很高。化学形态分析表明重金属以碳酸盐结合态、残渣态和铁锰氧化物结合态为主, 有效态所占的比例很低, 但其含量并不很低, 在酸性条件下, 有释放导致污染的可能性。同位素示踪结果显示, 研究区土壤和沉积物中积累的 Pb、S 为矿山物质来源。

关键词:重金属; 综合污染指数; 化学形态; 同位素示踪

中图分类号:X820 **文献标识码:**A

矿业开发和金属冶炼活动导致的生态环境污染是全球性的环境问题, 已日益引起科学家们的强烈关注。除了金属冶炼厂导致的植被破坏、耕地侵蚀等直接性危害外, 研究者们更关注有害物质特别是重金属的释放导致的环境问题。有报道表明重金属冶炼厂附近的土壤中有高含量的重金属积累^[1~12], 其积累通常与冶炼厂烟尘的逸放、烟囱排放和尾渣中重金属释放有关^[5,13]。

重金属对生态环境的影响通常与其生物有效性有关。然而直接评价重金属的生物有效性通常很难, 因此一些间接的方法如连续提取法^[14,15]常被应用于这方面的研究。Ivask 等^[16]应用该方法认识到化学活动部分可以认为是生物有效性部分, 其他一些研究者也用该方法评价了冶炼厂释放重金属在土壤中的生物有效性^[6,11]。因此用该法研究土壤中重金属的生态危害不失为一个有效的方法。

贵州省的铅锌开采大抵始于唐宋, 铅锌的土法冶炼也有 300 多年的历史。《溪蛮丛笑》曾提到仡佬能炼铅。《黔书·凯里铅》对铅锌的采冶有“春之连机之碓, 淘之麦冲之河, 灸之栗林之炭, 熔之洪冶之

炉”的描述^[17]。黔西北赫章的土法炼锌因境内充裕的 Pb、Zn 矿床和丰富的煤炭资源曾经辉煌一时, 曾为该县的支柱产业, 据统计, 有发展到几千个土法炼锌炉槽的规模, 对当地造成十分恶劣的生态环境影响。

本文对榨子厂附近的一个废弃多年的古老土法炼锌点进行了研究。该地区植被覆盖良好, 表面已经看不出土法炼锌的痕迹(如废渣堆、抛荒等), 但采集土壤和沉积物样品时, 可发现其中有黑色的土法炼锌废渣颗粒。本文研究目的是: (1) 探讨重金属在土壤和沉积物中的积累及其污染程度; (2) 间接探讨其生物有效性; (3) 用 Pb、S 同位素进行污染物示踪。

1 材料与方法

土壤样品采自榨子厂土法炼锌的废弃地和旱作地上, 沉积物采自附近的溪流中(图 1)。自然土壤和沉积物样先过 6 mm、再过 2 mm 不锈钢筛, 除去植物碎片和石块, 在 30 °C 左右自然风干, 用玛瑙研钵磨至 100 目以下。

土壤、沉积物中重金属的化学形态严格按照 Tessier 的连续提取法^[14,15], 区分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机态(硫化物)和残渣态。沉积物和土壤中重金属总量, Al_2O_3 、 Fe_2O_3

收稿日期: 2004-02-09; 修回日期: 2004-03-21

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-105)

第一作者简介: 杨元根(1965—), 男, 博士, 研究员, 从事环境地球化学研究。

含量用三酸($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$)消解。所有提取液中 Pb、Zn、Al、Fe 的含量用 AAS(型号为 PE5100PC)测定, Cd 的含量用 GFAAS(型号为 PE5100PC)测定。整个实验过程用美国国家环保局标准沉积物样品 Mag # 1 作为质量控制参考物质。

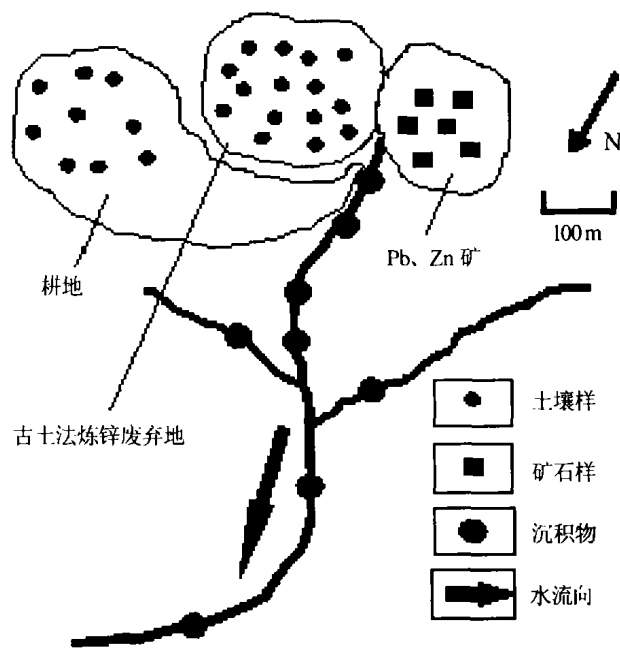


图 1 采样位置示意图

Fig. 1. Sketch map showing the sample localities.

铅同位素:先用高纯三酸(HCl 、 HNO_3 、 HF)溶解沉积物和土壤样品(呈清亮黄色溶液),再用混合酸提取(1份 1 mol/L HBr :2份 2 mol/L HCl),过树脂后用 6 mol/L HCl 解吸 Pb 于 Teflon 烧杯中,蒸干后用 ICP-MS 分析其铅同位素。

硫同位素:采用 Yanagisawa F and Sakai H^[18]的方法。先把土壤和沉积物中的 S 转化为 BaSO_4 沉淀,再用 V_2O_5 - SiO_2 -铜丝在 900 °C 把 BaSO_4 分解成 SO_2 ,然后用 MAT-252 质谱仪测定 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 值。采用 LTB2 标准,测定结果换算成 CDT 标准。

2 结果与讨论

2.1 土壤和沉积物中重金属的分布

由图 2 所示,研究区土壤样品中 Pb、Zn 含量相当高,但是变异都比较大,铅平均可达 1.66%,锌则为 1.93%;Cd 明显低于 Pb、Zn 含量,但变化相对较小,平均为 71×10^{-6} 。沉积物中 Pb、Zn 含量变化范围也较大,但变异相对较小些;其 Pb、Zn、Cd 平均含量分别为 1.15%、2.08%和 6710^{-6} 。可见样品中

Zn 的积累明显大于 Pb 的积累程度。土壤与沉积物相比,略有不同,Zn 在沉积物中略高于土壤,而土壤中 Pb 则略高于沉积物,这可能与它们的排放方式有所区别有关,土法炼锌中 Pb 可能首先挥发随大气沉降,而 Zn 则主要与废渣的排放有关。与该地区的土壤元素背景值相比,无论土壤还是沉积物中, Pb、Zn 和 Cd 都已经达到很高的程度积累。

相关分析表明(图 3),土壤和沉积物样品中,重金属总量与样品的 Fe_2O_3 有极显著的正相关性,相关系数高达 0.97,置信度水平 $p < 0.01$;而与 Al_2O_3 则没有多少相关。这似乎反映出土壤和沉积物中铁氧化物(羟氧化物)对重金属的强烈固定作用,而粘土矿物似乎对重金属没有显著的表面吸附作用。

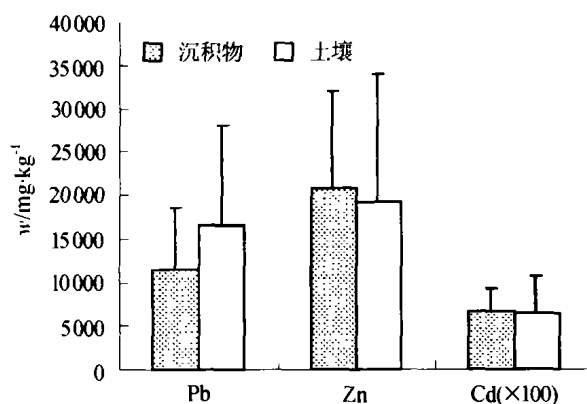


图 2 土壤和沉积物中重金属的分布

Fig. 2. Concentrations of heavy metals in soils and sediments.

(注:图中数据为平均值,误差线为标准偏差值。)

2.2 土壤和沉积物中重金属的污染程度

综合污染指数(CPI)定义如下:

$$\text{CPI} = \sum[(C_i \times P_i) / C_0]$$

式中, C_i 代表重金属 Pb、Zn、Cd 的浓度; P_i 代表 Pb、Zn、Cd 在金属总量中所占的比例; C_0 代表贵州省土壤或沉积物中重金属 Pb、Zn、Cd 的背景值。贵州省的土壤背景值采用中国环境监测总站 1990 年的数据^[19],沉积物背景值采用何绍麟 1998 年的数据^[20]。由图 4 可见,最小的 CPI 值出现在沉积物中,其值为 27;而最高的 CPI 值出现在土壤中,其值高达 655。总体而言,土壤中有更高的 CPI 值,显示与当地的背景值相比较,沉积物和土壤中重金属的污染程度很高。而且,可以观察到 CPI 值与样品重金属总量间有极其显著的正相关性,反映出随重金属的积累,土壤和沉积物中污染程度显著升高。

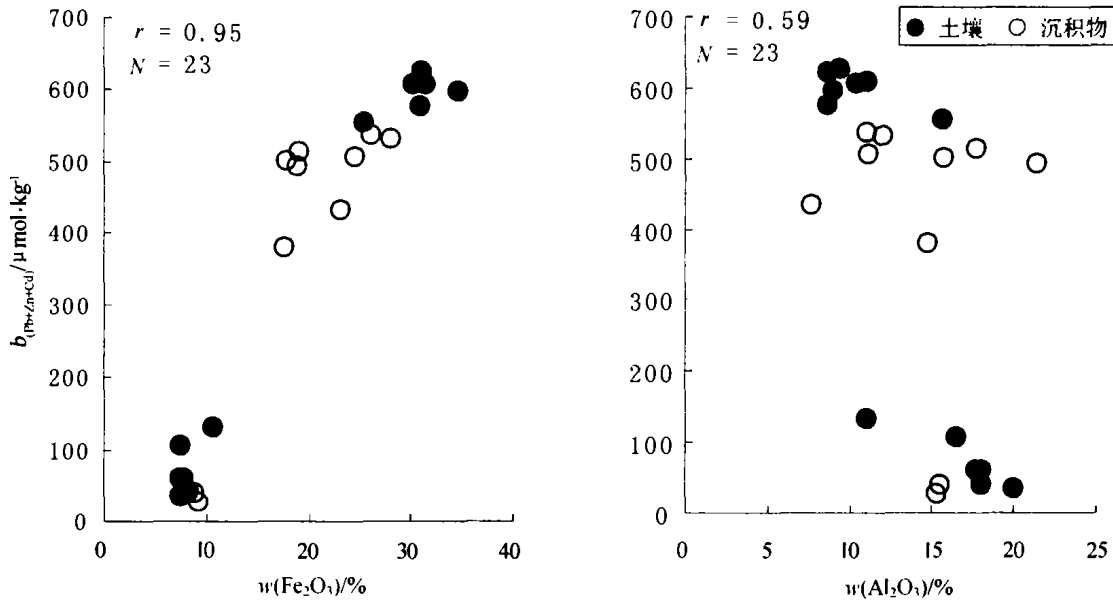


图3 土壤和沉积物中重金属含量与氧化物相关性
Fig. 3. Correlations between metal contents and oxides.

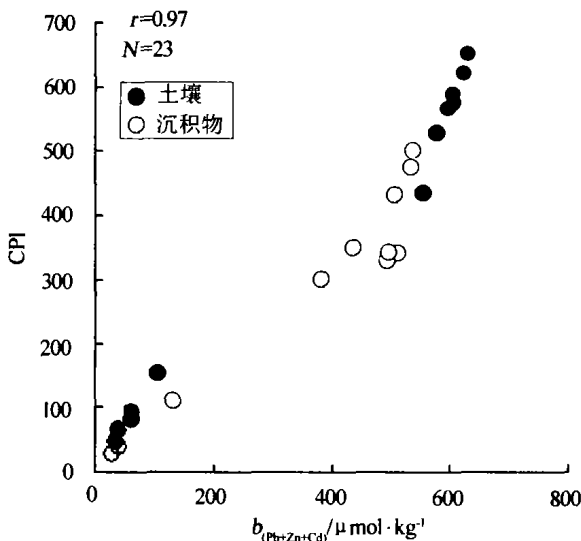


图4 土壤和沉积物中的综合污染指数
Fig. 4. Composite pollution index (CPI) for soil and sediment samples.

2.3 土壤和沉积物中重金属的化学形态分布

连续提取法对重金属的化学形态区分结果见图5。对于重金属 Zn 而言,其化学形态以残渣态、铁锰氧化物结合态以及碳酸盐结合态为主;可交换态和有机质结合态所占的比例很低,可交换态在沉积物中所占的比例很低,通常小于1%,在土壤中通常小于7%。Zn 的碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态所占的比例在沉积物中相对于土壤要高,显示碱性条件下碳酸盐矿物和铁矿物对 Zn 的强烈居留机制。

Pb 的化学形态同样显示以碳酸盐结合态、残渣态和铁锰氧化物结合态为主,其中碳酸盐结合态平

均占30%多。可交换态和有机质结合态所占的比例也很低;可交换态在沉积物中所占的比例通常小于1%,在土壤中通常小于6%。与 Zn 不同,土壤中 Pb 的铁锰氧化物结合态所占比例要略高于沉积物中。另外,可以明显看出,对于 Zn 而言,其铁锰氧化物结合态要明显高于碳酸盐结合态;而 Pb 则恰好相反,其碳酸盐结合态更重要,反映了碱性条件下,碳酸盐对 Pb 有更强的固定能力。

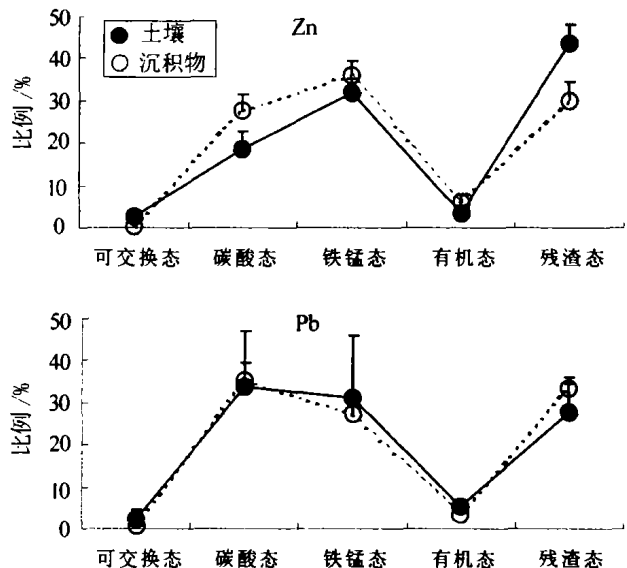


图5 土壤和沉积物中 Pb、Zn 的化学形态
Fig. 5. Chemical forms of Pb and Zn in soils and sediments.

(注:图中数据为平均值,误差线为标准偏差值;碳酸态—碳酸盐结合态;铁锰态—铁锰氧化物结合态;有机态—有机质结合态)

重金属 Cd 主要以可交换态为主,反映出其较强的生物有效性。

虽然 Pb、Zn 的可交换态所占的比例很低,但由于样品中重金属的总量很高,所以可交换态的实际含量并不很低。如土壤中可交换态 Pb、Zn 最高含量可分别为 310.41 和 321.10 mg · kg⁻¹,是贵州省土壤背景值的 10 倍和 4 倍。沉积物中可交换态 Pb、Zn 的最高含量则要低得多,分别是贵州省地表沉积物背景值的 3 倍和略低于背景值。因此,相对而言,研究区重金属的生物有效性程度并不低。如果环境介质局部改变,从碱性转化为酸性,例如植物根际,被碳酸盐结合的重金属可能释放出来,在这种条件下,重金属的污染将是很严重的。

2.4 土壤和沉积物中 Pb、S 同位素示踪

近年来的环境污染研究中,铅稳定同位素常常用来示踪污染物的来源及其迁移轨迹^[21,22],是鉴别人为活动对大气、沉积物、土壤污染影响的一个很有效的工具^[23]。Sonke^[24]曾用 Pb 同位素方法确定了沉积物岩芯中的重金属污染与矿业活动密切相关。Ketterer 等^[25]则通过 Pb 同位素认识到土壤中 Pb、Zn 的来源与 Zn 冶炼厂有关。本研究区的 Pb 同位素组成见图 6。土壤和沉积物样品的²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 比值通常小于 15.8,在中国大陆铅矿床的变化范围 15.4~15.8 内^[26],落在本地区铅锌矿的²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 比值变化范围内^[27]。研究区土壤和沉积物的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 比值在 1.182 3~1.185 3 范围内,平均 1.183 9,所有数据点落在 Aberg (2001)^[28] 给出的矿石和沉积物(包括 Pb 冶炼厂及其矿渣)的范围内,与本地区矿石中²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 比值范围 1.173 6~1.187 0 非常一致^[27],

显示土壤和沉积物中 Pb 的矿山物质来源。从图 6 可以看出,研究区土壤、沉积物、矿石的投影点集中在非常狭窄的区域内,而与研究区岩石(围岩)的 Pb 同位素组成^[29]有明显的区别。

可见,铅同位素组成的特征显示出研究区土壤和沉积物中积累 Pb 的矿山物质来源。

由图 7 可见,除支流沉积物样品的 δ³⁴S 值偏低外,研究区土壤和沉积物中硫同位素的组成分布非常狭窄,δ³⁴S 值在 +7.13~+10.30‰ 范围内,反应了它们的同源性。榨子厂矿坑水的 δ³⁴S 值为 +7.80‰,与沉积物和土壤样品中的 δ³⁴S 值基本一致,反映了研究区土壤和沉积物中的硫主要与矿山有关;而矿石(黄铁矿、闪锌矿、方铅矿)的硫同位素分布^[29] 范围较广,从 +3.08‰~+22.67‰,平均值为 +13.20‰,表明表生过程中可能有大气轻硫的加入。围岩样品的 δ³⁴S 值较低,仅 +2.60‰,与土壤、沉积物、矿石样品有明显差别,暗示它们成因上的显著差异性。

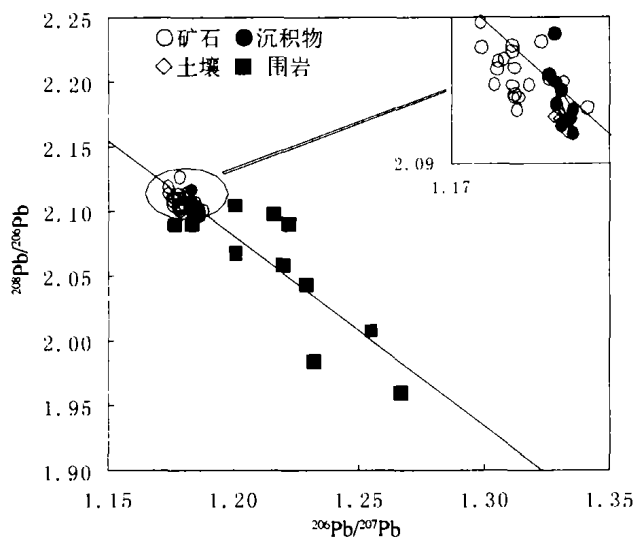


图 6 样品的²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb—²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 图解

Fig. 6. ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb—²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb diagram of the samples.

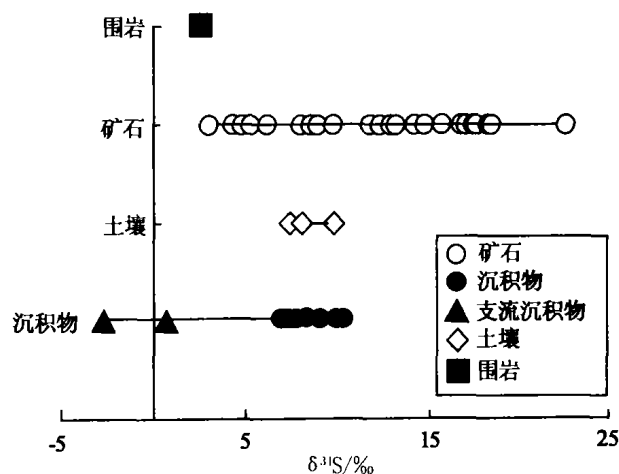


图 7 硫同位素组成分布

Fig. 7. Sulphur isotopic composition of the samples.

3 结论

可见,研究区土壤和沉积物中已有相当高的重金属 Pb、Zn、Cd 积累,污染程度也很高。土壤和沉积物中重金属通常以铁锰氧化物结合态、碳酸岩结合态和残渣态的形态存在,相关性分析结果进一步证明了这个结果。铅、硫同位素结果显示了土壤和溪流沉积物环境中重金属的矿山物质来源,说明重金属是通过土法炼锌排放到环境介质中的。

致谢:贵州省地矿局的王砚耕总工和黄金局的沈万钧总工为作者的文献收集提供了很大的帮助,特致深深的谢忱。

参 考 文 献

- [1] Little P, Martin M H. A survey of zinc, lead and cadmium in soil and natural vegetation around a smelting complex[J]. *Environmental Pollution*, 1972, 3: 241~254.
- [2] Linzon S N, Chai B L, Temple P J, *et al.* Lead contamination of urban soils and vegetation by emissions from secondary lead smelters[J]. *J. Air Pollut. Control Association*, 1976, 26: 650~654.
- [3] Harrison M R. Concentration of lead in the atmosphere and soil measured in the vicinity of a secondary lead smelter [J]. *Environ. Technol. Lett.*, 1981, 2 (6): 233~242.
- [4] Farago M E, O'Connell. Soil and plant concentrations of cadmium and zinc in the vicinity of a smelter[J]. *Miner. Environ.*, 1983, 5:71~78.
- [5] Rieuwerts J, Farago M. Heavy metal pollution in the vicinity of a secondary lead smelter in the Czech Republic[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11:17~23.
- [6] 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]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11:11~16.
- [7] Rigina O, Baklanov A, Hagner O, *et al.* Monitoring of forest damage in the Kola Peninsula, Northern Russia due to smelting industry[J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 229: 147~163.
- [8] Ullrich S M, Ramsey M H, Helios-Rybicka E. Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland[J]. *Applied Geochemistry*, 1999, 14: 187~196.
- [9] Basta N T, Gradwohl R. Estimation of Cd, Pb, and Zn bioavailability in smelting-contaminated soils by a sequential extraction procedure[J]. *J. Soil Contam.*, 2000, 9: 149~164.
- [10] Li X, Thornton I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1 693~1 706.
- [11] Kaasalainen, Yli-Halla M. Use of sequential extraction to assess metal partitioning[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 126: 225~233.
- [12] Basta N T, McGowen S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelt r-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 127: 73~82.
- [13] Rolfe G L, Jennett J C. Environmental lead distribution in relation to automobile and mine and smelter sources [A]. In: Krenkel P A. *Heavy Metals in the Aquatic Environment*[M]. Oxford Pergamon Press. 1975, 231~241.
- [14] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal. Chem.*, 1979, 51(7): 844~851.
- [15] Li X, Coles B J, Ramsay M H, *et al.* Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES[J]. *Chem. Geol.*, 1995, 124: 109~123.
- [16] Ivask A, Francois M, Kahru A, *et al.* Recombinant luminescent bacterial sensors for the measurements of bioavailability of cadmium and lead in soils polluted by metal smelters [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(2): 147~156.
- [17] 李振纲, 史继忠, 范同寿. 贵州六百年经济史[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1998, 156~166.
- [18] Yanagisawa F, Sakai H. Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements [J]. *Analytical Chemistry*, 1983, 55: 985~987.
- [19] 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.
- [20] 何邵麟. 贵州表生沉积物地球化学背景特征[J]. 贵州地质, 1998, 15(2): 149~156.
- [21] Polissar A V, Hopke P K, Paatero P, *et al.* The aerosol at Barrow, Alaska: Long-term trends and source locations [J]. *Atmosphere Environment*, 1999, 33: 2 441~2 458.
- [22] Munksgaard N C. Lead isotope ratios determined by ICP-MS: monitoring of mining-derived metal particulates in atmospheric fallout, Northern Territory, Australia [J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 217: 113~125.

- [23] Sturges W T, Barrie L A. Stable lead isotope ratios in Arctic aerosols; evidence for the origin of air pollution [J]. *Atmosphere Environment*, 1989, 23(11): 2 513~2 519.
- [24] Sonke J E, Hoogewerff J A, Van der Laan S R, *et al.* A chemical and mineralogical reconstruction of Zn—smelter emissions in the Kempen region (Belgium), based on organic pool sediment cores [J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 292: 101~119.
- [25] Ketterer M E, Lowryb J H, Humphriesc K, *et al.* Lead isotopic and chalcophile element compositions in the environment near a zinc smelting-secondary zinc recovery facility, Palmerton, Pennsylvania, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 207~229.
- [26] 陈毓蔚,毛存孝,朱炳泉.我国显生代金属矿床铅同位素组成特征及其成因探讨[J].*地球化学*,1980.,:215~229.
- [27] 廖文,滇东、黔西铅锌金属区硫、铅同位素组成特征与成矿模式探讨[J].*地质与勘探*,1984.1:1~6.
- [28] Aberga G, Charalampidesb G, Fossec G, *et al.* The use of Pb isotopes to differentiate between contemporary and ancient sources of pollution in Greece [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 4 609~4 615.
- [29] 王华云,梁福凉,曾鼎权,等.贵州铅锌矿地质[M].贵阳:贵州科技出版社,1996,126~141.

ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN SOILS AND SEDIMENTS AND DETERMINATION OF POLLUTANT SOURCE BY Pb AND S ISOTOPIC TRACERS

YANG Yuan-gen, LIU Cong-qiang, ZHANG Guo-ping, WU Pan, ZHU Wei-huang
(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract

In the study region, heavy metals in soils and sediments, as observed, greatly exceed the regional background values. Correlation analyses revealed high positive correlations between Fe_2O_3 and heavy metal concentrations, indicating stronger abilities of Fe_2O_3 to fix heavy metals. Very high CPI values could be figured out for heavy metals in soils and sediments, showing a very high pollution degree of heavy metals. Results of sequential extraction demonstrated that heavy metals were bound mainly to carbonate, iron and manganese oxides, and minerals; only a few exchangeable fractions were extracted. But exchangeable fraction metals are high in concentrations, indicating a pollution possibility by heavy metal released under acidic conditions. Pb and S isotopic tracers gave results that heavy metals accumulated in soils and sediments were mainly from mine substances, especially those from local Zn smelting in the region.

Key words: heavy metal; composite pollution index; chemical form; isotopic tracer