

文章编号: 1000-4734(2003)03-0255-08

贵州赫章土法炼锌导致的重金属积累

杨元根, 刘丛强, 吴攀, 张国平, 朱维晃

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 贵州省赫章县的土法炼锌不仅导致植被的破坏, 而且使附近土壤和溪流沉积物中重金属有不同程度的积累, 土壤中 $w(\text{Pb})$ 达到 $37.24 \times 10^{-6} \sim 30100 \times 10^{-6}$, $w(\text{Zn})$ 为 $162.23 \times 10^{-6} \sim 31625 \times 10^{-6}$, $w(\text{Cd})$ 为 $0.50 \times 10^{-6} \sim 113 \times 10^{-6}$, 大大超过了当地的土壤背景值; 沉积物中 $w(\text{Pb})$ 达到 $325.00 \times 10^{-6} \sim 21850 \times 10^{-6}$, $w(\text{Zn})$ 为 $1250.00 \times 10^{-6} \sim 30425 \times 10^{-6}$, $w(\text{Cd})$ 为 $25 \times 10^{-6} \sim 97 \times 10^{-6}$ 。土壤和沉积物中 Pb、Zn 含量与 Fe_2O_3 有极显著的正相关性; 土壤中重金属 Pb、Zn 含量与 Al_2O_3 有极显著的正相关性, 而沉积物中 Pb、Zn 含量与 Al_2O_3 则没有相关性。土壤和沉积物中铁矿物(铁氧化物和氢氧化物)对重金属的强烈固定作用。连续提取法对化学形态研究表明, Pb、Zn 在土壤中主要表现为铁锰氧化物结合态与残渣态, 而在沉积物中则主要为碳酸盐结合态、残渣态和铁锰氧化物结合态。土壤中可交换态 Pb、Zn 所占的比例很小, 但其绝对含量变化较大, $w(\text{Pb})$ 从最低 2.75×10^{-6} 到最高 310.41×10^{-6} , $w(\text{Zn})$ $4.94 \times 10^{-6} \sim 321.10 \times 10^{-6}$ 。沉积物中 $w(\text{Pb})$ $7.42 \times 10^{-6} \sim 98.91 \times 10^{-6}$; $w(\text{Zn})$ $9.97 \times 10^{-6} \sim 72.67 \times 10^{-6}$ 。土壤中重金属 Pb、Zn 的有效性程度明显高于溪流沉积物, 对生态环境的潜在危害更大。

关键词: 土法炼锌; 重金属; 化学形态

中图分类号: P595 **文献标识码:** A

作者简介: 杨元根, 男, 1965年生, 研究员(博士), 地球化学专业。

矿山开发引起的环境问题是一个世界性的问题, 国内外许多学者对此作了大量研究。如矿山尾砂在风化过程中的有害物质(如重金属)释放, 酸性矿山废水(AMD)的产生及其危害性等, 都有了相当深入的探讨^[1-10]。相比而言, 对于 Pb、Zn 冶炼(特别是土法炼锌)引起的环境问题探讨较少^[11]。贵州省赫章县是我国著名的土法炼锌集散地, 地处贵州西北部, 辖内煤炭资源丰富, 境内的榨子厂、猫猫厂、天桥铅、锌矿(氧化矿)为“土法炼锌”提供了丰富的原料。其土法炼锌已有 300 多年的历史, 至 2000 年, 已有 1000 多个土法炼锌“马槽炉”的规模。炼锌中产生的黑色烟尘不仅使周围山坡寸草不生, 山坡上、河道边到处倾倒着废渣, 而且使许多旱作地荒耕。本文试图以该地的土法炼锌为研究对象, 探讨土法炼锌中产生的烟尘和废弃物对附近土壤和沉积物的环境影响。

1 材料与方 法

本次研究采集了在赫章县新关寨、蒿子冲、榨子厂和何家冲土法炼锌点附近土壤和溪流沉积物

样品; 土壤主要采集了表土层(0~20 cm), 部分采集了剖面样。

土壤和沉积物样先过 6 mm 不锈钢筛, 再过 2 mm 筛, 剔除所有异物。在 30 °C 风干, 一部分用于土壤和沉积物基本性质测定; 另一部分用玛瑙研钵磨至 100 目以下, 用于重金属总量的测定。Tessier 的连续提取法区分重金属化学形态、测定土壤及沉积物中 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 含量等。

土壤及沉积物重金属的形态用 Tessier 的连续提取法^[12,13], 区分为可交换态、碳酸盐结合态(简略为碳酸态)、铁锰氧化物结合态(简略为铁锰态)、有机态(硫化物)和残渣态, 提取液中 Pb、Zn、Cd 的含量用 AAS 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。

2 结果与讨论

2.1 土壤和沉积物中重金属的分布

表 1 列出了土壤和沉积物中重金属元素(Pb、Zn、Cd)的分析结果。可见重金属元素在土壤和沉积物中的分布变异很大, 但明显大于土壤背景

收稿日期: 2002-12-05

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-105)

值;而且与一些国家和地区的最低限值相比,研究区土壤重金属含量大部分高于这些阈值,表明该地区土法炼锌已经导致了附近土壤中和沉积物重

金属元素 Pb、Zn、Cd 的明显积累,且远远超出了人们所规定的重金属在土壤中的最低限值,因此对该区土壤生态环境有潜在威胁的可能性。

表 1 土壤和沉积物中重金属含量分析结果

Table 1. Heavy metal contents in soils and sediments

采样地点	样品性质	样品数	$w(\text{Pb})/10^{-6}$			$w(\text{Zn})/10^{-6}$			$w(\text{Cd})/10^{-6}$		
			均值	范围	标准偏差	均值	范围	标准偏差	均值	范围	标准偏差
榨子厂	土壤	12	16615	2150 ~ 30100	11535	19256	1650 ~ 31625	14609	71	20 ~ 113	38
	沉积物	11	11450	1150 ~ 21850	7097	20768	1450 ~ 30425	11404	67	25 ~ 97	26
新关寨	土壤	30	129.72	37.24 ~ 305.56	89.63	516.56	162.23 ~ 877.88	188.48	7.48	0.50 ~ 16.43	4.47
蒿子冲	土壤	11	125.45	75.00 ~ 205.00	49.52	469.55	325.00 ~ 615.00	100.26	16.09	12.00 ~ 22.00	3.88
	沉积物	6	589.67	325.00 ~ 817.00	177.54	1641.67	1250.00 ~ 1960.00	251.19	38.17	27.00 ~ 53.00	10.52
何家冲	土壤	10	1835.50	200.00 ~ 5675.00	1725.48	4509.10	850.00 ~ 14250.00	4078.09	29.90	15.00 ~ 42.00	8.82
一些国家和机构对土壤中重金属的最高限值											
荷兰 ^[15]			50.00			200.00			1.00		
欧共体 ^[16]			50 ~ 300			150 ~ 300			1.0 ~ 3.0		
波兰 ^[17]			50 ~ 100			30 ~ 70			0.3 ~ 1.0		
中国 ^[18]			250			200			0.30		
中国土壤背景值 ^[19]			35			100			0.20		
贵州土壤背景值 ^[19]			29.3			82.4			0.10		

榨子厂土壤中 $w(\text{Pb})$ 最高可达 3.01%, $w(\text{Zn})$ 可达 3.16%, 溪流沉积物中 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Zn})$ 最高可分别达 2.18% 和 3.04%, Pb、Zn 的积累已经达到很高的程度,这可能与该地区土法炼锌的历史最长有关。榨子厂-猫猫厂铅锌矿是贵州最早发现的氧化铅锌矿产区,从唐代或五代已有发现并采冶其氧化矿。土法炼锌的废渣和烟尘的长期积累和沉降是导致该地区土壤和溪流沉积物中 Pb、Zn 超常积累的可能原因。这与 Sprenke 等^[14] 报道的 Idaho 北部的 Coeur d'Alene 湖低沉积物受到 100 年前采矿的污染导致重金属的高度积累相类似,该地区 $w(\text{Pb})$ 达到 3.8%, $w(\text{Zn})$ 3.4%, $w(\text{Cd})$ 120×10^{-6} 。

蒿子冲地处群山怀抱之中,当地并没有铅锌矿,土法炼锌的时间也不长(< 5 a),土壤和沉积物中 Pb、Zn 等重金属主要由于烟尘沉降和水流(降雨等)冲刷所致。土壤中 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Zn})$ 最高值仅分别为 205×10^{-6} 和 615×10^{-6} ,远低于表 1 所列其它土法炼锌点。而沉积物中由于炼锌废渣的影响,其重金属含量要高于土壤中重金属含量,

而且,向漏水湖中含量逐渐升高,显示水流搬运为该地区沉积物中重金属迁移的主要途径。

新关寨和何家冲的土法炼锌也有几十年乃至百年的历史。因此附件土壤中重金属 Pb、Zn、Cd 已经有不同程度地积累。新关寨土法炼锌主要始于解放后,土壤中重金属主要源于土法炼锌中产生的烟尘的沉降,因此在土壤剖面中重金属含量向深部降低^[20];而何家冲地区,土法炼锌可追溯于解放前,本次采样时,已经停止炼锌,当地居民直接在土法炼锌废渣堆上覆土种植粮食,因此土壤剖面中重金属含量在深部靠近废渣堆反而更高,研究土壤样品中 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Zn})$ 积累最高可分别达 0.57% 和 1.42%。

2.2 土壤中重金属的化学形态

用连续提取法对土壤中重金属的结合形态进行了分析,结果列于图 1。可以看出,新关寨土壤中 Pb 以铁锰氧化物结合态占主导地位,其次为残渣态,可交换态所在占的比例很低。Zn 则略有区别,残渣态占了绝对大部分,其次为铁锰氧化物结

合态,可交换态所占比例也很少,而且比 Pb 的比例略低。值得注意的是,Pb、Zn 含量最低的土壤样品 XGZd-1,其残渣态所占的比例最大(分别为 48.50% 和 70.83%),这可能表明低重金属输入(特别是烟

尘沉降)时,土壤本身对重金属的强烈固定能力使其化学形态发生转变,有效性降低,而当重金属输入超过土壤本身的自净能力时,土壤对重金属的固定能力降低,重金属的有效性程度相应增高。

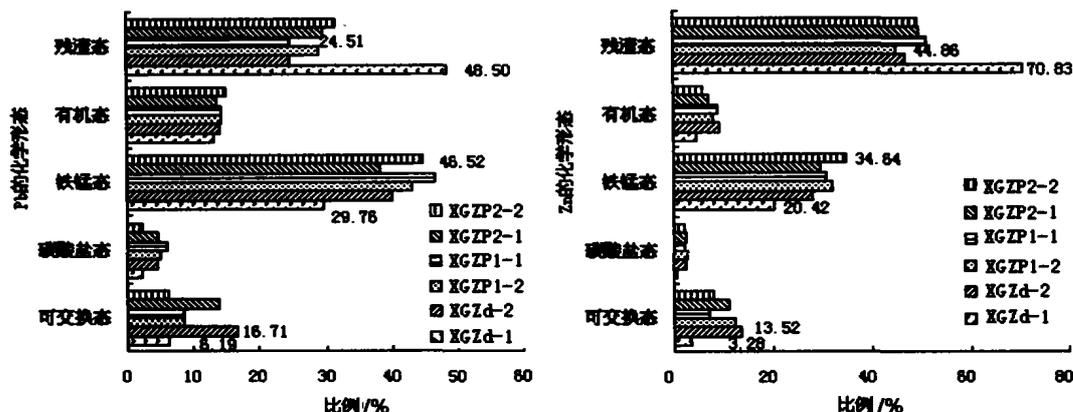


图 1 贵州新关寨土壤中重金属的化学形态

Fig. 1. Chemical forms of soil heavy metals in the Xinguan Village, Guizhou Province.

榨子厂土壤中 Pb 以碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态为主,其次为残渣态,而可交换态所占比例不到 6%(图 2)。与 Pb 不同的是,土壤中 Zn 以残渣态为主,其次为铁锰氧化物结合态和碳酸

盐结合态,可交换态不足 7%。榨子厂土壤中 Pb、Zn 的碳酸盐结合态占了很大比例,这与新关寨明显不同,这可能与 Pb、Zn 碳酸盐矿物白铅矿和菱锌矿的存在有关。

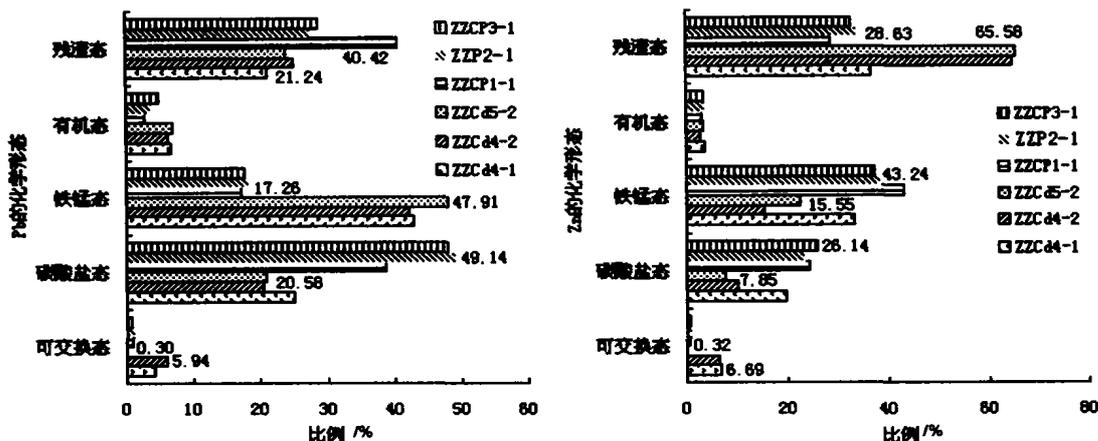


图 2 贵州榨子厂土壤中重金属的化学形态

Fig. 2. Chemical forms of soil heavy metals in the Zhazichang Village, Guizhou Province.

从图 3 看,榨子厂溪流沉积物中 Pb 主要以碳酸盐结合态为主,其次为残渣态和铁锰氧化物结合态,可交换态通常低于 2%;溪流沉积物中 Zn 则主要以铁锰氧化物结合态为主,其次为残渣态和碳酸盐结合态,可交换态通常小于 2%。可见

与邻近土壤中 Pb、Zn 相比,榨子厂溪流沉积物中可交换态 Pb、Zn 所占的比例最低,但沉积物中碳酸盐结合态的 Pb、Zn 占的比例比土壤中有较大的升高,这可能与榨子厂溪水较碱性(pH 为 7.44 ~ 8.14),有利于 Pb、Zn 碳酸盐矿物的形成有关。

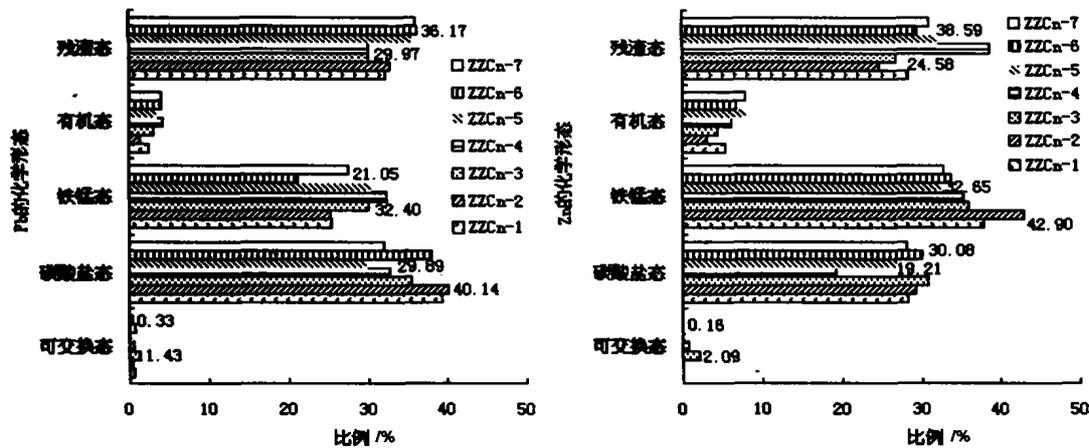


图3 贵州榨子厂沉积物中重金属的化学形态

Fig. 3. Chemical forms of heavy metals in sediments in the Zhazichang Village, Guizhou Province.

虽然两地土壤中可交换态 Pb、Zn 所占的比例较小,但其实际含量变化很大。 $w(\text{Pb})$ 从最低 2.75×10^{-6} 到最高 310.41×10^{-6} ; $w(\text{Zn})$ 从 4.94×10^{-6} 到 321.10×10^{-6} 。沉积物中 $w(\text{Pb})$ 从 7.42×10^{-6} 到 98.91×10^{-6} ; $w(\text{Zn})$ 则从 9.97×10^{-6} 到 72.67×10^{-6} 。土壤中重金属 Pb、Zn 可交换态含量明显高于沉积物,表明其有效性程度明显高于沉积物,对生态环境的潜在危害更大。

2.3 土壤和沉积物中重金属含量与其化学成分关系

为了进一步探讨土壤和沉积物中重金属积累与其化学成分间的相关性,进行了相应的相关性统计分析。图4表示了所有样品中 Pb、Zn 积累与

其 Fe、Al 成分间的相关性。可见样品中 Pb、Zn 与 Fe_2O_3 间有极显著的正相关性(t 检验达 1% 的置信度水平)。Pb、Zn 与 Al_2O_3 亦存在极显著的负相关性。样品中 Pb、Zn 与 Fe_2O_3 有极显著的正相关性,显而易见,暗示了 Fe_2O_3 矿物(如针铁矿、无定形铁、氢氧化铁等)对 Pb、Zn 的强烈专性吸附作用。而 Pb、Zn 与 Al_2O_3 的负相关性似乎不合逻辑。为了进一步弄清这种相关性,对土壤和沉积物样品中 Pb、Zn 与 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 分别作图(图5),图中可见,沉积物和土壤中 Pb、Zn 与 Fe_2O_3 都有着极显著的正相关性,而沉积物中的这种相关性比土壤中更为明显,这或许与溪水沉积物比土壤更碱性的环境导致 Fe_2O_3 对 Pb、Zn 专性吸附能力增强有关。

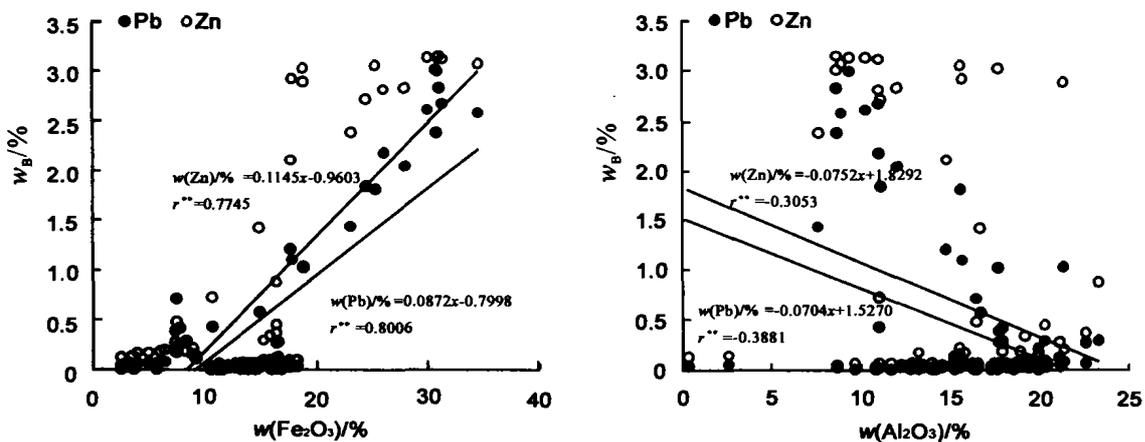


图4 样品中重金属含量与其化学成分间的相关性

Fig. 4. Correlations between heavy metal contents and chemical composition of the samples.

从图 5 还可看出, 沉积物中 Pb、Zn 与 Al_2O_3 间的相关性很差; 虽然土壤中 Pb、Zn 与 Al_2O_3 有极显著的负相关性; 但显而易见, 在 $w(Pb)$ 、 $w(Zn)$ 小于 1000×10^{-6} 时, 土壤中 Pb、Zn 与 Al_2O_3 有极显著的正相关性^[20], 而 $w(Pb)$ 、 $w(Zn)$ 大于 1000×10^{-6} 时, 土壤中 Pb、Zn 与 Al_2O_3 就有显著的负相关性, 两者的重叠效应导致 Pb、Zn 与 Al_2O_3 极显著的负相关性, 而掩盖了 Pb、Zn 低浓度时与

Al_2O_3 的正相关性。土壤中 Al_2O_3 通常与粘土矿物有关, 反映了 Pb、Zn 较低浓度时, 土壤粘土矿物对重金属 Pb、Zn 的吸持作用; 而另一方面, 铝酸盐也能水解产生部分 H^+ , 从而抵御土壤介质对重金属 Pb、Zn 的吸持作用。土壤中 Pb、Zn 高浓度时与 Al_2O_3 的负相关性可能与铝酸盐的这种机制密切相关。

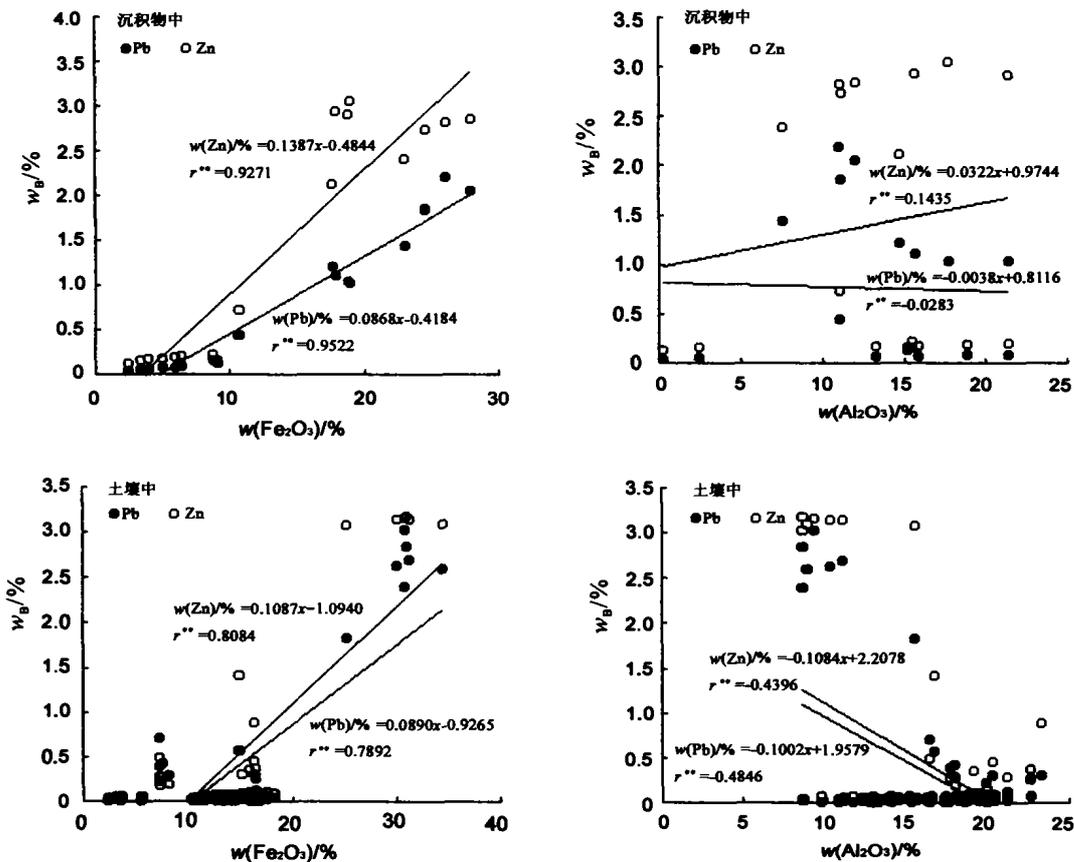


图 5 土壤和沉积物中重金属含量与其化学成分间的相关性

Fig. 5. Correlations between heavy metal contents in soils and sediments and their chemical composition.

2.4 讨论

以上研究表明, 与环境背景值相比, 土法炼锌已经导致研究区土壤和溪流沉积物中重金属 Pb、Zn、Cd 不同程度的积累, 但不同地区土壤和沉积物中重金属含量有明显的差异, 这可能不仅与土法炼锌的年代久远有关系, 而且与土壤和沉积物接受重金属的方式有关系。Boulet^[21]曾对比了两个相差 50 年的铜-锌矽卡岩废弃矿山, 结果表明堆积早 50 年的尾矿池中 $w(Zn)$ 可高达 $5305 \times$

10^{-6} , $w(Cu)$ 454×10^{-6} , $w(Pb)$ 1.16%, $w(Cd)$ 17.5×10^{-6} ; 时间因素是导致重金属积累的重要因素之一。在新关寨和蒿子冲, 土壤和沉积物主要以土法炼锌烟尘沉降的方式接受重金属; 而在榨子厂和何家冲, 土壤和沉积物中重金属不仅来源于土法炼锌的烟尘沉降, 而且有土法炼锌废渣的释放。同时, 榨子厂和何家冲土法炼锌的年代远久于新关寨和蒿子冲, 因此, 榨子厂和何家冲样品中的重金属含量明显高于新关寨和蒿子冲的样品。

不同矿山虽然原生矿物的种类有一定的差异性,但尾砂风化后形成的次生矿物种类大致相同,主要为 Fe、Cu 的硫酸盐,羟硫酸盐,Fe、Al 氢氧化物等,并通常以高含量的重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 等元素为特征^[22,23]。从本区看,虽然早期炼锌和近期炼锌的矿石其成分有一定的区别,但炼锌中和炼锌后所释放的组分没有多大的区别,都有 Pb、Zn、Cd 等元素排放。

Verner 等^[24]也曾经用连续提取法研究了 Pb-Zn 冶炼厂影响的土壤中重金属的化学形态,结果表明,在土壤的 0~10 cm 表层重金属 Pb、Zn、Cd 的含量很高,在 40~50 cm 深的亚表层 Pb、Zn、Cd 的含量也很高,并把金属离子种属的变化归因于自然风化过程。Davis 等^[25]用电子探针手段研究表明矿山尾砂土壤中 Pb 主要呈氧化物/磷酸盐组合,Pb 的生物可利用性低。可见,重金属化学形态的差异不仅与重金属本身的含量和分布形态有关,而且与环境介质(特别是土壤介质)的理化性质密切相关。本研究区土壤样品中重金属化学形态含量上的显著差别,就可能与这些因素有关。

溪流沉积物中的矿物成分和水介质条件(如 pH 值)对重金属的居留有很大的影响。澳大利亚 Gulf Creek 矿 AMD 导致溪流沉积物中高含量的 Ag、As、Cd、Cu、Fe、Pb 和 Zn 等,与可溶金属和非金属的吸附和共沉淀密切相关^[26]。Domenico 和 Schwartz^[27]曾经探讨了水介质 pH 值影响水沉积物中三价铁的氢氧化物吸附重金属的影响,可见在研究区溪流水的 pH 值条件下(榨子厂溪流水 pH 值在 7.44~8.14 范围内),溪流沉积物中三价铁的氢氧化物对 Pb 的吸附率可达到 100%,而对 Zn 的最大吸附率也可达到 70%左右,从而使研究区溪流沉积物中铁锰氧化物结合态的 Pb、Zn 占有很大的比例。

事实上,重金属进入环境介质(土壤)后,可与环境介质进行一系列的物理和化学作用,使其化学形态发生一定转变,有效性程度降低。土壤和沉积物对重金属元素的这种自净能力受土壤和沉积物与其结合强度的控制,Blume 和 Brummer^[28]表述为结合容量(Binding Capacity, BC),其大小受土壤和沉积物 pH 值,有机质含量,质地及三氧化二物含量的控制。结合容量大,结合强度大,重金属的活动性越弱,相对而言对土壤和沉积物环境

的潜在危害就越小。从本区土壤近中性的 pH 值(5.5~6.5 左右),溪流水较碱性(pH 值 7.44~8.14),较高的三氧化二物含量(如 Fe₂O₃ 在 10%~20%之间),一定数量的有机质等情况反映了其很强的结合容量(参考杨元根等^[29]对类似 pH 值、相似氧化物含量土壤的计算结果)。而且从图 1~3 可以看出,重金属 Pb、Zn 以残渣态和铁锰氧化结合态等闭蓄形态为主,可交换态仅占不到 10%左右,所以土壤和沉积物中的重金属主要被固定着。

值得注意的是,研究区特别是榨子厂土壤和溪流沉积物中重金属有很大一部分呈碳酸盐结合态。碳酸盐矿物与其它矿物相比,在自然条件下,特别是较为酸性的条件下,其溶解速率比黄铁矿快 10³ 倍,比铝硅酸盐矿物快 10⁵~10⁶ 倍^[30-33],Banwart^[34]指出在 pH 值为 7 时,碳酸盐矿物的溶解速率与黄铁矿和铝硅酸盐矿物的溶解速率有基本一致的比例关系。在贵州酸雨条件下,碳酸盐矿物中的重金属 Pb、Zn 就有可能被再次释放出来,因此对附近的生态环境体系是一种潜在的威胁。

3 结 论

与环境背景值相比,研究区内土壤和沉积物中重金属 Pb、Zn、Cd 已有一定的积累,研究样品中 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Zn})$ 、 $w(\text{Cd})$ 最大分别可达到 30100×10^{-6} 、 31625×10^{-6} 和 113×10^{-6} 。土壤中 Pb、Zn 以铁锰氧化物结合态和残渣态为主,反映了土壤中 Pb、Zn 的生物有效性程度较低。溪流弱碱性的水介质条件使溪流沉积物中 Pb、Zn 的碳酸盐结合态变得更为重要;同时次生铁矿物的存在,对重金属有强烈的固定作用,从而导致水体中重金属的含量很低。重金属的可交换态比例相对较低,而溪流沉积物中的可交换态比土壤中更低,表明对水体的污染相对较低。部分土壤样品中重金属的可交换态含量却较高, $w(\text{Pb})$ 最高 310.41×10^{-6} ; $w(\text{Zn})$ 为 321.10×10^{-6} ,显示对所处土壤环境质量的潜在威胁;重金属与土壤和沉积物中 Fe₂O₃ 含量有极明显的正相关性,反映该区土壤和沉积物中铁(锰)矿物等组分对重金属的强烈固定作用。相对而言,土法炼锌导致重金属在周围土壤中的积累程度更高,对土壤污染的潜在威胁更大。

参 考 文 献:

- [1] Soucek D J, Cherry D S, Trent G C. Relative acute toxicity of acid mine drainage water column and sediments to *Daphnia magna* in the Puckett's Creek Watershed, Virginia, USA [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2000, 38: 305 ~ 310.
- [2] Williams TM, Smith B. Hydrochemical characterization of acute acid mine drainage at Iron Duke mine, Mazowe, Zimbabwe [J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(3/4): 72 ~ 278.
- [3] Gray N F. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: A management problem [J]. *Environmental Geology*, 1997, 30(1/2): 62 ~ 71.
- [4] Schoirring J, Oling M K, Schulz H D. The potential formation of acid mine drainage in pyrite-bearing hard-coal tailings under water-saturated conditions: an experimental approach [J]. *Environmental Geology*, 1997, 31(1/2): 59 ~ 65.
- [5] Foos A. Geochemical modeling of coal mine drainage, Summit County, Ohio [J]. *Environmental Geology*, 1997, 31(3/4): 205 ~ 210.
- [6] Sanchez L E. Industry response to the challenge of sustainability: The case of the Canadian nonferrous mining sector [J]. *Environmental Management*, 1998, 22: 521 ~ 531.
- [7] Hettler J, Irion G, Lehmann B. Environmental impact of mining waste disposal on a tropical lowland river system: A case study on the Ok Tedi Mine, Papua New Guinea [J]. *Mineralium Deposita*, 1997, 32(3): 280 ~ 291.
- [8] Kumar R, Patterson T. Arcellaceans (thecamoebians): new tools for monitoring long- and short-term changes in lake bottom acidity [J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(6): 689 ~ 697.
- [9] Lottermoer G, Ashley P M, Lawie D C. Environmental geochemistry of the Gulf Creek copper mine area, north-eastern New South Wales, Australia [J]. *Environmental Geology*, 1999, 39(1): 61 ~ 74.
- [10] Das K. Environmental pollution of Udaisagar Lake and impact of phosphate mine, Udaipur, Rajasthan, India [J]. *Environmental Geology*, 1999, 38(3): 244 ~ 248.
- [11] 吴 攀, 刘丛强, 杨元根, 张国平. 炼锌废渣中重金属 Pb、Zn 的矿物学特征研究 [J]. *矿物学报*, 2002, 22(1): 39 ~ 42.
- [12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844 ~ 851.
- [13] Li X D, Coles B J, Ramsay M H, et al. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES [J]. *Chemical Geology*, 1995, 124: 109 ~ 123.
- [14] Sprengle KF, Rember WC, Bender S F, et al. Toxic metal contamination in the lateral lakes of the Coeur d'Alene River valley, Idaho [J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(6): 575 ~ 586.
- [15] Zak J C, Willig M R, Moorhead D L, et al. Functional diversity of microbial communities: a quantitative approach [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1994, 26: 1101 ~ 1108.
- [16] Campbell C D, Gelder J V, Davidson M S, et al. Use of sole carbon source utilisation patterns to detect changes in soil microbial communities affected by Cu, Ni and Zn [A]. Wilken R, Forstner U, Knochel A. *Heavy Metals in the Environment* [C]. Edinburgh: CEP consultants, 1995. 447 ~ 450.
- [17] Zabinski C A, Cannon J E. Effects of recreational impacts on soil microbial communities [J]. *Environmental Management*, 1997, 21(2): 233 ~ 238.
- [18] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准 [S]. 国家环境保护总局, 1995.
- [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] 杨元根, 刘丛强, 吴攀, 张国平. 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.
- [21] Boulet M P, Laroque A C L. A comparative mineralogical and geochemical study of sulfide mine tailings at two sites in New Mexico, USA [J]. *Environmental Geology*, 1998, 33(2/3): 130 ~ 142.
- [22] Benvenuti M, Mascaro I, Lattanzi P, et al. Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy) [J]. *Environmental Geology*, 1997, 30(3/4): 238 ~ 242.
- [23] Lin Z X. Leachate chemistry and precipitates mineralogy of Rudolfsgruvan mine waste rock dump in central Sweden [J]. *Water Science and Technology*. 1996, 33(6): 163 ~ 171.
- [24] Verner J F, Ramsey M H, Helioszybicka E, et al. Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland [J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1-2): 11 ~ 16.
- [25] Davis A, Ruby MV, Bergstrom PO. Factors controlling lead bioavailability in the butte mining district, Montana, USA [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 1994, 16(3-4): 147 ~ 157.
- [26] Lottermoer B G, Ashley P M, Lawie D C. Environmental geochemistry of the Gulf Creek copper mine area, north-eastern New South Wales, Australia [J]. *Environmental Geology*, 1999, 39(1): 61 ~ 74.
- [27] Domenico P A, Schwartz F W. *Physical and Chemical Hydrogeology* [M]. New York: John Wiley and Sons, 1998. Chapters 11 and 12.

- [28] Blume H P, Brummer G. Prediction of heavy metal behavior in soil by means of simple field tests [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1991, 22: 161 ~ 174.
- [29] 杨元根, Paterson E, Campbell C. 用土壤微生物方法评价重金属 Cu 的毒性及其时间效应[J]. 自然科学进展, 2001, 11(3): 243 ~ 249.
- [30] Chou L, Garrels R M, Wollast R. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals [J]. *Chemical geology*, 1989, 78: 269 ~ 282.
- [31] Gautelier M, Oelkers E H, Schott J. An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80°C [J]. *Chemical Geology*, 1999, 157: 13 ~ 26.
- [32] Williamson M A, Rimstidt J D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 543 ~ 545.
- [33] White A F, Brantley S L. Chemical weathering rates of silicate minerals [J]. *Reviews in Mineralogy*, 1995, 31: 1 ~ 35.
- [34] Banwart S A, Malmstrom M E. Hydrochemical Modeling for Preliminary Assessment of Minewater Pollution[R]. Edinburgh: Mine Water Pollution Short Course, March 2001.

ZINC SMELTING—AN IMPORTANT FACTOR LEADING TO HEAVY METAL ACCUMULATION IN SOILS AND SEDIMENTS IN HEZHANG COUNTY, GUIZHOU PROVINCE

YANG Yuan-gen, LIU Cong-qiang, WU Pan, ZHANG Guo-ping, ZHU Wei-huang

(*Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002*)

Abstract: Local zinc smelting with indigenous method in Hezhang County, Guizhou Province, not only caused infertile vegetation, but also induced varying-degree accumulation of heavy metals in adjacent soils and stream sediments. The heavy metal Pb in soils varies from 37.24×10^{-6} to 30100×10^{-6} , Zn from 162.23×10^{-6} to 31625×10^{-6} , while Cd from 0.50×10^{-6} to 113×10^{-6} , which obviously exceed the background values of local soils, while the heavy metal Pb in stream sediments varies from 325.00×10^{-6} to 21850×10^{-6} , Zn from 1250.00×10^{-6} to 30425×10^{-6} , and Cd from 25×10^{-6} to 97×10^{-6} . And extremely obvious positive correlations can be observed between the heavy metal Pb and Zn contents in soils and sediments and their Fe_2O_3 levels; these correlations can also be observed in soils between Pb and Zn contents and soil Al_2O_3 levels, but no in stream sediments. This implies that iron minerals in soils and sediments (such as iron oxide and iron hydroxide) are strongly capable of fixing heavy metals. Sequential extraction results indicated the overwhelming chemical forms of Pb and Zn were Fe, Mn oxide bound and residual forms in soils, while carbonate bound, residue and Fe, Mn oxide bound forms in stream sediments. Exchangeable fraction of Pb, Zn in soils only has a very low percentage but their absolute concentrations are highly variable. Exchangeable Pb fraction varies from 2.75×10^{-6} to 310.41×10^{-6} in concentration, while Zn from 4.94×10^{-6} to 321.10×10^{-6} in concentration. In sediments, exchangeable Pb varies from 7.42×10^{-6} to 98.91×10^{-6} ; while Zn from 9.97×10^{-6} to 72.67×10^{-6} . The bioavailability of Pb and Zn in soils is obviously higher than in sediments, indicating a more potential toxicity to the environment.

Key words: zinc smelting with indigenous method; heavy metal; chemical form