

分类号 P59

密级

U D C 550

编号

中国科学院地球化学研究所
博士后研究工作报告

广东莲花山钨矿区重金属

环境地球化学研究

林文杰

工作完成日期 2009年9月—2013年6月

报告提交日期 2013年7月

中国科学院地球化学研究所

2013年7月

广东莲花山钨矿区重金属
环境地球化学研究

Environmental Geochemistry of Heavy Metals in Lianhuashan
Tungsten Area in Guangdong Province

博 士 后 姓 名： 林 文 杰

流动站（一级学科）名称： 地质学

专 业（二级学科）名称： 地球化学

研究工作起始时间 2009年9月1日

研究工作期满时间 2013年6月30日

中国科学院地球化学研究所

2013年7月

内 容 摘 要

矿山资源开发利用过程中导致的重金属环境污染问题日益严重。莲花山钨矿开采过程留下大量废弃地,导致矿区及下游地区环境问题极其严重。本文以广东省莲花山钨矿废弃地及其下游河流、农田、果园为研究对象,主要研究了 As、Zn、Cu、Cd、Pb、Ni 等金属环境地球化学行为及矿区生态环境,得出如下主要结论。

1. 矿区废弃地土壤 Zn、Cu、Ni、Ni、Pb、Cd 和 As 均高于背景值,其中污染最为严重为 Cd 和 As,它们分别超过背景值的 24、169 倍。由于矿区酸性废水的影响,矿区废弃地下游农田土壤重金属污染,离矿区 100m 范围极为严重,农作物难以耕种而废弃。

2. 矿区废弃地土壤电导率、总酸度和交换性酸度显著高于背景土壤,受矿区酸性废水的长期影响,矿区下游的土壤出现了酸化和盐化,影响随离矿区距离有所减弱。采矿废弃地土壤有机质、全 N 及碱解 N 含量低于背景土壤。废弃地的总钾和总磷基本一致,但是钾和磷有效性显著降低。与土壤背景值相比,采矿废弃地、选矿废弃地及矿区农田土壤过氧化氢酶和磷酸酶显著下降,选矿废弃地土壤的尿酶和蔗糖酶显著降低。土壤尿酶活性可表征土壤退化,有效地反映土壤酸化、高电导率及 As 和 Cd 污染程度。

3. 钨矿开采过程产生了大量酸性废水,导致矿区下游河段地表水和底泥酸化、电导率增加、重金属污染严重,其中以 As、Cd 污染最为严重,大量污泥沉积于河床,对矿区下游河段形成长期的环境

风险。由于受污染河流灌溉影响，河流附近果园土壤 As、Cd 污染较严重，进而导致水果中 As、Cd 超标。

4. 废渣和农田土壤砷以铁型砷、铝型砷、钙型砷为主，总和占总砷的 40.4-97.4%。As(III)、As(V) 占总砷的 57.3-72.0%，以 As(V) 为主，MMA 和 DMA 含量较少，总和占总砷的 13-26.9%。矿区废渣及土壤中重金属迁移性特征为： $Cd > Zn > Cu > Pb$ 。

5. 矿区及污染农田土壤剖面中，砷主要以铁型砷与残渣态砷为主，且铁型砷、钙型砷的含量与铁钙元素的含量存在明显的相关性。在农田土壤剖面中，在 40 cm 深度处砷含量最高。土壤中铁型砷的含量与土壤 pH 值具有显著相关性，在酸性土壤中铁型砷的含量高于钙型砷。

关键词：莲花山钨矿；环境地球化学；重金属污染；酸性废水；废弃地；生态退化

Abstract

The heavy metal contamination related to mining is increasingly serious. The mining and smelting operation in Lianhuashan tungsten area was applied from 1956 to 1991 with huge amounts of abundant tailings left behind without treatments and posed serious environmental risks to the surrounding environments. The thesis aims to understand the geochemical distribution and dispersion of As、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni and Mn to assess their ecological environmental effects on the streams, paddy soils and orchards in Lianhuashan tungsten area, and the following findings are obtained.

1. The metal concentrations of Zn, Cu, Mn, Pb, Cd and As in the soils from the abandoned mine area were higher than those from the background area, and the As and Cd concentrations in the wasteland were 169 and 24 times higher than the background value, respectively, and resulted in As and Cd pollution in the paddy soils downstream the mine area.

2. Total acidity, exchangeable acidity and electric conductivity in the mine wasteland were significantly higher than those in the background soil. Higher pH value and electric conductivity were observed in the soils downstream the mining sites, which were attributed to the acid mine effluents. The organic matter, total and alkali-hydrolyzable nitrogen were lower than those in the background soil. No significant difference for total K and total P between different soil was observed, however available P and available K in the wasteland soil significantly decreased. Compared to the background soil, the catalase and phosphatase activities significantly decreased in both the mine wasteland and the polluted paddy soil, but the urease and sucrase activity decreased significantly only in the wasteland impacted by ore processing. The urease activity represented significant relativity with acidity, electric conductivity, and As and Cd pollution, and could be used as a helpful bio-indicator for

evaluation of soil degradation.

3. Acid waste water derived from the wasteland in Lianhuashan tungsten entered into the streams, and resulted in elevated concentrations of heavy metals, lower pH values and higher electric conductivity in the stream water and sediments. The stream water was severely polluted by heavy metals, especially As and Cd. The soils and the fruits in the orchards surrounding the polluted streams were polluted by As and Cd.

4. Arsenic in the residues and paddy soils in Lianhuashan tungsten area existed mainly in iron-based arsenic, aluminum-based arsenic, and calcium-based arsenic, which were 40.4-97.4% of the total arsenic. The inorganic arsenic (including As (III) and As (V)) was 57.3-72.0% of the total arsenic, however, the organic arsenic (MMA and DMA) was 13.0-26.9% of the total arsenic. The distribution and bioavailability of Cd, Zn, Cu and Pb in the residues and the polluted paddy soils are Cd>Zn>Cu>Pb.

5. Arsenic in the wasteland profiles and the paddy soil profiles exists mainly in Fe-As and Residue-As. Fe-As has a positive correlation with iron contents, and Ca-As has a positive correlation with calcium contents. There is high elevated As at the depth of 40 cm in the paddy soil profiles. Fe-As is correlated with pH value in the paddy soil profiles. The concentrations of Fe-As is higher than Ca-As in acid soil.

Keywords: Lianhuashan tungsten, environmental geochemistry, heavy metal contamination, acid waste water, wasteland, ecological degradation.

目 录

1 绪 论	1
1.1 金属矿山开发过程环境危害	1
1.2 矿山金属地球化学研究.....	2
1.3 研究区概况.....	5
1.4 本研究目的与意义.....	6
2 样品采集与分析方法	8
2.1 研究区基本情况.....	8
2.2 样品采集.....	8
2.2.1 废弃地样品采集	8
2.2.2 农田土壤样品采集	9
2.2.3 矿区土壤剖面样品采集	9
2.2.4 果园样品采集	9
2.2.5 水样采集	10
2.3 样品分析.....	11
2.3.1 土壤样品理化特性分析	11
2.3.2 土壤样品重金属分析	12
2.3.3 果园重金属分析	16
2.3.4 土壤中酶活性分析	16

2.3.5 水样及底泥分析	16
2.4 数据统计.....	17
3. 结果与讨论	18
3.1 矿区土壤理化特性.....	18
3.2 矿区土壤重金属水平分布及地球化学形态	20
3.2.1 矿区土壤重金属总量分布	20
3.2.2 矿区土壤砷地球化学形态	21
3.2.3 矿区重金属地球化学形态特征	25
3.3 矿区重金属垂直分布与地球化学形态	35
3.3.1 采矿区重金属垂直分布与地球化学形态	35
3.3.2 农田区重金属垂直分布与地球化学形态.....	42
3.4 矿区土壤酶活性及其与土壤性质的相关性	50
3.5 矿区对下游地区水环境影响	52
3.6 矿区开采过程对下游果园影响	55
4. 结 论	60
4.1 主要结论.....	60
4.2 特色与创新.....	62
4.3 研究展望.....	62
参考文献	64
致 谢	72
博士后期间发表论文	73

1 绪论

1.1 金属矿山开发过程环境危害

矿产资源是国民经济快速发展的有力保障。从上个世纪五、六十年代起，我国就开始大力开发众多矿产资源，在当时的环保技术水平条件下，几乎没有采取任何环保措施。改革开放以来，随着我国经济快速增长，矿产开发更是加速，由于环保措施的不配套或不实施，采矿活动导致矿区重金属污染（表层土壤、地表水、地下水）、土地退化、农作物减产和品质下降，直接危及到人体健康和矿产业的可持续发展。目前我国的矿山废弃地已达 200 多万公顷，每年仍以 2.5 万公顷的速度发展。

矿产开采引发的环境污染问题往往具有高浓度污染、流域污染以及对农田的直接污染的特点。矿业废弃地结构极不稳定，极易导致严重水土流失，引起库塘淤积，河床抬高、农田被毁和环境污染的扩大，并可能导致一系列的地质灾害等 (Dudka et al., 1997)。据统计，全国矿区累计破坏的土地面积达 $288 \times 10^6 \text{ha}$ ，并且每年以大约 $4.67 \times 10^6 \text{ha}$ 的速度增长 (王英辉等, 2007)。据统计，中国每年由于大量崩塌、滑坡、泥石流造成的直接经济损失达 40~50 亿元，平均每年由于崩塌造成的人员死亡就达 928 人，致伤人数可能更大 (陈怀满等, 1999)。矿业废弃地污染控制与修复，不仅是国际生态环境研究领域的热点问题，也是我国当前生态环境保护所面临的紧迫任务，是我国实施可持续发展战略应优先关注的问题之一 (国家环境保护局, 1995)。

矿山环境中重金属污染早已成为一个国际问题，由此引发的环境问题在中外均有许多报道。现今，世界上已有许多矿区附近或下游的土壤、地下水被金属污染、也有许多尾矿、矿渣堆放地附近的土壤、水体被金属污染。在日本发生的因农田镉污染引起的“痛痛病”环境公害就是最典型的例子（陈怀满等，2002）。典型的如美国 Perham 地区、阿拉斯加地区矿业引起水、土壤环境重金属污染；英国西南部的 Devon Great Consols 矿区引起 700 km² 大范围的土地 As 积累污染，并在人群中引起癌病变等（张辉，2003）。西班牙 Urumea 河受到附近 Pb、Zn 矿开采的影响，河流沉积物受到污染，含 Cd: 2.5-24 mg/kg, Pb: 125-1150 mg/kg, Zn: 125-2500mg/kg（Sanchez et al., 1998）。土耳其的 Balya deposit（Pb-Zn-Ag）矿山在开采的同时使矿区水体、土壤被严重污染，其中水体中 Cd 的平均含量竟达 776 μg/L（Aykol et al., 2003）。意大利的 Ingurtosu sulphide ore deposits（Pb - Zn）矿床开采过程中由于矿山岩石、矿物的风化作用，其结果导致了矿区 Rio Naracauli creek 被严重污染，威胁到下游农作物的生产安全（Zuddas and Podda, 2005）。

1.2 矿山金属地球化学研究

矿山重金属环境地球化学研究一直是矿山环境研究的热点之一。在采选过程中，含砷矿石（岩石）破碎后暴露于地表，在较强的物理和化学风化作用下，废渣中的 S、Fe、As 易被氧化释放出来，产生大量的 H⁺、SO₄²⁻、Fe²⁺、Fe³⁺、As³⁺（亚砷酸根）和 As⁵⁺（砷酸根）而进入表生环境（Cheng et al., 2009; Parviainen et al., 2012）。释放出来的 As³⁺和 As⁵⁺可随着渗滤水、地表径流向地表水和地下水体迁移扩散。表生环境中的 As，

一般可吸附在矿物表面，通常与 Fe、Al、Mn、Ca 的氧化物和氢氧化物、粘土矿物、硫化物、磷酸盐和碳酸盐矿物结合 (Pferfer et al., 2007; Pantuzzo and Ciminelli, 2010; Desisto et al., 2011; Kyle et al., 2012)，也可形成臭葱石等次生矿物或包裹在其他矿物中 (Haffert and Craw, 2008)。吸附或矿化态砷在不同的表生环境条件下又可能被释放出来，再次迁移扩散 (Slowey et al., 2007; Cheng et al., 2009)。因此，矿山采选废渣暴露在环境中，废渣中的砷通过活化不断地迁移到表生环境中，这个迁移过程与砷的赋存形态、活化机制密切相关。为了揭示废渣中砷向表生环境的迁移过程规律，需要深入研究废渣中砷赋存形态及其活化机制。

砷形态研究主要集中在三个方面：(1) 砷的价态研究：砷可形成无机态砷(主要为 As(III)和 As(V))和有机体态砷(主要为甲基砷和二甲基砷)。在表生环境中，砷主要以无机态形式存在，其中 As(III)比 As(V)毒性更大，迁移性更强 (Smedley and Kinniburgh, 2002)。As(III)与 As(V)在土壤环境中容易相互转变。在淹水还原条件下，砷易以毒性较强的 As(III)形态存在。而在氧化状态下，砷主要以五价砷 As(V)形态存在 (Sun et al., 1998; Tang et al., 2007)。因而，研究重点集中在 As(III)和 As(V)相互转化过程。已有研究表明，As(III)、As(V)转化过程主要受到 pH、Eh 共同影响 (Bednar et al, 2004; Routh et al, 2007; Cordero and Canizares-Macías, 2009)；(2) 砷结合形态研究：按照土壤或沉积物中砷结合紧密程度，采用连续提取法将土壤和沉积物的砷分为不同的结合形态。Tessier et al. (1979)提出了 5 种结合形态，Sauman(1985)提出了 8 种结合形态，Gambrell (1994)提出了 7 种结合形态。相比较而言，能较好反映砷赋存状态为 Gambrell (1994)提出的 7 种结合形态，即松散结合态砷、铝合态砷、铁合态砷、钙合态砷、铁闭蓄态砷、有机结合态砷和残渣态砷，其中砷结合形态与 Fe、Al、Mn、Ca 等离子、氧化物及氢氧化物密切相关 (Cui et al., 1988; Samuel et

al., 2003; Eapaea et al., 2007; Pantuzzo and Ciminelli, 2010; 蹇丽等, 2010);

(3) 砷矿物相态研究: 主要采用 XRF、XRD、SEM、TEM、XAS 等进行矿物相测定, 表征砷化合物的晶体结构及其相关化合物组成分析(Dold, 2003; Asta et al., 2010; Paktunc and Bruggeman, 2010), 获取砷赋存形态的物相信息。

总体而言, 土壤和沉积物中砷赋存形态研究在以上三个方面均取得了很多有意义的认识, 为土壤和沉积物砷形态研究提供了有效的分析方法, 为砷的赋存形态深入研究积累了较好的基础。但是, 已有的大多研究工作是从单方面形态进行研究, 从砷价态、砷结合态和砷矿物相态等三个方面开展砷赋存形态的系统性研究工作较少, 各种结合形态中对应的 As(III)/As(V) 比例和各种结合态对应的物相特征等均缺少系统研究。此外, 砷形态研究主要集中在砷的形态分布特征, 对砷各种不同形态稳定性研究较少, 尤其是在自然条件下, 砷形态的变化过程缺少深入研究。

对于高砷矿山废渣, 砷的表生活化迁移是指废渣中砷由固态变为水溶态, 进入表生环境的过程。目前砷活化研究主要集中在土壤环境中, 活化迁移过程也主要是针对砷的生物有效性而言, 即砷能否被动植物吸收利用、富集及其在生物体内迁移过程(胡留杰等, 2011; Martínez-Sánchez et al., 2011; Kinsela et al., 2011; Rahman et al., 2011; 师荣光等, 2011; Lei et al., 2012; Udivic and McBride, 2012; 吴锡等, 2012), 针对土壤砷活化迁移到表生环境(水体)过程研究还很少。Lengke and Tempel (2001, 2002, 2003, 2005) 研究了美国格切尔卡林型金矿中雄黄、雌黄及黄铁矿砷的活化与释放过程, 并且在此基础上建立了砷活化与释放模型, 其研究发现砷的活化与释放随着 DO 及温度升高而加快, 在 pH=2-8 范围内, 随着 pH 值升高加快; 黄铁矿活化速率为雌黄和雄黄 4 倍以上, 而非晶体态的雄黄和雌黄在 pH=7-8 活化速率达到黄铁矿的 10 倍以上; 碳酸盐矿物在酸化

过程中比硫化物溶解更快，因而对矿物酸化过程及砷活化缓冲性差，而硅酸盐矿物比硫化物风化慢，有效缓解砷的活化与释放。以上研究为含砷矿物中砷活化迁移积累了非常有意义的研究成果，但是其研究对象是单一的含砷矿物，其释放环境是水体，排除了其他化合物对其干扰。

镉广泛分布在各类地质体中，但浓度超过百万分之一的只发生于富矿层或因人类活动引起的污染地区。世界上多数土壤中镉的含量为 0.01-0.2 mg/kg，平均值为 0.35 mg/kg (廖自基, 1992)。研究发现 90 %的镉都分布在土壤表层 15 cm 深度以内 (Anonymous, 1994)。我国天然土壤中含镉量在 0.01-1.80 mg/kg 之间，平均为 0.163 mg/kg，低于世界正常土壤中镉的平均含量。1975 年我国在全国 33 个土壤样品测定中发现，未耕自然土壤中的镉含量平均为 0.078 mg/kg，耕作土壤的含镉量平均为 0.099 mg/kg (廖自基, 1992)。天然地表水和地下水中镉含量通常低于 1 $\mu\text{g/L}$ 。

(Elinder, 1992; Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999)。在美国饮用水源地调查中发现全国 969 个水系系统中的 2595 个样品仅发现 4 个样品水样镉含量超过 10 $\mu\text{g/L}$ ，其中绝大多数水样样品镉浓度不超过 1 $\mu\text{g/L}$ (EPA, 1981)。我国大多数河流湖泊等水体中的镉含量都不超过世界卫生组织规定的 10 $\mu\text{g/L}$ 标准 (廖自基, 1992)。

1.3 研究区概况

莲花山钨矿地处澄海、饶平、潮安三县(区)交界处，主矿区位于汕头市澄海区盐鸿镇境内，污染土壤主要分布于澄海区和饶平县境内。该矿始建于 1956 年，面积约 300hm²，是上世纪广东省内一座主要的钨矿，曾经为国家的军工业做出过积极贡献，因资源枯竭，1999 年闭矿。在几十年的开采过程中，莲花山矿区大片植被遭破坏，水土流失较为严重，

目前留下了 60hm² 的废弃地，尾矿库的残渣量达 2000 万 t。废弃地到处都是裸露的废矿石和废矿砂，土壤严重酸化，重金属污染严重，地表水也由于受到污染而颜色泛红。莲花山钨矿造成的污染直接影响了 9 个村 4 万多人口的生产活动及生命安全，其间接影响范围更大(杨建华, 2007)。

广东省环境保护监测中心站对该区域的土壤进行了监测，土壤总体超标率达 37.5%，超标最为严重的重金属元素为 Cd 和 As。Liu 等人对该矿区砷污染特征及其对人体健康的风险进行过研究 (Liu et al., 2010)，矿区河流存在重金属污染的环境风险(Lin et al., 2013)。但对于整个区域的农作物、水体、水体生物的重金属富集特性没有进行分析，莲花山造成多大区域的环境污染及其污染程度也没有进行系统全面研究。现有的调查研究也仅仅停留在一些污染所表现的现象，如污水灌溉的农田无法耕种，水体中出现一些畸形的鱼类，地下不适宜饮用，但是，导致一些污染现象的真正原因并不清楚。农作物重金属含量是食品安全的重要指标之一，目前对该地区的农作物的安全性并没有进行准确的评价。

1.4 本研究目的与意义

开展矿山废弃地的污染修复，其途径有两条(顾继光, 2003)：一是将土壤中的重金属进行固定、无害化处理，控制重金属的扩散，减少重金属的生物有效性；二是将土壤中的重金属去除。无论采取何种治理方式，首先必须查明污染物在环境中的行为特征，然后在此基础上探索重金属的调控方法，因而，矿山废弃地污染物的行为研究是矿山废弃地污染修复工作的基础。

本研究试图研究土壤、矿渣、底泥重金属含量进行系统研究，分别从不同冶炼期、不同土层深度探讨重金属分布特征和重金属的形态。不同

土层的重金属分布特征反映重金属在垂直方向的迁移特征，能预测地下水的污染过程（章明奎，2005；Ruan et al., 2006），本研究内容为科学评价土壤重金属垂直迁移过程。土壤重金属总量只能反映潜在的污染，与农业生产密切相关的是重金属有效态，重金属形态常常用于评价重金属起源、迁移性和生物有效性(Harrison et al., 1981; Adamo et al., 2005)，通过探讨重金属的形态，为科学评价矿区污染特性以及污染修复提供了科学依据。

水体的重金属具有较大迁移性，水体是环境中的重金属迁移的主要载体，因而水污染控制和治理是矿山废弃地环境修复的主要途径之一。调查发现，使用该流域的污水进行灌溉，致使农作物难以生存，其原因可能有多个方面：重金属的毒害、水体酸化、盐离子毒害、渗透压增加等，真正的原因是什么或主要的原因是什么并不清楚。本研究分析地表水和地下水的重金属分布状况，以及盐度、pH 值、电导率等生物学特征因子。结合矿区土壤剖面重金属分布规律，探讨矿区重金属向地下水和地表水迁移规律，为矿区重金属水污染治理提供科学依据。

金属矿山废弃地是严重退化的生态系统，往往存在着多重金属的土壤污染，土壤退化等现象，土壤生物数量、活性、多样性低下，植物重金属累积量大大增加，严重影响了食品安全。通过对莲花山矿区重金属含量特征、基本理化特性、微生物及酶活性进行研究，对物理化学特性与生物学特性因子进行相关性分析，评价矿区重金属环境风险以及土壤退化的关键因子，结合植物对各种离子累积特性，评价农作物的安全性，找出农作物产量下降的根本原因。

2 样品采集与分析方法

2.1 研究区基本情况

莲花山钨矿为多金属硫化矿，主要的矿物包括钨锰铁矿、白钨矿、毒砂、黄铁矿、磁铁矿、黄铜矿、石英、云母、绿泥石、长石等 (Liu et al., 2010)。莲花山钨矿区属于典型的亚热带海洋性季风气候，年均降雨量 1600mm，平均气温 21℃，地带性土壤为红壤。

采矿过程产生了大量的废矿石，直接堆放于采矿区，形成了采矿废弃地，整个采矿废弃地为 100 公顷。开采的钨矿运送至山脚进行选矿，选矿后废渣堆放于尾矿库，形成选矿废弃地，面积约为 20 公顷；矿区下游有 80 公顷的农田，由于受钨矿酸性废水渗滤及灌溉的影响，农田土壤发生了严重污染和退化。由于长期受酸性废水影响，特别是在尾矿 100m 范围内，部分农田无法耕种而废弃；在矿区下游，部分农田种植水稻；由于产量低，部分农田种植果园。本研究以钨矿采矿废弃地为研究重点，研究区包括采矿废弃地、选矿废弃地、矿区下游污染土壤、矿区下游河流地表水及河流沿岸果园。

2.2 样品采集

2.2.1 废弃地样品采集

分别在莲花山采矿废弃地、选矿废弃地土壤样品 20 和 16 个，采样深度为 0-20cm；分别在以上采样点设置 3 个典型废弃地剖面，每个剖面

设立 5 个不同高度处进行采样,其高度分别为表层、50cm、100cm、150cm、200cm 处。

2.2.2 农田土壤样品采集

分别在 A1、A2、A3 和背景区的表层土壤进行采样,采样深度为 0-20cm。以上每个区域分别采集 6、8、7、6 个,具体采样点如图 1 所示,每个样品均来自 5m² 范围的 4 个分样混合而成。样品风干后研磨,分别过 60 目和 100 目,用于实验分析。

2.2.3 矿区土壤剖面样品采集

在矿区选择了 5 个剖面,其中 3 个为采矿区土壤剖面,2 个为矿区农田土壤剖面。每个剖面按照 30cm 距离从表层土壤依次向下层采样,5 个土壤剖面分别为 P1 (从上往下采样点依次为 P1-1、P1-2、P1-3、P1-4、P1-5、P1-6)、P2 (从上往下采样点依次为 P2-1、P2-2、P2-3、P2-4、P2-5)、P3 (从上往下采样点依次为 P3-1、P3-2、P3-3、P3-4、P3-5、P3-6、P3-7); 土壤剖面分别为 P4 (从上往下采样点依次为 P4-1、P4-2、P4-3)、P5 (从上往下采样点依次为 P5-1、P5-2、P5-3、P5-4)。

2.2.4 果园样品采集

采样区域为澄海区盐鸿镇、潮安县铁铺镇、饶平县钱东镇境内,采集了 5 个果园(GY1、GY2、GY3、GY4、GY5),其中 GY1、GY2、GY3 位于污染河流 200m 范围内,受到污染河流地表水灌溉或直接受到矿区渗

滤液影响区域，GY4 和 GY5 果园区则远离污染河流，没有受到废渣渗滤液和污染河流直接灌溉影响，作为莲花山钨矿污染果园的对照区。涉及 7 种常见的果树（番荔枝、番石榴、柑桔、木瓜、龙眼、香蕉、杨桃），并采集果园区相应的土壤样品。

2.2.5 水样采集

沿莲花山废渣汇入河流两条河流进行采样，共采集 12 个地表水样 (W1-W12)，另外，在 GY4 和 GY5 对照区采集地表水样品 W13 和 W14。

分别在河流地表水采样点 (W1-W12) 采集底泥样品，其相对应的样品号分别为 WR1-WR12。在 W13 和 W14 采集底泥，其编号为 W13 和 W14，作为底泥样品的对照。

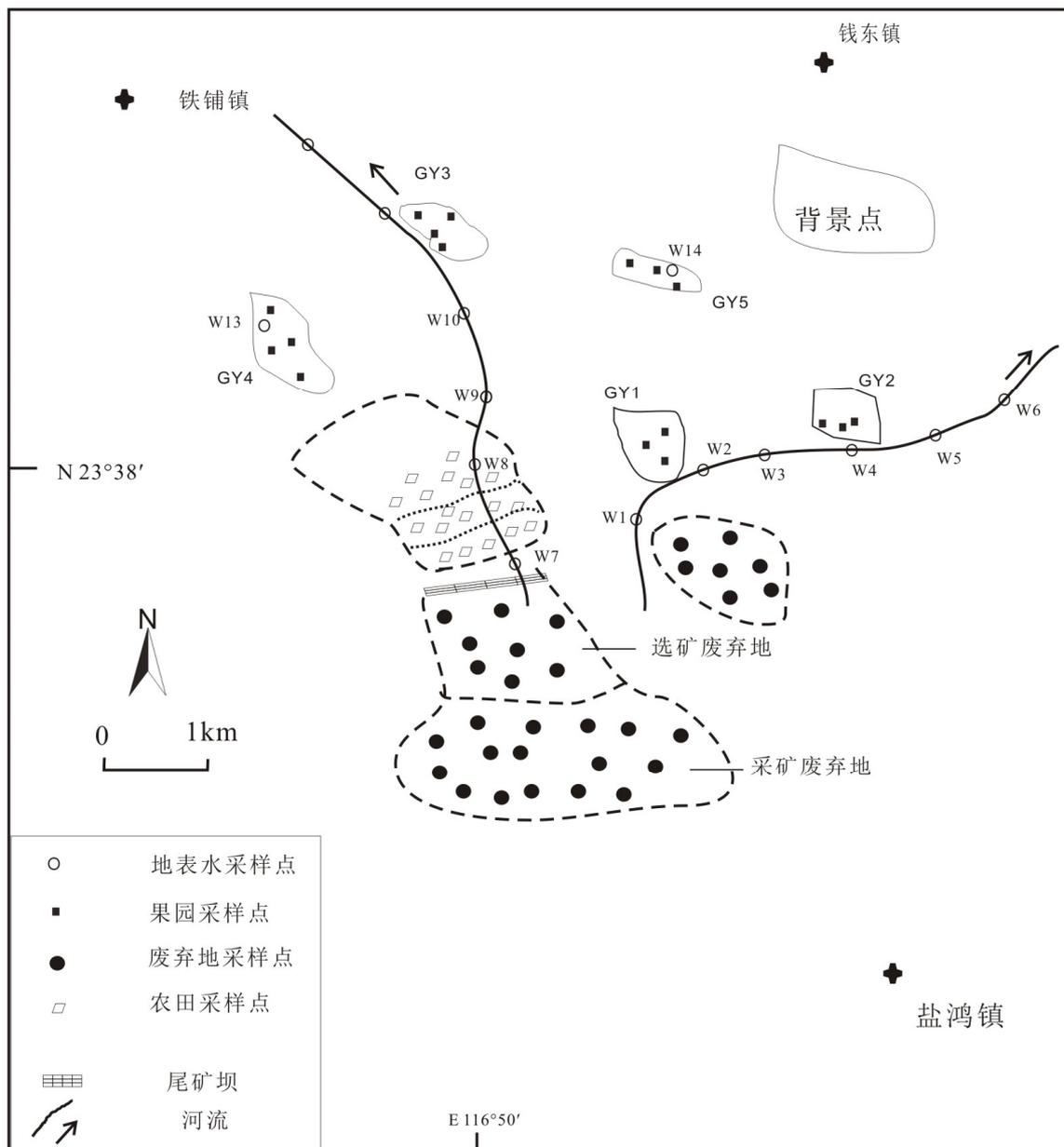


图 1 矿区位置及样品分布图

2.3 样品分析

2.3.1 土壤样品理化特性分析

取过 60 目样品用于分析土壤理化特性, 分析方法参考鲁如坤方法(鲁如坤, 1999)。其中, 土壤 pH 值采用电位法(水土比为 5: 1); 土壤阳

离子交换量 (CEC) 采用乙酸铵法; 土壤电导率用电导仪测定 (水土比 5:1); 土壤交换性酸采用 KCl 交换—酸碱中和滴定法测定; 土壤总酸度采用醋酸钠水解-中和滴定法; 土壤有机质采用重铬酸钾氧化法; 土壤全氮采用开氏蒸馏法; 土壤全磷采用氢氧化钠—钼锑抗比色法; 土壤全钾采用氢氟酸-高氯酸消煮—火焰光度法; 土壤速效氮采用碱解扩散法; 土壤速效磷采用盐酸—氟化铵法; 土壤速效钾采用醋酸铵提取—火焰光度法。

2.3.2 土壤样品重金属分析

土壤重金属总量分析方法: 取过 100 目土壤样品, 采用 HCl-HNO₃-HClO₄ 混合酸进行消解, 采用电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-MS) 测定样品中 Pb、Zn、Cd、Cu、Ni、Mn 总量采用原子吸收分光光度计 (TAS990) 进行测定。样品中的 As 采用原子荧光光度计 (AFS-2202E) 测定。

分别在采矿区、选矿区、农田区 A1、A2、A3 五种不同的基质中各选取 5 个样品, 研究各区域土壤 As、Pb、Zn、Cd、Cu、Ni、Mn 的地球化学形态。

土壤砷结合形态提取方法: 土壤砷的形态逐步提取法参照韦东甫等 (1996) 的方案进行部分修改而来, 具体方法: (1) 取风干土壤 0.5g, 加蒸馏水 20mL, 振荡 5 小时后离心, 用清液测易溶态砷; (2) 加 20mL 1mol/L NH₄Cl 振荡 5h 后离心, 用清液测松散结合态; (3) 加入 20mL 饱和 NaCl 溶液洗涤残渣, 洗两次, 再加入 20mL 0.5mol/L NH₄F 溶液, 振荡 5h 后离心, 用清液测铝型砷; (4) 再加入 20mL 饱和 NaCl 溶液洗两

次，加 20mL 0.1mol/L NaOH 溶液，振荡 17h 后离心，测定上清液铁型砷；

(5) 用上述同样方法洗涤残渣后，加入 20mL 0.5mol/L, H₂SO₄ 振荡 5h 后离心，测定清液钙型砷；(6) 用测定总砷的方法测定残渣中闭蓄态砷含量。

土壤中砷价态分离方法：采用了 Pizarro et al.(2003)的方法提取。称取 0.2g 左右的土壤，放入到聚四氟乙烯皿中，加入 10mL 1mol·L⁻¹ 的磷酸，在 150℃ 的温度下消煮 3 小时，直到蒸干，反复 3 次，最后用 25mL 10mmol·L⁻¹ pH=6 的盐酸溶解，最后转入塑料管定容到 30mL。价态的分离技术采用静态树脂分离。参照刘志红等(1994)的方法修改得到，具体操作程序如下：

1) 取滤液 5mL 移入分液漏斗，并加入适量盐酸和碘化钾，使滤液含 3 mol·L⁻¹ 盐酸及 0.45mol·L⁻¹ 碘化钾介质，先用 5mL 苯萃取，弃去水相。再用 5mL 水反萃，弃去有机相，水相测 MMA。

2) 取 10mL 滤液移入已预活化的 732#阳离子交换柱(pH=1-3)，以 0.5mL·min⁻¹ 流速交换，DMA 被吸附,As(III)、As(V)、MMA 穿过。用锥形瓶接收穿过液。732#树脂用 0.02 mol/L 醋酸铵解吸,解吸液测 DMA。

3) 732#树脂穿过液，调 pH 至 3.5-7.0，移入 717#阴离子交换柱。以 0.5mL·min⁻¹ 流速交换，吸附后的溶液用于测 As(III)。717#阴离子交换柱用 0.3 mol·L⁻¹ 硝酸洗脱，解吸液测 As(V)和 MMA。

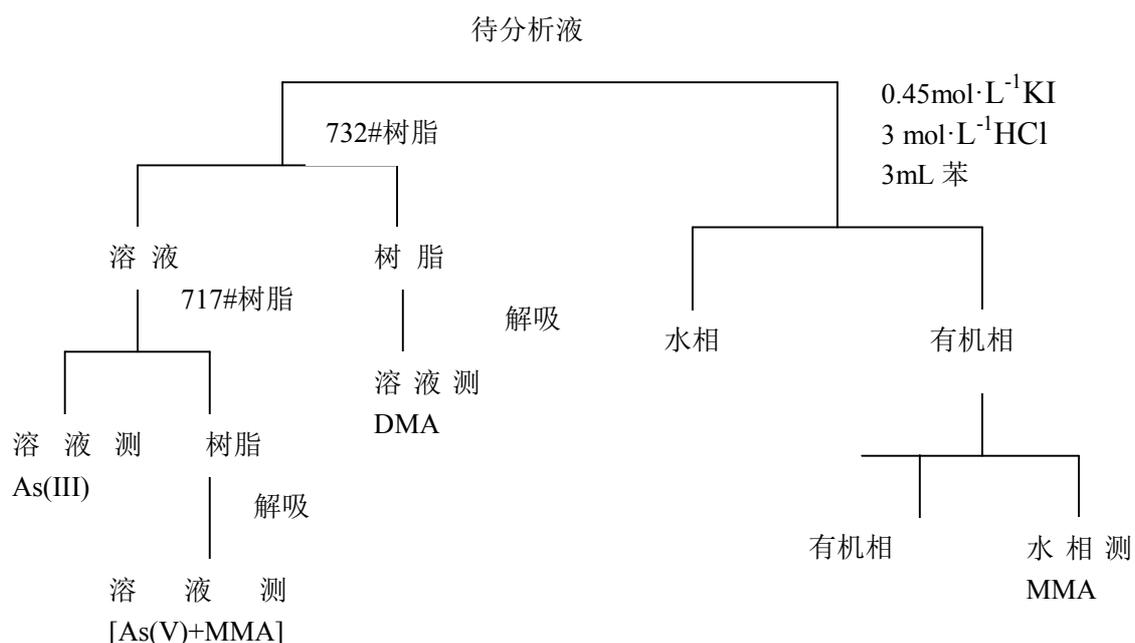


图 2 砷价态分离流程图

土壤中重金属形态分析：所有的底泥样品采用自然风干后，过 100 目的筛，采用 HCl-HNO₃-HClO₄ 混合酸进行消解，采用原子吸收分光光度计（TAS990）进行测定 Pb、Zn、Cd、Cu、Ni、Mn 总量；以上所有样品采用连续提取法分析样品的地球化学形态，提取过程参照文献资料（Tiesser et al., 1979; Sims et al., 1991; 林文杰等, 2009），所得到的样品采用原子吸收分光光度计（TAS990）进行测定 Pb、Zn、Cd、Cu、Ni、Mn。

表1 土壤与废渣连续提取程序

步骤	提取程序
第1步	可交换态:取2.0000g样品采用 8 mL 1 mol/L $Mg(NO_3)_2$ (pH = 7) 在 25℃振荡1h, 离心, 过滤, 滤液待测;
第2步	碳酸盐态:上一步提取后的残渣采用8 mL 1mol/L NaAC (pH=5), 在25℃下振荡5h, 离心, 过滤, 滤液待测;
第3步	还原态:上一步的残渣加入20mL 0.04mol/L $NH_2OH-HCl$ (溶剂为25%的HAc), 在96℃ 的水浴锅中煮6h, 间歇振荡, 离心, 过滤, 滤液待测;
第4步	氧化态:上部残渣加入3mL的0.02mol/L HNO_3 和5mL的30% H_2O_2 (预先用浓 HNO_3 将pH值调节为2, 在85℃水浴锅中煮3h, 并且不断振荡, 然后再加入3mL的30% H_2O_2 (预先用浓硝酸将pH值调节为2), 间歇振荡。冷却后, 加入5mL的3.2 mol/L醋酸胺溶液 (溶剂为20%的 HNO_3), 稀释到20mL, 连续搅拌30min, 离心, 过滤, 滤液待测;
第5步	残渣态:上一步的残渣转移至四氟乙烯皿内, 蒸干, 用 HNO_3-HClO_4-HCl 消解, 离心, 过滤, 滤液待测;

ETDA 提取态: 称取 2.000 g 过 2 mm 筛土壤于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL ETDA 溶液, 所用 EDTA 剂量分别为 0.05、0.10、0.200 mol/k 置于震荡器上震荡 24 h, 以 5 000 r/min 转速离心 10 min, 分离提取液, 滤液用原子吸收光谱仪测定。

DTPA 提取态: 土壤中 DTPA 态重金属的浸提和测定采用 Lind-say 和 Norvell 描述的方法 (Landsay et al., 1969)。在 2g 土壤样品 (干重) 中加入 15ml 已调至土壤平均 pH 范围 (pH=4.1) 的 $0.005mol \cdot L^{-1}$ DTPA 溶液($0.005mol \cdot L^{-1}$ DTPA+ $0.01mol \cdot L^{-1}$ $CaCl_2$ + $0.1mol \cdot L^{-1}$ TEA), 震荡 1h。悬液在 5700g 力下离心 30min, Whatman42 滤纸过滤。滤液中的 Cd、Cu、Pb、Zn 立即用火焰原子吸收光谱测定。

2.3.3 果园重金属分析

水果将可食用部分切成小片，在烘箱中烘干，再磨成粉末状。水果样品采用混合酸（ HNO_3 ： $\text{HClO}_4=4:1$ ）进行消解。土壤样品采用 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解。各样品中的 Cd、Pb、Zn、Cu、Ni、Mn 的含量采用原子吸收分光光度计（TAS990）进行测定。样品中的 As 采用原子荧光光度计（AFS-2202E）测定。

2.3.4 土壤中酶活性分析

土壤过氧化氢酶测定采用 $0.1 \text{ mol L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 滴定法，活性以 $\text{mL}(\text{KMnO}_4) \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 表示；脲酶活性采用碱皿扩散法，活性以 $\text{mg}(\text{NH}_3\text{-N}) \text{ g}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 表示；蔗糖酶采用 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定，活性采用 $\text{mL}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \text{ g}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 表示，磷酸酶活性以 37°C 下培养 3 小时后 1kg 土壤释放的对硝基酚的质量（mg）数表示。

2.3.5 水样及底泥分析

水样采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 进行消解，每个样品测定 2 个平行样。各样品中的 Cd、Pb、Zn、Cu、Ni、Mn 的含量采用原子吸收分光光度计（TAS990）进行测定。样品中的 As 采用原子荧光光度计（AFS-2202E）测定。

底泥样品在阴凉、通风处自然风干，除去动植物残体、杂草、石块等明显异物。将检出杂物后的风干底泥样品过 100 目筛，供试验测试用。底泥样品采用酸度计法测定 pH 值，采用电导率仪测定电导率（EC）。采用 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解。各样品中的 Cd、Pb、Zn、Cu、Ni、Mn 的含

量采用原子吸收分光光度计（TAS990）进行测定。样品中的 As 采用原子荧光光度计（AFS-2202E）测定。

2.4 数据统计

数据采用 SPSS 17.0 软件进行统计分析，采用 LSD 进行多重比较 ($P < 0.05$)，并进行相关性分析。

3. 结果与讨论

3.1 矿区土壤理化特性

土壤基本的理化特性如表 2 所示, 采矿区背景土壤 pH 值为 5.81, 采矿废弃地及选矿废弃地的 pH 值分别为 3.02 和 3.09, 显著低于背景土壤, 呈现明显酸化特征, 主要因为该矿山为硫化物矿山, 废渣暴露地表后, 矿渣中黄铁矿 (FeS_2) 氧化产生硫酸等(Yang et al., 2010; Liu et al., 2010)。受矿山酸性废水影响, 矿区下游的农田土壤 pH 明显下降, A1 区位于矿区以下 50m 范围, 酸化明显。废弃地土壤总酸度和交换性酸显著高于背景土壤, 矿区农田土壤总酸度和交换性酸均高于背景土壤, 但只有 A1 区与背景土壤总酸度和交换性酸度达到显著差异。各土壤阳离子交换量为 19.0-23.3 cmol kg^{-1} 之间, 但不同土壤间无显著性差异, 表明了各土壤对重金属具有较强的吸附能力(Vega et al., 2004)。采矿及选矿废弃地土壤电导率显著高于背景土壤, 与背景土壤相比, 矿区污染农田土壤电导率也显著增加。

表 2 矿区土壤理化特性

土壤	pH	CEC (cmol kg^{-1})	EC (mS cm^{-1})	总酸度 (cmol kg^{-1})	交换性酸 (cmol kg^{-1})
采矿废弃地土壤(n=12)	3.02±0.20c ^A	21.0±3.81a	1.84±0.47b	9.63±2.10b	3.94±1.90a
选矿废弃地土壤(n=8)	3.09±0.18c	23.3±6.24a	2.47±0.43a	12.2±2.73a	4.00±1.42a
农田土壤 A1 (n=6)	4.03±0.38b	21.2±1.34a	1.12±0.31c	6.67±0.94c	2.52±0.57b
农田土壤 A2 (n=8)	5.43±0.45a	19.6±1.32a	0.35±0.26d	3.09±0.64d	1.40±0.36c
农田土壤 A3 (n=7)	5.53±0.26a	21.4±1.47a	0.25±0.21d	2.39±0.25d	1.15±0.35c
背景土壤 (n=6)	5.81±0.30a	19.0±1.72a	0.11±0.02e	2.19±0.19d	0.71±0.29c

A 同一列中不同字母表示差异显著 ($p < 0.05$)

不同位置土壤的有机质和 N、P、K 元素总量及速效态含量见表 3。总体而言，该区域土壤有机质含量较低，选矿废弃地土壤有机质显著低于背景土壤，其他土壤有机质含量与背景土壤无显著性差异。选矿废弃地有机质含量低，全 N 及碱解 N 含量与有机质含量特征基本一致，主要原因是土壤氮多数来自有机质的分解，因而与有机质存在着显著正相关性（[聂斌斌等, 2011](#)）。各土壤中总 P 和总 K 含量基本一致，但是，采矿废弃地、选矿废弃地及农田土壤 A1 的速效 P 和速效 K 均显著低于背景土壤（表 3）。在酸性条件下，土壤中的磷酸易吸收 Fe、Al 胶粒形成 Fe、Al 磷酸盐，从而降低了土壤磷的有效性（[赵静等, 2009](#)）。在酸性条件下，速效钾含量下降，与前人的研究结果相似（[熊柳梅等, 2006](#)；[谢志南, 1997](#)），可能是因为酸性导致钾离子可溶性加大，流失量加大所导致。

表 3 矿区土壤营养元素含量特征

土 壤	有机质 (g kg ⁻¹)	全 N (mg kg ⁻¹)	碱解 N (mg kg ⁻¹)	总 P (mg kg ⁻¹)	速效 P (mg kg ⁻¹)	总 K (g kg ⁻¹)	速效 K (g kg ⁻¹)
采矿废弃地土壤 (n=12)	8.2±1.2a ^A	284±61a	3.20±1.67a	1002±284a	14.1±5.78b	36.2±7.53a	0.30±0.10c
选矿废弃地土壤 (n=8)	3.2±1.4b	150±44b	0.95±0.18b	937±133a	13.14±1.26b	36.5±9.56a	0.23±0.07c
农田土壤 A1 (n=6)	9.6±3.4a	312±112b	4.03±0.78a	715±124a	13.2±4.35b	35.7±5.58a	0.69±0.21b
农田土壤 A2 (n=8)	10.8±4.8a	298±98b	3.78±2.14a	689±186a	33.9±6.84a	38.5±5.89a	0.92±0.38a
农田土壤 A3 (n=7)	11.4±5.3a	272±136b	3.26±1.71a	731±153a	31.7±8.54a	36.6±6.02a	0.97±0.41a
背景土壤 (n=6)	11.7±2.3a	318±88b	3.96±1.94a	807±140a	35.9±7.41a	36.4±6.06a	0.87±0.20a

A 同一列中不同字母表示差异显著 ($p < 0.05$)

3.2 矿区土壤重金属水平分布及地球化学形态

3.2.1 矿区土壤重金属总量分布

不同位置土壤重金属含量特征如表 4 所示。除了 Ni 外，采矿废弃地土壤各重金属显著高于背景土壤，Zn、Cu、Mn、Pb、Cd 和 As 平均值分别超过了背景土壤的 1.03、1.06、3.07、2.16、24.2、169 倍，其中以 Cd 和 As 污染最为严重；选矿废弃地土壤重金属含量与采矿废弃地基本一致。由于长期受尾矿酸性废水影响，矿区下游农田土壤重金属均高于背景土壤。除了 Ni 外，A1 区土壤重金属显著高于背景土壤。A2 和 A3 区土壤

中 Cd 和 As 含量显著高于背景土壤，其他重金属与背景土壤无显著性差异。研究结果表明，离矿区距离越近，矿区重金属污染越严重。总的来看，废弃地 Cd 和 As 污染最为严重，它们向下游土壤迁移距离也较远。

表 4 矿区土壤重金属含量特征

土壤	重金属含量 (mg kg^{-1})						
	Zn	Cu	Mn	Ni	Pb	Cd	As
采矿废弃地土壤 (n=22)	236±41a ^A	214±42a	1070±594a	54.3±24.7a	294±137a	8.56±3.25a	4904±1474a
选矿废弃地土壤 (n=18)	207±75a	207±36a	682±240b	49.6±21.1a	335±72a	11.0±3.25a	4590±2432a
农田土壤 A1 (n=16)	174±32ab	156±45a	528±125b	53.4±12.1a	211±36b	5.94±1.99b	1141±514b
农田土壤 A2 (n=18)	149±19b	78±23b	328±125c	51.2±13.1a	118±39c	3.94±1.99c	151±34c
农田土壤 A3 (n=17)	144±21b	68±25b	328±125c	48.4±18.0a	101±47c	1.94±0.29d	87.6±29.4d
背景土壤 (n=16)	116±11b	60±8.9b	263±39c	38.1±6.32a	93±7.8c	0.34±0.08e	28.8±5.81e

A 同一列中不同字母表示差异显著 ($p < 0.05$)

3.2.2 矿区土壤砷地球化学形态

从表 5 可以看出，不同样品中 As 含量变化较大，其他样品的总砷含量为 295.7-16483.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，总体含量特征为采矿废弃地和冶炼废弃地 As 含量高，相对而言，农田土壤中 As 含量较低，但是仍远远大于环境质量标准。Dudka and Miller (1999) 进行健康分析后发现，当土壤中的砷含量高于 40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，可能会对与土壤接触的生物体有健康威胁。当

土壤中的砷含量高于 $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，对孕妇及胎儿将存在严重的健康风险 (Dessesio et al., 1998)。Liu(2010)等对莲花山钨矿区进行调查，结果表明约有 25% 的土壤砷含量超过 $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。如此，矿渣和大矿的污染将更加严重。表中数据表明，莲花山钨矿区矿业活动对周边环境造成了严重的土壤污染，含量从矿渣再到土壤逐渐减少，符合污染物迁移的一般规律。

土壤中砷的危害不仅与其含量有关，而且与其在土壤中的有效性和结合形态(分级)有关(青长乐等, 1992)。一般而言，水溶态 As、交换态 As 等松散结合的 As 有效性较高, 易被生物吸收, 因而危害性较大; Fe-As、包蔽态 As 不易被生物吸收和进入水体，其危害性相对较低 (张国祥等, 1992); Fe-As、Al-As 与土壤结合紧密 (傅平等, 1999) [38], 对生物的毒性小于 Ca-As (常思敏等, 2005)。

表 5 数据表明，样品砷各种形态含量差异较大。水溶态砷和松散结合态砷较低，含其他结合态砷超标严重，其中难溶态砷的含量较大。该地区的砷总量很大，但大部分为性质较为稳定、毒性较小的稳定结合态砷，危害较大的水溶性砷和松散结合态砷不及 1%。砷与 Fe, Al, Ca 的结合态含量顺序为 Fe-As>Al-As>Ca-As，符合华南地区土壤中含无定型态铁、铝氧化物多，对砷的吸附能力强，对砷的形态分布影响大的特点(刘玲, 2007)。Fe-As、Al-As 与土壤结合紧密，对生物的毒性小于 Ca-As (常思敏等, 2005)。目前的危害虽然不是很大，但是存在非常大的环境风险，一旦土壤酸化或者偷洗矿活动猖獗，必定使稳定砷转化为不稳定砷，为该地区带来灾难。

表 5 样品中 As 结合态含量

样品编号	水溶态 (mg·kg ⁻¹)	松散结合态 (mg·kg ⁻¹)	铝型砷 (mg·kg ⁻¹)	铁型砷 (mg·kg ⁻¹)	钙型砷 (mg·kg ⁻¹)	闭蓄砷 (mg·kg ⁻¹)	总和 (mg·kg ⁻¹)	总砷 (mg·kg ⁻¹)	
采矿	QR1	4.2	3.4	804	1163.9	477.3	598.8	3052.1	3056
废渣	QR2	18.4	6.3	965.2	2553.7	718.6	614.4	4846.2	4669
	QR3	1.7	2.6	261.2	2702.1	622.1	719.9	4279.3	4114
	QR4	8.3	7.7	238.1	2438.1	429.8	619.7	3711.4	3684
	QR5	3.2	28.9	630.6	8502.3	5877.6	1471.1	16483.4	16866
	QR6	13.4	14.5	1222.0	8514.2	741.1	438.8	10914.0	10750
	QR7	1.0	9.6	491.5	1915.1	650.6	962.2	4527.6	4409
	QR8	2.4	4.4	352.4	896.4	432.5	435.2	2123.3	2293
	矿区	QS1	0.7	2.1	101.4	135.0	106.2	244.9	560.1
农田	QS2	1.2	2.3	86.5	98.7	85.7	123.5	397.9	412
	QS3	1.3	2.1	102.3	245.6	253.5	342.2	757.6	858
	AS1	2.2	5.0	1196.2	172.7	142.0	182.6	1670.6	1612
冶炼 废渣	AS2	9.5	4.6	127.9	106.5	172.2	157.1	547.7	551
	AS3	3.4	2.3	34.5	86.5	56.7	112.3	295.7	311
	YS1	5.6	6.0	921.1	2477.3	587.5	560.3	4527.6	4408
	YS2	20.0	139.9	1264.2	4439.6	2049.6	6480.7	14363.6	11418
	YS3	29.0	132.1	4131.9	8609.8	2598.0	4377.2	9847.7	9377
	YS4	2.2	3.7	114.6	3434.4	845.6	552.1	4922.5	5065
	YS5	0.9	1.5	133.7	1302.0	750.3	670.2	2828.5	2774

表 6 土壤环境质量(GB 15618-1995)标准值(mg/kg)

级别	一级	二级	三级		
土壤 pH 值	自然背景	<6.5	6.5-7.5	>7.5	>6.5
项目					
砷 水田 ≤	15	30	25	20	30
旱地 ≤	15	40	30	25	40

砷的毒性因价态的不同而不同。无机砷的毒性大于有机砷。As(III)容易被植物所吸收，对作物毒性最大，毒性高出 As(V)60 倍，是甲基砷（如 MMA 和 DMA）的 70 倍。从表 7 的数据可以看出，测试的样品中砷主要是以无机态存在，As(III)和 As(V)占总砷的 57.3%-72%，以 As(V)居多，最大的含量为 57054.9 mg·kg⁻¹，是国家 II 级标准的 1426 倍左右；有机态砷（MMA，DMA）含量较少。测试的土样中砷都表现出相似的规律性。虽然 As(III)普遍不多，占总砷的 15.1-30.6%，但是毒性远远大于 As(V)。其中 YS2、YS3 的含量最大，As(III)分别为 19831.0-15674.7 mg·kg⁻¹，存在极大的环境风险，该矿区的污染一旦大量外排，后果无法设想。仅 As(III)而言，AS1、AS2、QS1、QS2 含量也很大，必然对当地的农作物和水体造成很大的直接危害，通过食物链的累积放大效应，对当地的居民健康造成严重的威胁。

表 7 样品中 As 价态含量

样品号	As(III) (mg·kg ⁻¹)	As(V)+ MA (mg·kg ⁻¹)	MMA (mg·kg ⁻¹)	DMA (mg·kg ⁻¹)	提取率 (%)	
采矿废	QSR1	934.9 (30.6) ^A	1563.7 (51.2)	423.0 (13.9)	249.3 (8.2)	90.0 ^c
弃地	QSR2	1147.7 (24.6)	2755.5 (59.0)	915.6 (18.9)	340.0 (7.3)	90.9
	QSR3	804.9 (19.6)	2584.6 (62.8)	781.0 (18.2)	230.9 (5.6)	88.0
	QSR4	845.2 (22.9)	2285.6 (62.0)	695.1 (18.7)	196.4 (5.3)	90.2
	QSR5	3657.9 (22.2)	8944.6 (54.3)	2040.9 (12.4)	747.2 (4.5)	81.0
	QSR6	2967.9 (27.6)	5651.1 (52.6)	1774.4 (16.3)	562.5 (5.2)	85.4
	QSR7	864.2 (22.1)	2254.3 (57.6)	600.6 (15.0)	511.3 (13.1)	92.8
矿区农	QS1	1027.0 (20.3)	2901.9 (57.3)	1083.7 (22.0)	133.6 (2.6)	80.2
田	QS2	539.4 (19.4)	1662.9 (59.9)	459.0 (16.2)	118.6 (4.3)	83.6
	AS1	244.1 (15.1)	941.0 (58.4)	132.8 (8.0)	194.1 (12.0)	85.5
	AS2	94.4 (17.1)	297.2 (53.9)	48.5 (8.9)	65.7 (11.9)	82.9
冶炼废	YS1	1475.8 (33.5)	1957.2 (44.4)	500.5 (11.1)	418.1 (9.5)	87.4
弃地	YS2	19831.0 (21.7)	57054.9 (62.4)	9884.8 (10.8)	2036.8 (2.2)	86.3
	YS3	15674.7 (17.9)	56038.2 (64.1)	9413.1 (10.5)	2077.6 (2.4)	84.4
	YS4	139.1 (24.8)	251.3 (44.8)	50.8 (9.1)	77.6 (13.8)	83.4

A 表示百分含量，单位为%

3.2.3 矿区重金属地球化学形态特征

废渣重金属元素各形态含量及分布(图 3)表明, Cd、Cu、Zn、Pb 的平均含量分别是 13.8、193、51.815、189.62 mg·kg⁻¹, 依次分别是国家土壤环见表境质量标准 (GB15618-1995) 二级土壤最大限值的 45.9、3.88、0.26、0.76 倍。

废渣样品中 Cd 都主要分布在可交换态和碳酸盐结合态, 这两种形态均占到总量的 60%以上, 该形态迁移性强, 可以直接被生物利用, 就是在元素形态研究中通常所说的有效态, 因此可以对食物链产生巨大的影响。土壤环境因素(如 pH、氧化还原电位及共存离子等)对 Cd 的形态分布、迁移转化和生物毒性均有很大影响(智颖飙等, 2007), 而 Cd 又是骨痛病

的致病因素,因此必须对 Cd 给予特别注意,严格控制它在土壤中的含量。废渣样品中 Cu 主要以有机结合态和残渣态形式存在,占总量百分比的 70%左右。废渣样品中 Zn 以可交换态含量最高,其次是有机氧化态和残渣态,因而废渣中 Zn 具有一定的可利用性。废渣样品中 Pb 主要以残渣态形式存在,占总量百分比为 70%以上,相对其可利用性较低。总体而言,废渣中重金属的生物可利用性特征为 $Cd > Zn > Cu > Pb$ 。

农田土壤中重金属元素各形态含量及分布(图 4)表明,采矿场周边的农田土壤 Cd、Cu、Pb、Zn 的平均含量分别是 2.82~5.59、37.9~97.1、103.5~168.8、52.5~139.6,这四种重金属均大于该地区背景土壤(BS)重金属含量,其含量显著低于采矿区废渣样品,表明了农田土壤受酸性废水渗滤及灌溉影响,导致矿区下游的农田土壤重金属污染。其中 Cd 和 Cu 均超过了国家土壤环境质量标准二级土壤最大限值,Zn 和 Pb 含量未超过土壤环境质量标准。

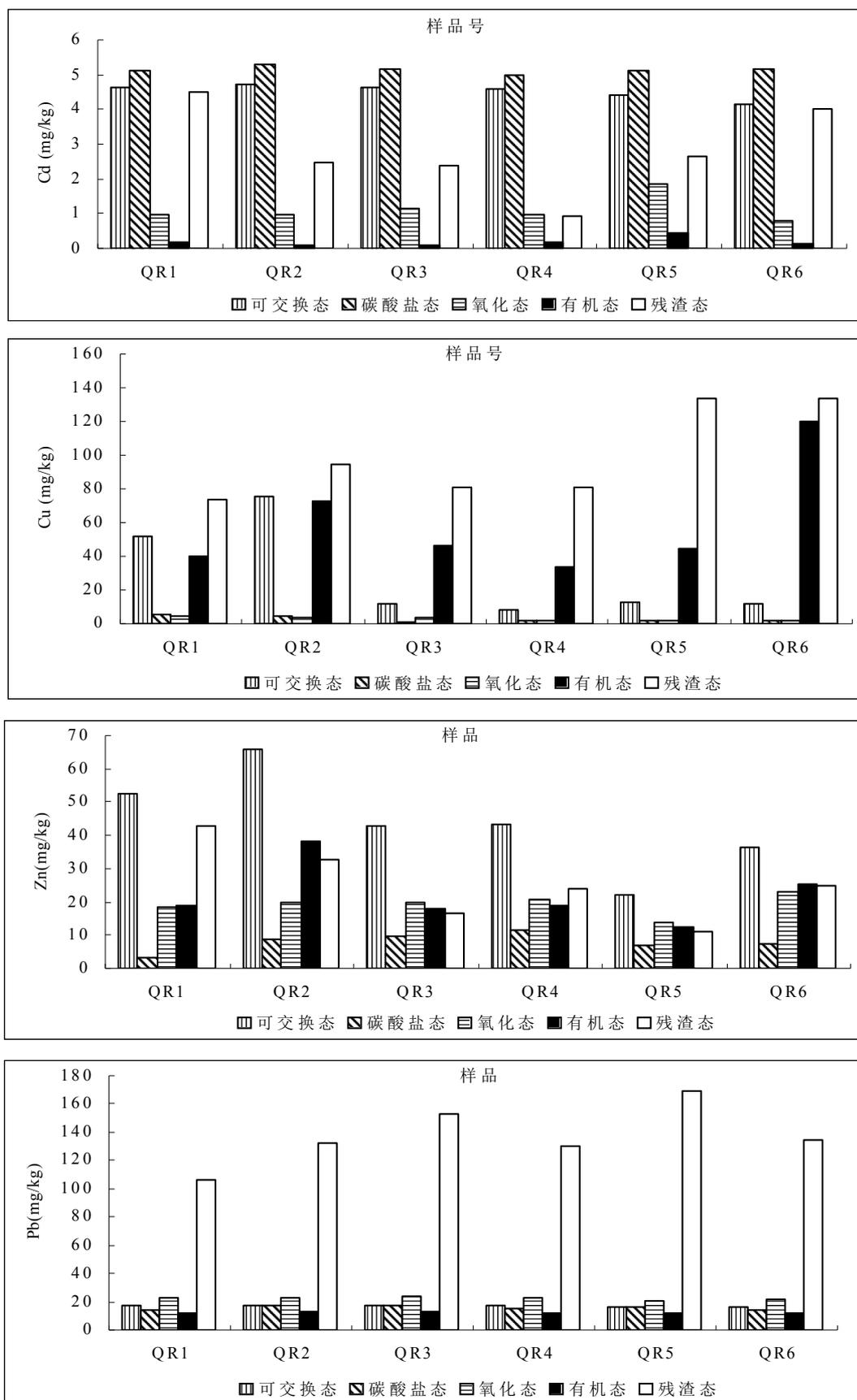


图 3 废渣重金属各形态分布特征

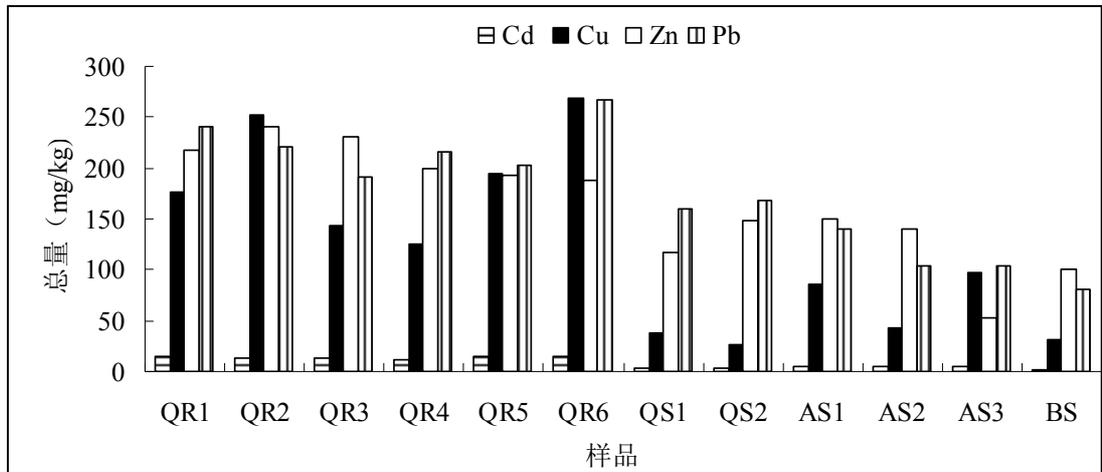


图4 农田土壤重金属总量分布特征

农田土壤重金属形态分布特征如图5所示。各农田土壤中的重金属含量差异不大，其形态分布特征基本一致，土壤中的Cd主要以碳酸盐态(48.7%)存在，可交换态(36.6%)次之，氧化态、有机态和残渣态的含量比例比较低，仅分别为9.8%、3.78%、1.13%。Cu主要存在有机态中(39.49%)，残渣态(26.85%)次之，碳酸盐态(3.01%)比例最小。Pb以残渣态为主，其次为可交换态，碳酸盐态、氧化态和有机态的比例较小。Zn则主要以残渣态和可交换态形式存在，其次为氧化态有机态和碳酸盐态。不同采样点的农田土壤样品的各种重金属的含量分布规律一致。相对而言，从重金属各中不同形态分布比例来比较，农田土壤的重金属生物可利用性仍然为Cd>Zn>Cu>Pb，与废渣中重金属形态分布特征基本一致，不同的是废渣中重金属有效态比例略低于农田土壤，但是其绝对量大于污染农田土壤。

不同形态的重金属被释放的难易程度不同，生物可利用性也不同，有效性大小也不一样。研究表明可交换态、碳酸盐结合态、氧化锰结合态稳

定性差，容易被植物吸收利用。是其有效或较为有效的形态，而有机结合态和残渣态稳定性强，不易释放到环境中。可交换态是指交换吸附在土壤粘土矿物及其它成分上的那一部分离子它在总量中所占比例不大，但普遍认为可交换态比较容易为植物吸收利用，对作物危害最大。在植物营养上具有重要意义，同时也是重金属植物产生污染的主要形态。碳酸盐结合态是指金属离子与碳酸盐沉淀结合的那一部分重金属离子。该形态对土壤环境条件特别是pH最敏感。随着土壤pH值的降低，离子态重金属可大幅度重新释放而被作物所吸收。因此，这部分金属在不同pH条件下能够发生移动，也可能造成环境的二次污染。铁锰氧化物结合态在重金属与Fe、Mn氧化物(Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO_2 等)联系在一起的被包裹或本身就成为氢氧化物沉淀的部分，这部分金属属于较强的离子键结合的化学形态，所以不易释放。有机物及硫化物结合态是指重金属离子为中心离子，以有机质活性基团为配位体发生螯合作用而形成螯合态盐类或是硫离子与重金属生成难溶于水的物质，该形态重金属较为稳定，一般不易被生物所吸收利用。残渣态是重金属最主要的结合形式，以结晶矿物形式存在，其主要为硅酸盐矿物，结合在该部分中的重金属在环境中可以认为是惰性的。它们存在于原声和次生矿物晶格中，用一般的提取方法不能提取出来，它的活性最小，只能通过漫长的分化过程释放，而分化过程是以地质年代计算的，相对于生物周期来说残渣态基本上不被生物利用，因而有效性也最小。

综上所述，不同形态的重金属被释放的难易程度不同，生物可利用性也不同。可交换态的重金属在中性条件下最为活跃，最易被释放也最容易发生反应转化为其他形态，最易为生物所利用。碳酸盐结合态重金属在不

同pH条件下能够发生移动,可能造成对环境的二次污染。铁锰氧化物态可在还原条件下释放。有机物结合态释放过程缓慢,而残渣态的重金属与沉淀物结合最牢固,用一般的提取方法不能提取出来,它的活性最小,只能通过漫长的分化过程释放,因而有效性也最小。

金属形态常被广泛应用于评价微量元素的迁移性和生物有效性 (Abd et al., 20005; Adamo et al., 2005)。Harrison等曾提出金属的移动性和生物有效性随着连续提取的顺序依次降低(Harrison et al., 1981)。本研究除了残渣态以外,其他形态都体现了一定的生物有效性,整体可以碳酸盐态的生物有效性来评价金属的生物有效性,且含量的百分比是 $Cd > Zn > Cu > Pb$ (图5),表明其生物迁移性为 $Cd > Zn > Cu > Pb$ 。另外,对于同种元素,各种样品中的可交换态的百分比含量整体呈现增长,这表明金属的生物有效性和土壤的pH有关,随着碱度的加强重金属的生物有效性和迁移性降低。该地区的背景土壤为酸性,矿区长期产生酸性废水,渗入下游的农田土壤,因而导致了重金属Pb、Cu、Zn、Cd生物有效性比较大。重金属长期存在环境中,使得当地的环境风险很大,如果酸性条件加强,其重金属危害性会更加严重。

EDTA溶液对土壤重金属Cd、Cu、Zn、Pb具有一定萃取能力。这是由于EDTA本身就是一种螯合剂,它可以将部分土壤颗粒紧密吸附或被其它螯合剂螯合的重金属元素萃取出来。经过EDTA溶液提取后,其含量见图6。总的来说,重金属元素在EDTA溶液为 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的萃取效果比较好,这主要是由于EDTA对土壤重金属的萃取效率取决于许多因素,如重金属的浓度及其迁移性、pH值、氧化还原电位、有机质等土壤理化性质,以

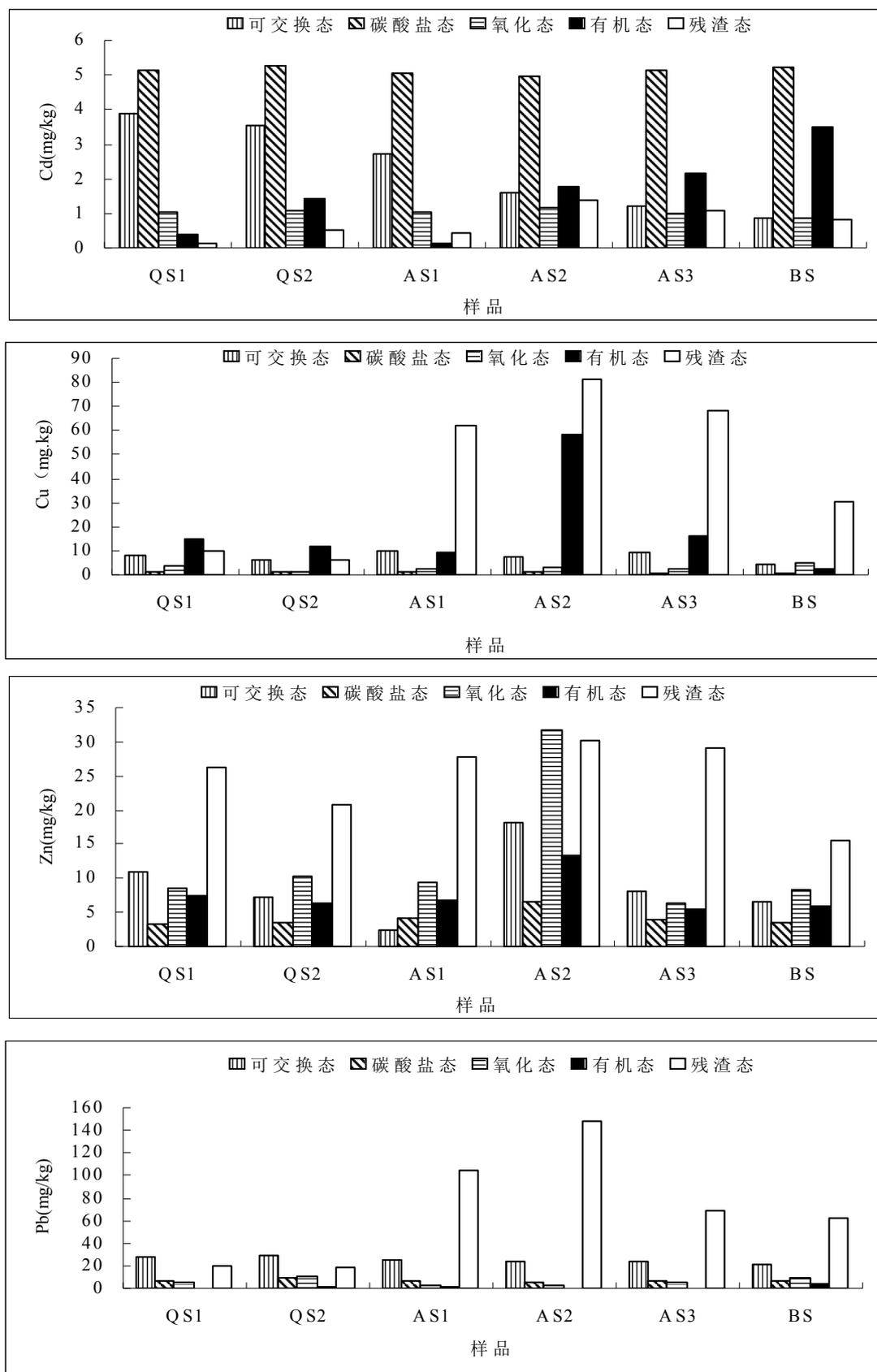


图 5 农田土壤中重金属各形态的含量

及矿山成矿因素、矿业开发和矿山污染等人为因素的影响。

重金属全量作为评估土壤污染的重要指标，广泛用于各国的土壤环境标准。但大量研究表明，重金属的生物有效性和毒性与其形态密切相关。多种因素，例如土壤条件、农业耕作等，显著影响重金属在土壤中的溶解性和流动性，从而改变其形态及有效态含量。因此，重金属全量并不能完全准确地反映重金属的毒性、危害程度及其被生物吸收累积的能力。DTPA 能浸提出土壤中水溶性、交换态、吸附态、有机固定态和部分氧化态的重金属，这部分相对于其全量被认为是高度生物有效的形态。由图 7 中可以得知，DTPA 对 Zn 提取效果最好，其次是 Cu，然后是 Cd 和 Pb；另外，也可得出样品中 Zn 和 Cu 相对于 Cd 和 Pb 要高一些。

重金属全量作为评估土壤污染的重要指标，广泛用于各国的土壤环境标准。但大量研究表明，重金属的生物有效性和毒性与其形态密切相关。多种因素，例如土壤条件、农业耕作等，显著影响重金属在土壤中的溶解性和流动性，从而改变其形态及有效态含量。因此，重金属全量并不能完全准确地反映重金属的毒性、危害程度及其被生物吸收累积的能力。能浸提出土壤中水溶性、交换态、吸附态、有机固定态和部分氧化态的重金属，这部分相对于其全量被认为是高度生物有效的形态。

EDTA—植物提取修复技术修复重金属污染土壤的机理主要是通过施用螯合剂 EDTA。可以对一些难移动的重金属如 Pb、Cu 和 Cd 进行螯合作用或配位反应,使其形成可移动的化合物,进而随水淋失或被修复植物吸收利用,达到降低土壤中重金属含量的目的。但对不同重金属离子的移动作用以及土壤中离子间相互作用的影响有待进一步的研究。施用螯

合剂 EDTA 能使重金属形成可移动的化合物,

而有机酸配位体 DTPA 和 EDTA 一样具有强螯合作用和重复利用性的螯合剂, 在重金属有效态提取和修复重金属污染土壤的淋洗剂方面有较好的应用 (可欣等, 2004; 李非里等, 2005), DTPA 能浸提出土壤中水溶性、交换态、吸附态、有机固定态和部分氧化态的重金属, 这部分相对于其全量被认为是高度生物有效的形态。

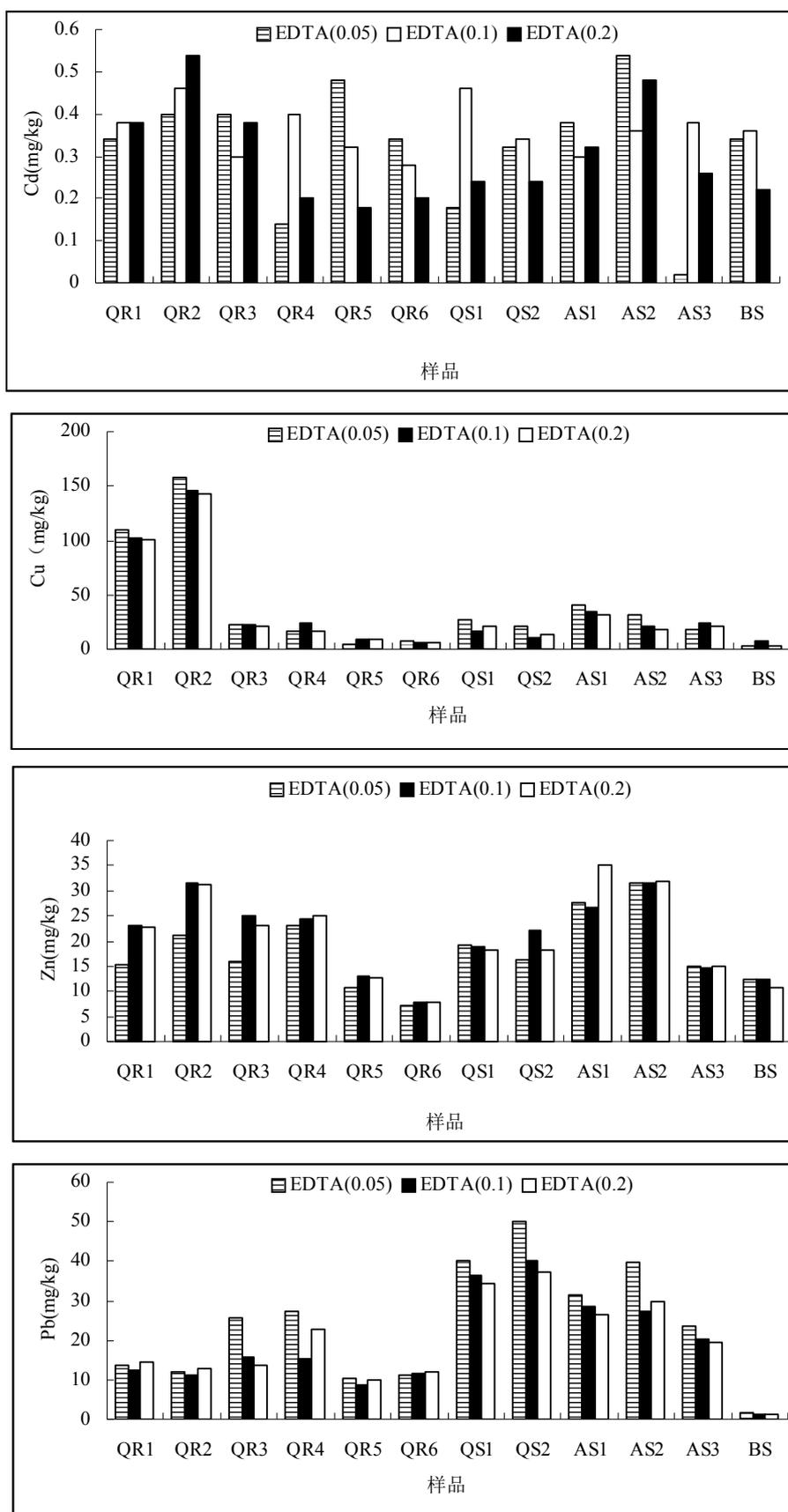


图 6 不同浓度的 EDTA 提取态含量

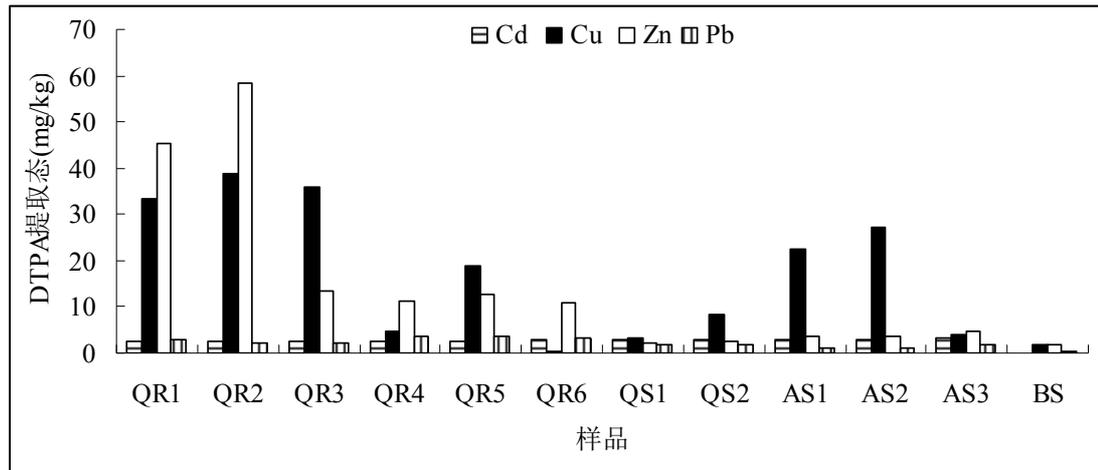


图 7 用 DTPA 对重金属元素总量的萃取效果

3.3 矿区重金属垂直分布与地球化学形态

3.3.1 采矿区重金属垂直分布与地球化学形态

矿区 3 个 18 采样点个剖面样品的总砷含量全部超过国家土壤环境二级标准 (图 8), 超过限值 286%~28486%, 算数平均值 (AM) 为 6715%, 几何平均值 (GM) 为 3580%, 严重超过国家二级标准。

剖面砷元素在土壤中的迁移扩散能力较低, 这不仅与砷元素的结合形态分布有关, 而且也会受土壤中 pH 值、氧化还原电位、铁锰含量以及土壤侵蚀作用和当地地形地貌等多重因素影响(Jaime et al., 2006; 陈俊坚)。P1 的土壤样本中的砷元素总量低于 P2 与 P3 的含量。P2 位于采矿中心地带, 开采时间较长, 采样点的平均总砷含量最高的, 比 P3 钨矿废渣中砷含量还要高出 106.03%。

总的来说, 3 个采矿区剖面的不同土壤深度的砷含量变化趋势大致为: 最表层砷含量较多, 在长期向下淋溶的过程中因各层土壤结构与组

成的不同而浓度有波动。另一个较明显的特征是这 3 个剖面中在深度为 100cm~120cm 范围时砷浓度均显著上升，且含量较高。这有可能是因为该层的土壤铁、铝、钙含量较高，使得砷元素在此层大量在土壤颗粒表面被固定下来。在土壤深度到达 150cm 以上时，总砷含量迅速降低。在全部取样深度超过 150cm 的土壤剖面 P1 在最底部都经历了总砷含量的骤降：P1 取样点 120cm 总砷浓度为 3482 mg/kg，150cm 深时迅速降至 861mg/kg。

Shepards (1992) 将土壤砷质量分数 40 mg/kg 作为影响谷物生长的平均毒害阈值。Dudka and Miller (1999) 进行健康分析后发现，当土壤中的砷含量高于 $40\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时，可能会对与土壤接触的生物体有健康威胁。当土壤中的砷含量高于 $100\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时，对孕妇及胎儿将存在严重的健康风险 (Desseeso et al., 1998)。表中数据表明，经过长期的淋溶与扩散过程，莲花山钨矿区的砷污染横向通过地表径流已经蔓延到周边农田土壤，纵向也已经扩散到地下淋溶层至母质层，并很有可能已经影响到当地地下水水质。国际上通常将饮用水中砷含量的最大允许值设定为 $0.05\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，世界卫生组织和环境保护组织从保护人体健康出发，将这一值设定为 $0.01\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (EPA, 1998)。经过采样时对周边村落的随机走访发现，附近仍有大量居民长期饮用当地地下水，毫无疑问如果地下水资源受到砷污染，这对当地居民的身体是有着巨大伤害的。

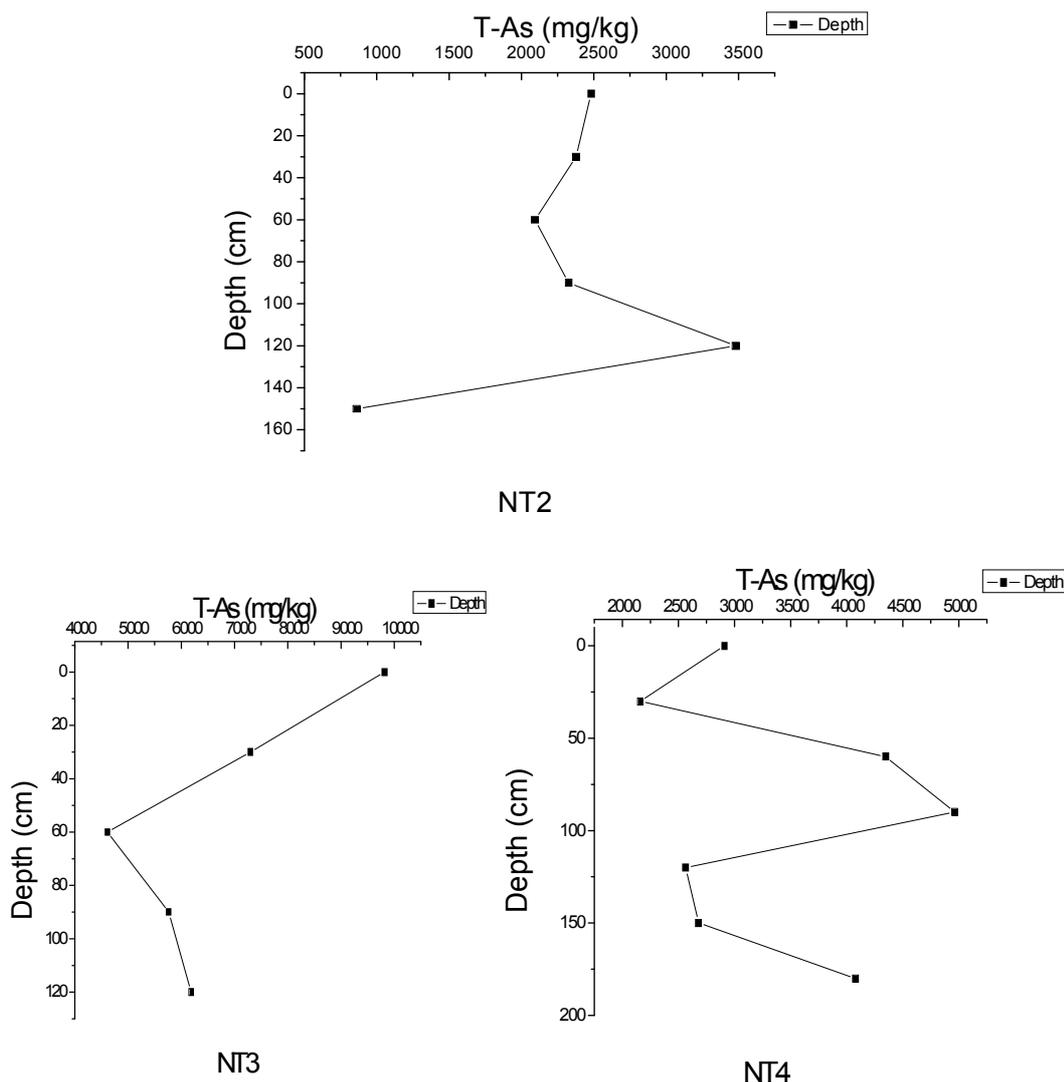


图 8 各土壤剖面总砷含量分布（依次为 P1~P3 取样点）

土壤中砷的对动植物的危害并不仅仅由总砷含量判断，土壤中砷的形态分析是利用反应性不断增强的化学试剂将土壤中的砷分为不同活性的结合态，从而便于评价它的移动性和生物有效性。一方面形态分析是生物有效性的基础，另一方面生物有效性是形态分析在相关研究领域的具体延伸(胡留杰等，2008)。

Stephen 等(2002) 采取 4 种不同类型土壤(包括电厂、木材防腐处

理厂、杀虫剂厂等) 的 5 个土样, 测定了土壤中砷的相对生物有效性。相对生物有效性是用服用土壤中砷的剂量与水溶性砷而随尿液排出砷量的比值来表示。从这 5 个土壤样品中制备土壤砷剂量, 给 5 只母猴口服, 然后采集血样、尿样和粪便。不同地点的砷生物有效性不同, 3 个土壤中砷的相对生物有效性大致在 $10.7\% \pm 4.9\% \sim 24.7\% \pm 3.2\%$ 范围内。

一般而言, 水溶态砷、交换态砷等松散结合态的砷有效性较高, 易被生物吸收, 因而危害性较大; 铁结合态砷、闭蓄砷不易被生物吸收和进入水体, 危害性相对较低; 铁结合态砷、铝结合态砷与土壤结合紧密, 对生物的毒性小于钙结合态砷 (常思敏等, 2005)。

土壤中潜在能够活化的污染物在一定时间和条件下均有可能被生物体吸收, 并被 Ruby 等 (1999) 定义为生物可给性 (bioaccessibility)。按化学操作定义分, 只有闭蓄态的砷是生物无效砷。其他形态的砷, 包括水溶态、交换态、铁锰铝氧化物结合态的砷, 在土壤理化条件变化与土壤微生物和微体动物作用下导致砷结合矿物相态或粒径改变时, 均有可能释放而成为有效砷 (孙歆等, 2006)。因此, 可以把一定条件下土壤中能够释放的砷定义为生物可给性砷。从表 8 中可以看到, 可交换态砷含量十分低, 说明土壤中砷的生物有效性很低, 松散结合态砷占总砷中比例不超过 0.219%。同样可以从表中可以看出, 土壤中的砷元素主要以铁型砷和残渣态砷的形态存在, 平均占土壤总砷的 48.5% 和 29.5%。这表明了虽然土壤中砷的有效性很低, 但是严重污染土壤的可能性依然存在, 大量稳定态砷在土壤环境改变的情况下有可能变为可交换态砷, 潜在危

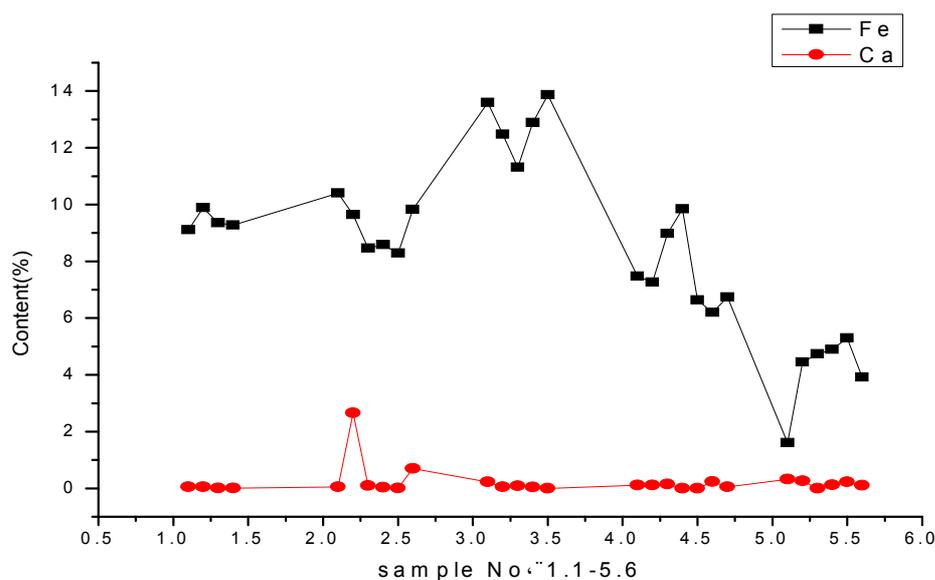


图 9 土壤中 Fe、Ca 含量

表 8 土壤剖面中各砷形态分布

样品	松散结合态砷	铝结合态砷	铁结合态砷	钙结合态砷	铁闭蓄态砷	有机结合态	残渣态砷	加和	总砷
P1-1	BL	50.1	306	36.3	3.41	0.384	314	711	861
P1-2	BL	38.2	773	186	34.5	2.45	513	1547	3482
P1-3	BL	18.4	672	194	51.5	3.38	340	1280	2325
P1-4	BL	26.7	749	169	55.3	2.11	473	1475	2094
P1-5	0.228	48.9	494	254	13.2	13.5	422	1246	2378
P1-6	1.18	115	380	379	227	1.48	924	2028	2480
P2-1	0.169	217	3380	606	35.3	2.10	644	4885	6182
P2-2	0.237	587	2648	945	43.1	3.83	665	4893	5765
P2-3	0.0196	532	2189	953	84.4	4.58	322	4085	4613
P2-4	0.744	1651	5382	2203	28.1	3.80	581	9849	7297
P2-5	0.708	2068	7746	578	243	3.50	755	11395	9816
P3-1	0.157	141	859	294	23.7	0.897	701	2019	4079
P3-2	54.4	98.7	491	149	19.4	BL	289	1082	2680
P3-3	0.192	82.0	1198	319	38.7	BL	332	1970	2565
P3-4	0.206	38.1	2133	651	82.0	BL	385	3289	4962
P3-5	9.52	205	1791	571	63.6	1.44	608	3249	4347
P3-6	0.0360	30.7	1066	326	81.0	1.09	228	1732	2159
P3-7	0.035	22.0	1214	320	205	2.30	53.0	1816	2909

注：BL 表示低于检测限

害巨大。同样，土壤中铝型砷、钙型砷、铁闭蓄态砷以及有机结合态砷的平均质量分数为：10.7%，10.4%，1.49%和 0.0608%。

为研究废渣剖面不同形态砷与土壤其他矿质元素间的相互关系，选用 SPSS 数据分析软件对研究区域表层土壤各项参数作了双侧相关性分析（李月芬等，2012）。结果表明（表 9），土壤中的铁元素与铁型砷含量具有明显相关性，并且 p 值（显著性系数）为 0.00% 为极显著相关。广东地区较多红壤，土壤中 Fe、Mn 背景值高，这也造成了该地区土壤砷形态多为稳定的铁、钙型砷而少可交换态砷的情况。

土壤环境十分复杂，实际情况中很少出现单纯的两变量之间的相互作用，变量之间的相互影响往往涉及更深层次的因素。比如向上文中简单分析铁型砷与铁元素含量的相关性并不十分可靠。偏相关分析就是在研究两个变量之间的线性关系时控制可能对其产生影响的变量。土壤 pH 值作为一项极其重要的理化性质，直接影响到土壤中各金属元素的形态与价态。所以引入各土壤样本的 pH 值作为控制因素，重新分析铁型砷与铁元素的相关性。

从表 10 中我们可以看到，将土壤 pH 值选为控制后，两个项目之间仍然有较强的相关性：相关系数达到 0.539，p 值为 0.004，说明两者之间仍然有着很强的显著相关。

表 9 土壤中铁元素与铁型砷含量的相关性

		铁含量%	Fe-As
铁含量%	Pearson 相关性	1	.674 ^A
	显著性 (双侧)		.000
	N	28	28
Fe-As	Pearson 相关性	.674 ^A	1
	显著性 (双侧)	.000	
	N	28	28

A. 在 .01 水平 (双侧) 上显著相关。

表 10 pH 值作为控制的 Fe-As 和 Fe 元素含量偏相关分析

控制变量			Fe_As	铁含量%
pH	Fe_As	相关性	1.000	.539
		显著性 (双侧)	.	.004
		df	0	25
铁含量%		相关性	.539	1.000
		显著性 (双侧)	.004	.
		df	25	0

铁元素的化学形态随着 pH 值的不同应该会发生变化：在碱性条件下，OH⁻大量存在会使 Fe 元素沉淀，在土壤中固定。将 pH 值与土壤剖面中的铁元素含量进行相关性分析有利于在实地结合土壤类型粗略判断土壤中 Fe 的含量，具有实际用途。

表 11 的结果表明，两者 Pearson 相关性系数为-0.611，显著性系数为 0.001.为显著相关。这说明随着 pH 值的上升，土壤中铁元素的含量呈下降趋势，可能是由于酸碱度影响到土壤有机质组成，从而控制铁元素与土壤有机质的结合，转变为水溶性铁化合物，或者 pH 值升高会促进土壤

中某些微生物的生长，进而将土壤中固定的铁元素变为水溶态通过淋溶作用迁移。

表 11 pH 值与土壤铁含量的相关性

		pH	铁含量%
pH	Pearson 相关性	1	-.611 ^A
	显著性 (双侧)		.001
	N	28	28
铁含量%	Pearson 相关性	-.611 ^A	1
	显著性 (双侧)	.001	
	N	28	28

A. 在 .01 水平 (双侧) 上显著相关。

根据表 12 中的结果，土壤中钙含量与钙型砷含量无显著相关性。即使在表中两者的相关性并不显著，值得注意的是同一个样品中钙含量与铁元素含量相比要小很多，钙型砷的含量也比铁型砷的含量要低，这个规律在所有土壤样品中都有体现。

表 12 钙型砷与土壤钙含量的相关性

		钙含量	Ca_As
钙含量	Pearson 相关性	1	-.011
	显著性 (双侧)		.954
	N	28	28
Ca_As	Pearson 相关性	-.011	1
	显著性 (双侧)	.954	
	N	28	28

3.3.2 农田区重金属垂直分布与地球化学形态

剖面 P4 中 P4-3、P4-2、P4-1 砷含量分别为 3.76mg/kg、74.00mg/kg、

3.00mg/kg; 剖面 P5 中 P5-4、P5-3、P5-2、P5-1 砷含量分别为 24.06mg/kg、89.65mg/kg、66.00mg/kg、9.09mg/kg, 其中 P4-1、P5-1 为表层土, P4-2、P5-2、P5-3 为中层土, P4-3、P5-4 为下层土。从图 1 可以看出, 总体上表层土壤中总砷的含量的较低, 坡面中间总砷含量较高, 土壤深层总砷含量又变低。表层土壤砷含量较低是由于所选剖面处于一倾斜坡面, 而坡面一直有尾矿废水下渗, 且莲花山钨矿区位于亚热带海洋湿润季风气候区, 降雨量大, 土壤表层中的砷由于水的淋溶作用迅速迁移到下层土壤。中层土壤中砷含量较高, 下层土壤中砷含量较低, 则是由于中层土壤的机械截留、有机质的固定和土壤胶体的吸附等对砷向下迁移有很大的阻滞作用, 使得砷向下迁移缓慢, 主要遗留在中层土壤(项萌等, 2012)。

从总体而言, 剖面 P4 的平均含砷量为 26.92mg/kg, 剖面 P5 的平均含砷量 47.72mg/kg, 剖面 P5 的含砷量高于剖面 P4; 从各个剖面而言, 如图三所示, 下层土 P5-4 高于 P4-3, 剖面 P5 中层土中 P5-2 和 P5-3 的平均含量为 77.83mg/kg, 高于剖面 P4 中层土 P4-2 的 74.00mg/kg, 而表层土中剖面 P5 的砷含量也高于剖面 P4。这是由于剖面 P5 位于坡面右侧中间靠近中间的尾矿废水径流, 而剖面 P4 则位于坡面右侧边缘, 离废水径流较远, 中间位为 P5 所阻挡, 故砷在扩散迁移过程中首先被 P5 的土壤通过机械截留, 吸附等方式所先截留。

另外, 剖面 P5 的平均砷含量超过国家 II 级标准, 是其 1.2 倍; 剖面 P4 的平均砷含量未高于国家 II 级标准, 但是也超过了是广东省土壤砷含量背景值 ($7.5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。剖面 P4、P5 的平均砷含量分别为广东省土壤砷含量背景值的 3.59 倍和 6.36 倍, 根据这些数据表明, 莲花山钨矿区矿

业活动对周边环境造成了一定的砷污染。

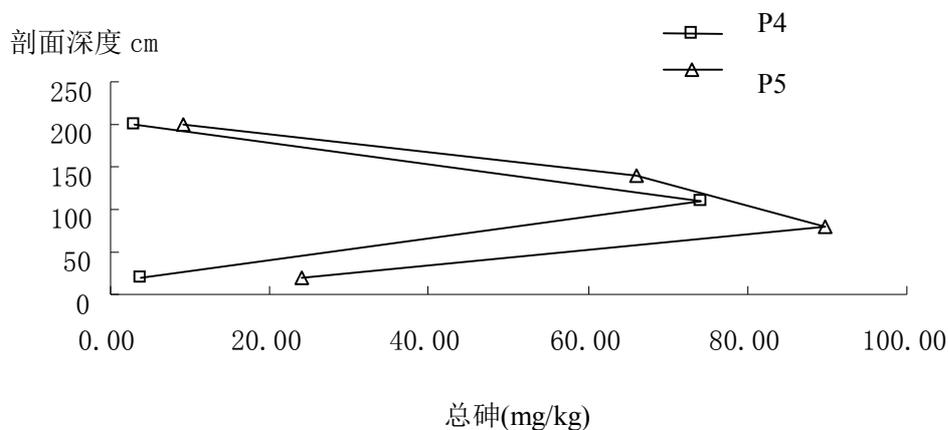


图 10 农田土壤剖面总砷含量分布图

砷进入土壤后经过一系列的吸附转化等反应形成水溶性砷、吸附性砷和砷的化合物。吸附砷形成的原理是砷在进入土壤之后，砷氧阴离子与矿物质的表面发生了配位体交换过程并通过共价键的作用，形成了表面配位体。表面配位体以内层双齿双核螯合形式为主，受矿物质的种类、pH 值和氧化还原电位等因素的影响，外层吸附和其他螯合状态可能存在（石荣等，2007）。

按化学操作定义分，只有闭蓄态的砷是生物无效砷，而其他形态的砷由于在土壤理化条件发生变化之后可以与土壤微生物和微体动物作用导致砷结合矿物相态或粒径改变，从而有可能释放成为有效砷(孙歆等，2006)。一般而言，水溶态砷、交换态砷等松散结合态的砷随土壤理化性质变化而释放成为有效砷的可能性较高，所以更加容易被生物吸收，因而危害性较大；闭蓄砷是无效砷，不会释放出有效砷，而铁型砷、残渣态砷等结合比较稳定，受环境影响释放出有效砷的可能性小，所以不易

被生物吸收和进入水体，故而危害性相对较低；而铁型砷由于其跟土壤结合的紧密性小于铁型砷和铁型砷，所以铁型砷对生物的毒性要大于铁型砷和铁型砷（常思敏等，2005）。

由表 4 可知，剖面 P4 跟剖面 P5 中的松散结合态砷都低于检出限，说明土壤剖面的生物有效性很低。同样从表中可以看出，土壤中的砷元素主要以铁型砷和残渣态砷的形态存在，平均占土壤总砷的 15.74%和 43.89%，而铁型砷、铁型砷和有机结合态砷则平均占据了总砷的 8.99%、2.46%和 0.75%，除闭蓄态砷意外，难溶性砷占据了总砷的 71.83%，这说明土壤中砷的有效性很低，但在土壤环境改变的情况下，大量稳定态砷在土壤环境改变的情况下依然有可能变为可交换态砷，污染土壤的可能性依然存在。

表 13 不同砷化学形态在土壤剖面中的含量

形态	P4-1	P4-2	P4-3	P5-1	P5-2	P5-3	P5-4
松散结合态砷 (mg/kg)	BL	BL	BL	BL	BL	BL	BL
残渣态砷 (mg/kg)	1.31	13.58	1.75	11.83	43.38	39.88	6.57
铁型砷 (mg/kg)	0.54	16.82	0.90	4.90	8.88	9.74	0.65
铁型砷 (mg/kg)	0.40	6.17	0.42	1.58	6.39	8.90	0.38
铁型砷 (mg/kg)	BL	3.06	0.01	0.21	0.84	0.62	BL
有机结合态砷 (mg/kg)	0.14	0.26	0.01	0.15	0.47	0.70	BL
铁闭结合态砷 (mg/kg)	0.00	1.67	BL	0.13	1.45	1.80	BL
加和 (mg/kg)	2.39	41.56	3.10	18.81	61.40	61.63	7.60
总砷 (mg/kg)	3.76	54.00	3	24.06	89.65	66.00	9.09

注：BL 表示低于检测限

另外，由表 13 也可以看出，剖面中各形态的砷跟总砷呈现出一样的分布规律，表层和下层土壤中各形态砷的含量较低，中层土壤中各形态

砷的含量较高，这可能由于受到剖面中总砷基数的影响。

影响砷在土壤中分布的因素很多，其中包括土壤的理化性质、pH 值、氧化还原电位、土壤的固相组成、含砷相的种类、吸附和解吸、生物转化、挥发和土壤中砷的循环等。

由图 11 可知，剖面中铁型砷表层和底层含量较低，中层含量较高；而从图 12 可知，剖面表层和底层的 pH 值较高，中层土壤的 pH 值较低。大量研究结果表明：许多铁氧化物的表面电荷会因所处环境的 pH 而发生变化，即存在一个等电点(PZC) (孙歆等, 2006)。环境 pH 值大于 PZC 时，铁氧化物表面呈负电性能吸附更多的阳离子；而在 PZC 以下，则表现出正电性，对阴离子的吸附更有利。也就是说，随着 pH 值的升高，铁氧化物对砷的吸附能力下降，铁型砷的含量降低。

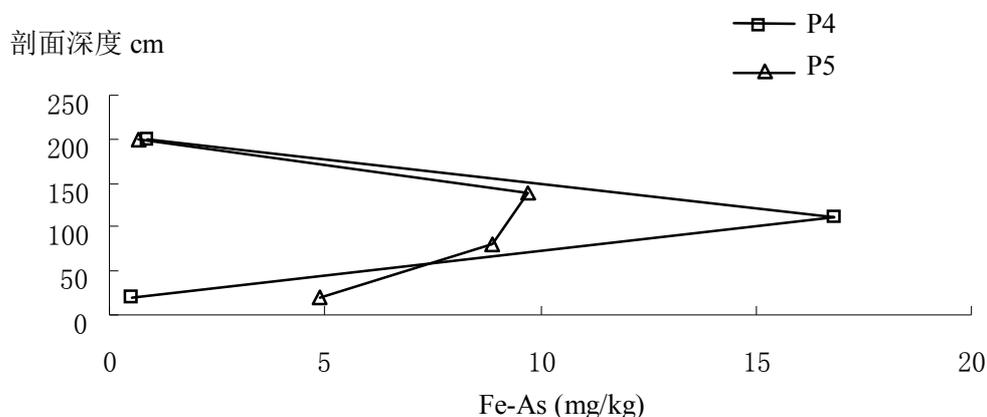


图 11 农田土壤剖面铁型砷分布

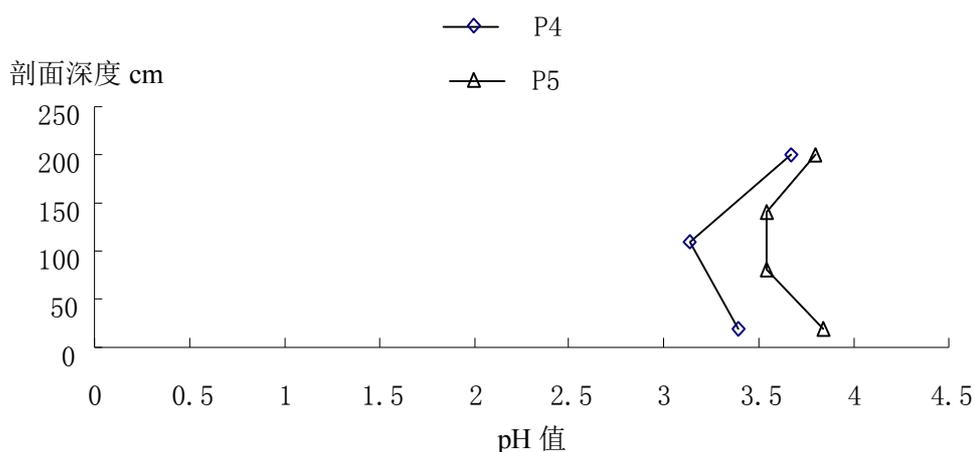


图 12 农田土壤剖面 pH 值变化图

而由图 11 和图 12 可知，剖面中的铁型砷的平均含量为 3.46mg/kg，铁型砷的平均含量为 6.06mg/kg，而剖面 P4-3、P4-2、P4-1、P5-4、P5-3、P5-2、P5-1 中的铁型含量分别为 0.40mg/kg、6.17 mg/kg、0.42 mg/kg、1.58 mg/kg、6.39 mg/kg、8.90 mg/kg、0.38 mg/kg，铁型砷的含量分别为 0.54 mg/kg、16.82 mg/kg、0.90 mg/kg、4.90 mg/kg、8.88 mg/kg、9.74 mg/kg、0.65 mg/kg。不管是从总体上还是从个体上，剖面土壤中铁型砷的含量都高于铁型砷的含量。这是因为铁型砷和铁型砷都是由砷以阴离子形式和土壤土壤中带正电荷的质点相互作用形成的，而砷与 Fe、Al、Ca 结合的强度为：Fe 型砷 > Al 型砷 > Ca 型砷。另外，由图 12 也可以知道剖面 P4 和 P5 的 pH 值都小于 7，在 3 与 4 之间，属于酸性土壤。而钙在土壤主要是以碳酸盐或重碳酸盐的形式存在的，在酸性土壤中碳酸盐会变得不稳定的，影响到对砷在固相土壤成分上的吸附过程；而土壤 pH 值越小，铁氧化物表面则表现出正电性，对阴离子的吸附更有利，对砷的吸附能力更强，故而在酸性土壤中铁型砷占优势（石荣等，2007；蒋成爱等，2004）。

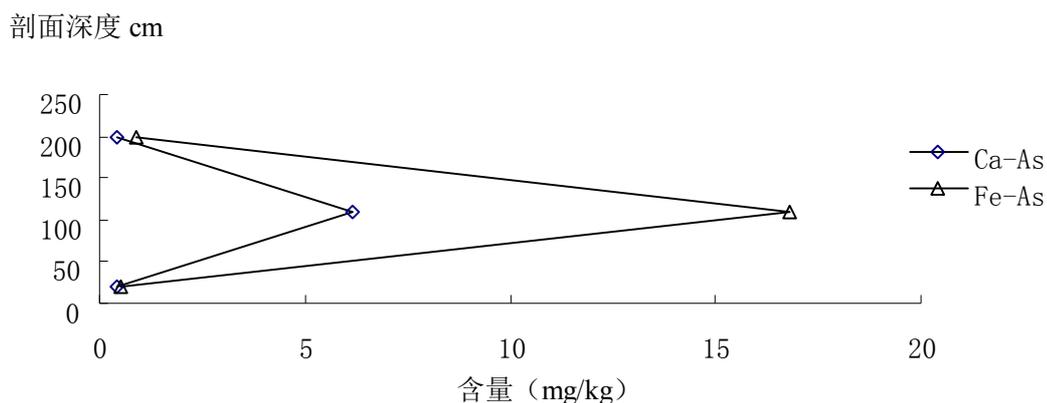


图 13 剖面 P4 中铁型砷与铁型砷含量分布图

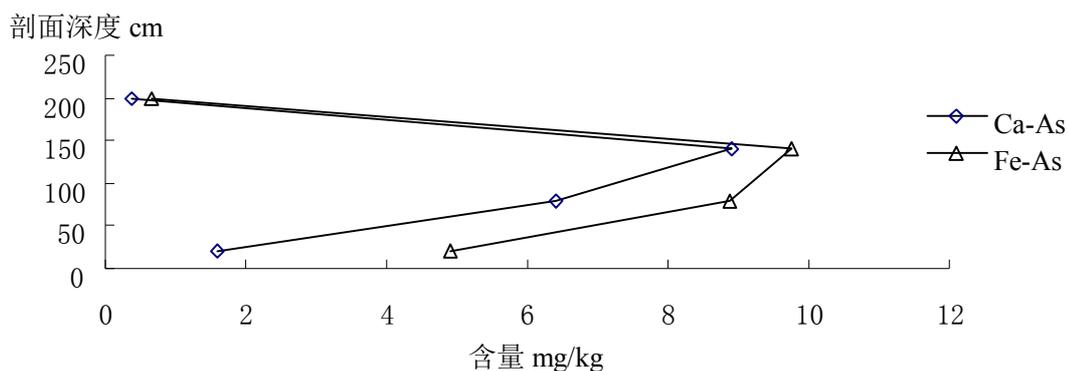


图 14 剖面 P5 中铁型砷与铁型砷含量分布图

由图 15、16、17、18 可以看出，在土壤剖面中锰、铅、镍并无明显的分布规律，而锌则体现出与砷分布相反的特征，剖面中层土壤的含量较低，表层和下层土壤中的锌含量较高。

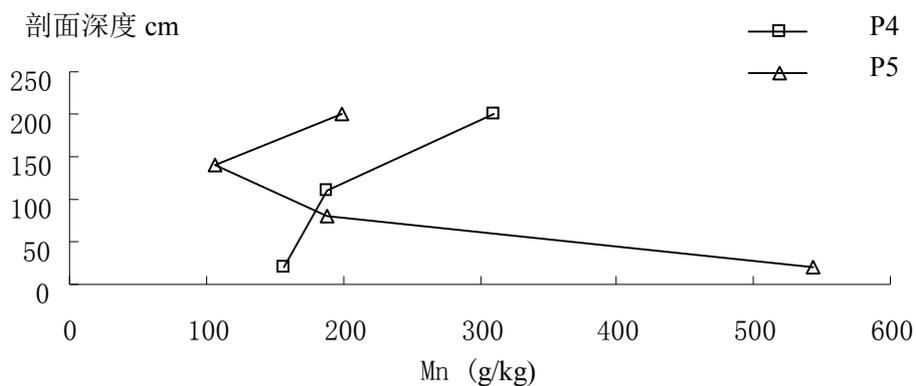


图 15 农田土壤剖面锰分布

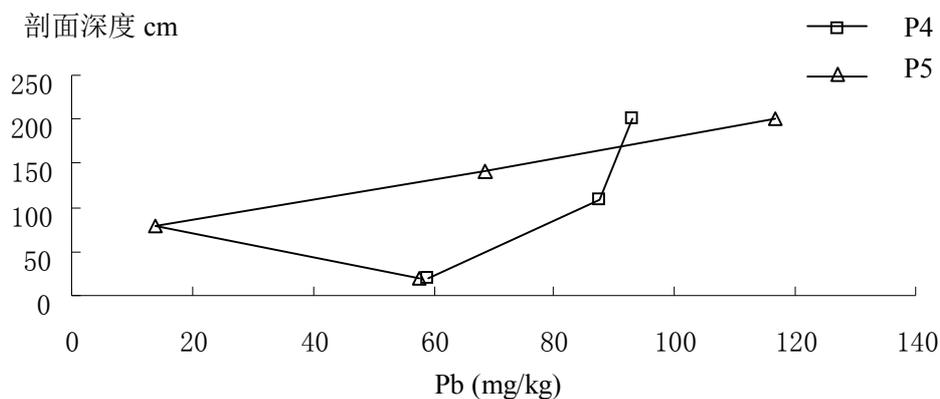


图 16 农田土壤剖面中铅分布

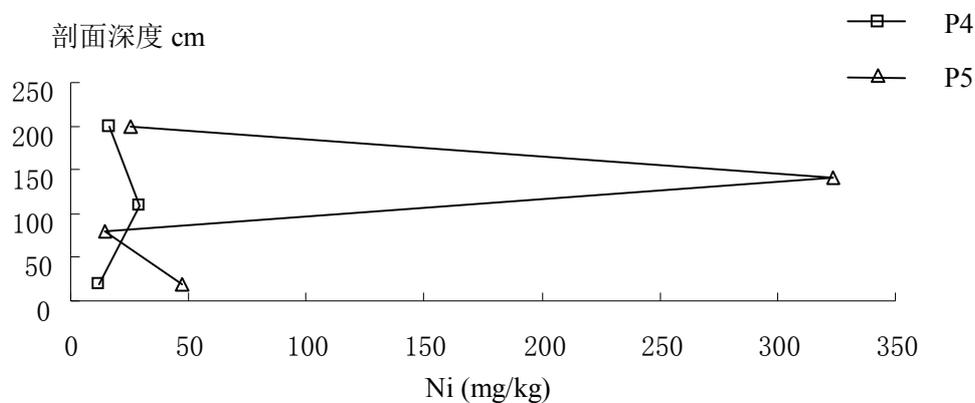


图 17 农田土壤剖面镍分布

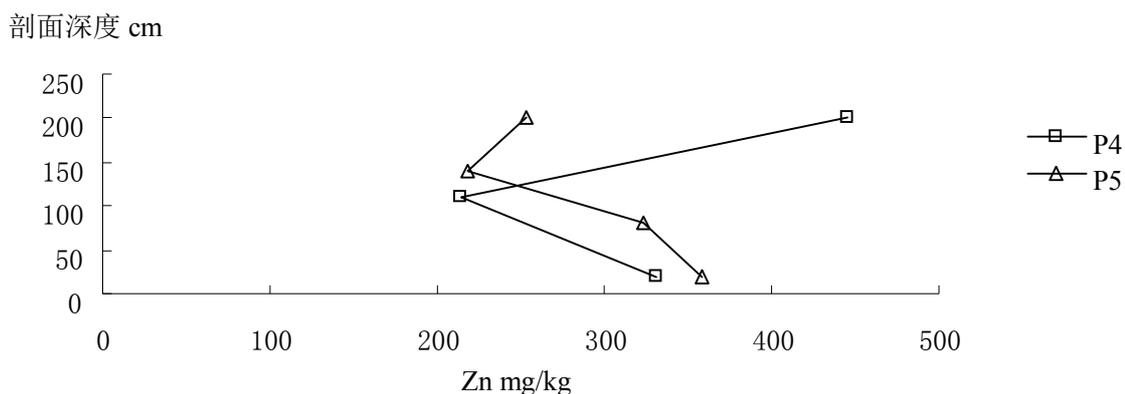


图 18 农田土壤剖面中锌分布

3.4 矿区土壤酶活性及其与土壤性质的相关性

土壤中主要酶活性分析结果如表 14 所示，采矿废弃地和选矿废弃地土壤过氧化氢酶显著低于背景土壤，农田土壤 A1 过氧化氢酶活性显著下降。土壤蔗糖酶、尿酶和磷酸酶分别是土壤中 C、N、P 转化的关键性酶，蔗糖酶影响土壤有机质的矿化过程，尿酶和磷酸酶在 N、P 释放过程具有关键性作用，控制植被重建营养释放 (Sahoo et al., 2010)。选矿废弃地土壤尿酶及蔗糖酶活性显著下降，其他区域比背景点略低，但是无显著性差异。相对于背景点，采矿废弃地及选矿废弃地土壤磷酸酶活性显著下降，农田土壤 A1 的磷酸酶活性显著下降。

土壤酶活性是表征物质转化和代谢的关键性因子，土壤酶是评价土壤退化以及土壤环境质量的主要因子(Lee et al., 2009; Antunes et al., 2011; de Varennes et al., 2011)。在此研究中，酶活性受重金属污染、pH 值、有机质等理化因子的影响。因而，选择酶与 As、Cd、pH、EC、有机质关键因子相关性分析。

表 14 矿区土壤酶活性特征

土 壤	过氧化氢酶 (mL g ⁻¹ h ⁻¹)	脲酶 (mg g ⁻¹)	蔗糖酶 (mg g ⁻¹)	碱性磷酸 酶 (mg kg ⁻¹)	中性磷酸 酶 (mg kg ⁻¹)	酸性磷酸 酶 (mg kg ⁻¹)
采矿废弃地土壤 (n=12)	0.47±0.11b ^A	0.87±0.18b	353±102b	15.7±2.64b	5.01±2.5a	11.0±3.95a
选矿废弃地土壤 (n=8)	0.21±0.06a	0.23±0.08a	222±33a	4.75±1.8a	3.83±1.81a	4.65±1.89a
农田土壤 A1 (n=6)	0.61±0.18c	0.98±0.31b	387±57b	24.7±8.6c	27.8±2.13b	34.6±21.7b
农田土壤 A2 (n=8)	1.11±0.26d	1.23±0.35b	422±54b	54.7±17.8d	93.8±21.2c	124±32.2c
农田土壤 A3 (n=7)	1.02±0.20d	1.38±0.31b	412±98b	58.4±11.3d	118±35.6c	122±38.3c
背景土壤 (n=6)	1.03±0.12d	1.55±0.37b	393±92b	58.0±11.2d	85.6±21.5c	104±26.5c

A 同一列中不同字母表示差异显著 ($p < 0.05$)

土壤有机质是微生物繁殖和生存的基础，也是决定酶活性的关键性因子 (Sahoo et al., 2010)。表 5 数据表明，土壤有机质与土壤酶存在正相关关系，与脲酶和蔗糖酶的相关性显著 ($p < 0.05$)，表明土壤有机质能有效促进了土壤脲酶和蔗糖酶活性。主要是因为土壤中蔗糖酶直接参与土壤的 C 素循环，而脲酶直接参与土壤中含 N 有机化合物的转化(韩桂琪等, 2010)，这两种酶直接参与有机质转化过程。过氧化氢酶和磷酸酶也是表征土壤微生物活性重要特征，但没有直接参与有机质转化过程，因而，这两种酶与有机质含量相关性不显著。

土壤 Cd、EC、总酸度均与所有酶呈现显著的负相关关系(表 15)。除

了蔗糖酶外, As 与其他酶呈现显著的负相关关系 ($p < 0.05$), pH 值与其他酶呈现显著的正相关, 表明了蔗糖酶活性对 As 和 pH 值敏感性较低。尿酶与土壤各因子均存在显著相关性, 可作为表征土壤退化的最佳因子。

总酸度与所有酶呈现显著负相关性, 表明了 Al^{3+} 及 H^+ 均对各种酶存在显著的抑制作用(Pal et al., 2007), pH 值不仅影响土壤有机质分解、矿物质溶解、胶体的凝聚与分散、氧化还原及微生物活动强度, 而且直接影响土壤酶参与的生化反应速度(储玲等, 2005)。土壤中盐离子和重金属污染程度增加, EC 显著增加, 高渗的土壤溶液抑制土壤微生物活动强度, 因而, EC 与各种酶存在显著的负相关性。土壤 Cd 和 As 为矿业废弃地主要的污染元素, 它们可限制土壤微生物和酶活性, 通常抑制土壤酶活性(罗虹等, 2006; Pal et al., 2007; 韩桂琪等, 2010)。

表 15 土壤酶活性与土壤特性的相关性分析结果

相关系数	有机质	Cd	As	EC	总酸度	pH
过氧化氢酶	0.690	-0.931 ^B	-0.908 ^A	-0.980 ^B	-0.982 ^B	0.957 ^A
脲酶	0.844 ^A	-0.967 ^B	-0.840 ^A	-0.960 ^B	-0.955 ^B	0.88 ^A
蔗糖酶	0.882 ^A	-0.815 ^A	-0.791	-0.883 ^A	-0.875 ^A	0.741
碱性磷酸酶	0.638	-0.958 ^B	-0.910 ^B	-0.980 ^B	-0.986 ^B	0.982 ^B
中性磷酸酶	0.505	-0.890 ^A	-0.885 ^A	-0.922 ^B	-0.973 ^B	0.955 ^B
酸性磷酸酶	0.529	-0.889 ^A	-0.897 ^A	-0.938 ^B	-0.949 ^B	0.968 ^B

A 和 B 分别表示相关性在 0.05 和 0.01 水平上达到显著水平

3.5 矿区对下游地区水环境影响

莲花山河流中的 As、Cd、Pb、Cu、Zn、Ni 分布特征如表 16 所示, 莲花山矿区产生酸性废水汇集入两条河流, 这两条河流主要为该区域果

园和农田的灌溉用水，因而将水质与 V 类水体标准进行比较，以分析其污染程度。盐鸿镇河流的采样点为 W1-W6，该河段中 As 和 Cd 含量大大均超过了地表水环境标准 V 类水体限值(GB 3838-2002)。河流上游的 W1 和 W2 的 Pb 以及 W1 的 Cu 含量超过 V 类水体标准，其下游水体未超标。部分样品的 Zn 超过标，而 Ni 含量相对较低。在盐鸿镇河段上游水体明显酸化，下游 pH 逐渐上升至中性。河段上游的电导率（EC）明显增加，下游逐渐降低，表明了矿区地表径流存在明显酸化、盐离子大大增加。流向铁铺的河流水体中重金属含量特征基本一致，含量略低于盐鸿镇内河流。同样导致了河流酸化，盐度增加。W13 和 W14 为地表灌溉水样，这两个水样点未受莲花山矿区废水影响，作为背景值进行比较，背景点水样的 As、Cd、Pb、Cu、Zn、Ni 含量均未超过地表水环境质量标准(GB 3838-2002)V 类标准。

表 17 反映了各河流各采样点底泥中重金属含量特征。数据表明，底泥中砷含量最高，其次是 Cd，所有的底泥样品 As 和 Cd 均超过了土壤环境质量标准二级标准。WR1-WR4 以及 WR7-WR10 中 Cu 均超过了环境质量标准，其他样品的中 Cu 均未超过土壤环境质量标准二级标准。Pb、Zn、Ni 含量基本上未超过环境质量标准。不同位置的重金属含量特征表明，从矿区发源地河流向下游方向，所有重金属呈现出逐渐降低的特征，表明两个河段均因为矿山酸性废水进入河流，再通过沉淀作用导致了河流底泥重金属增加。底泥重金属含量特征基本上与河流地表水中重金属分布特征一致。除了背景点底泥样品的 pH 值接近中性外，矿区下游河流的均为酸性，离矿区越近，底泥中的 pH 值越低，表明矿区河流长期受矿

山酸性废水影响，导致底泥长期酸化。两条河段的 EC 远远大于背景值，且呈现出离矿区越近，河流 EC 越高，表明了长期受矿山酸性废水中的可溶性盐离子的影响，导致底泥盐分增高。

表 16 矿区河流重金属污染特征

样品编号	重金属含量 (mg/L)						pH	EC μS/cm
	As	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni		
W1	3.45	0.12	0.32	1.21	5.67	0.67	2.89	1.65×10 ³
W2	2.86	0.32	0.25	0.98	3.21	0.56	2.98	1.66×10 ³
W3	3.12	0.08	0.09	0.78	1.23	0.64	3.45	1.82×10 ³
W4	2.34	0.23	0.07	0.89	0.98	0.79	4.56	0.78×10 ³
W5	1.30	0.19	0.03	0.11	1.45	0.23	6.05	0.37×10 ³
W6	0.98	0.3	0.04	0.65	0.79	0.10	6.41	0.33×10 ³
W7	1.23	0.21	0.12	0.89	3.23	0.21	3.65	1.03×10 ³
W8	1.65	0.18	0.10	0.67	2.78	0.12	5.75	0.63×10 ³
W9	1.16	0.06	0.04	0.87	1.07	0.07	6.78	0.23×10 ³
W10	0.78	0.08	0.06	0.98	0.78	0.10	6.56	0.13×10 ³
W11	0.56	0.07	0.09	0.78	0.86	0.09	6.59	0.11×10 ³
W12	0.29	0.09	0.08	0.69	0.68	0.11	6.48	0.12×10 ³
W13	0.06	nd	0.06	0.57	0.85	0.09	6.78	0.12×10 ³
W14	0.07	nd	0.09	0.53	0.94	0.10	6.83	0.11×10 ³
地表水环境质量标准 (GB 3838-2002)V 类	0.1	0.01	0.1	1	2		6~9	

nd: 低于检测限

表 17 底泥重金属污染特征

样品	重金属含量 (mg/kg)						pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
	As	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni		
WR1	2581	1.30	231	198	212	45	2.89	2131
WR2	1564	1.43	254	146	154	35	2.98	1342
WR3	842	1.35	214	86	123	34	3.45	1123
WR4	435	1.07	156	65	135	26	4.56	1543
WR5	124	1.02	135	43	121	25	4.05	967
WR6	86	0.98	131	26	119	21	4.41	854
WR7	2442	1.21	236	198	187	38	3.65	1843
WR8	1532	1.18	214	167	175	35	4.75	1985
WR9	946	0.96	145	96	145	26	4.78	1343
WR10	613	0.88	143	66	135	19	4.56	1548
WR11	134	0.89	125	32	123	21	4.54	956
WR12	98	0.75	129	43	109	16	5.02	878
WR13	14.4	0.41	98	26	113	17	6.78	463
WR14	18.8	0.25	114	21	123	16	6.83	564
土壤环境质量标准 (GB15618-1995) 二级	25	0.3	250	50	200	40		
广东省土壤背景值 ^[15]	10.5	0.026	32	12.1	42.7	11.2		

3.6 矿区开采过程对下游果园影响

莲花山矿区两条河流流域范围内 5 个果园区的土壤中重金属含量如表 18 所示。GY1、GY2、GY3 分别为莲花山下游河流附近的果园区，这三个区域土壤直接受莲花山矿区渗滤水影响或采用河流进行灌溉。GY4 和 GY5 远离莲花山下游河流，其地势高于莲花山渗滤水，因而这两个果园区的土壤未受莲花山废水影响。结果表明，GY1、GY2、GY3 土壤 As、

Cd 显著高于 GY4、GY5。GY1、GY2、GY3 土壤 As 超过了土壤环境质量(GB15618-1995)的二级标准限值，GY4 和 GY5 土壤 As 未超过该标准限值。各果园区土壤中 Cd 均超过了土壤环境质量 (GB15618-1995)的二级标准限值。各果园土壤中 Cu、Zn、Ni 均无显著性差异，土壤中的 Zn 和 Ni 均未超过土壤环境质量 (GB15618-1995)的二级标准限值，土壤中 Cu 含量基本接近土壤环境质量 (GB15618-1995)的二级标准限值。土壤重金属的含量特征表明，GY1、GY2、GY3 三个区域由于受莲花山废水 As、Cd 污染，其含量显著增加，该地区土壤中 Cd 含量较高。

表 18 果园土壤重金属分布特征

采样点	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
GY1 (n=5)	342±67 ¹⁾ a	1.12±0.34a ²⁾	103±12.3a	56.4±12.4a	134±23.4a	35.6±18.4a
GY2 (n=6)	213±54ab	0.73±0.41b	95±21.3a	65.3±9.67a	125±21.4a	37.6±12.4a
GY3 (n=5)	134±56b	0.59±0.23b	112±25.6a	56.3±10.3a	112±20.4a	43.4±16.5a
GY4 (n=5)	21±5.3c	0.26±0.07c	89±18.9a	48.8±12.3a	132±18.9a	33.5±13.2a
GY5 (n=4)	24±3.5c	0.25±0.09c	94±18.7a	56.4±9.98a	124±17.4a	34.4±10.8a
土壤环境质量 标准 (GB15618-1995)二级(pH<6.5)	30	0.3	250	50	200	40

1) 平均值±标准差；2) 同一列中不同字母间差异显著 ($p < 0.05$)

各果园区主要水果的重金属含量特征如表 19 所示，GY1、GY2、GY3 三个区域水果 As 含量均超过了农产品安全质量要求，GY4 和 GY5 区域的水果基本低于农产品安全质量要求。所有的水果中 Cd 均超过了农产品的安全质量要求，灌溉区 (GY1、GY2、GY3) 水果 Cd 含量显著高于对照区 (GY4 和 GY5)。这一结果表明了该区域土壤 Cd 背景较高，导致该区域水果 Cd 含量较高，并且由于莲花山采矿区导致河流 Cd 污染存在，导致下游果园灌溉区土壤 Cd 含量上升，最终体现在水果中 Cd 明显积累。

各果园的 Pb、Cu 未超过农产品无公害水果的要求，各果园区的 Pb 和 Cu 含量没有明显差异，其含量特征与土壤中含量规律基本一致，表明了土壤及水果中均未受到 Pb、Cu 污染。背景点和莲花山河流灌溉区果园 Zn 和 Ni 含量相对较低，各果园区没有明显差异，表明了灌溉区果园未受到 Zn 和 Ni 污染。

相关性分析结果(表 20)表明，地表水与附近果园土壤 As、Cd、Pb、Cu、Zn 具有正相关性，但是只有 As 和 Cd 呈显著相关，其他无显著相关性。这一相关性特征表明，莲花山矿区河流地表水高 As 和 Cd 污染是导致该流域果园（GY1、GY2、GY3）土壤中 As 和 Cd 重要来源。土壤和水果重金属相关性表明（表 4），果园根际土壤和水果各重金属均呈正相关关系，除了 Zn 外，各重金属相关性均达到显著水平（ $p < 0.05$ ），其中 As 和 Cd 达到极其显著水平（ $p < 0.01$ ），这一结果表明了果园根际土壤重金属含量是决定水果中重金属主要原因。

由于莲花山采矿产生酸性废水，导致该区域下游河流重金属污染，其中 As 和 Cd 污染最为严重，直接导致了河流附近果园重金属明显积累，由于土壤 As 和 Cd 积累，导致水果中 As 和 Cd 含量增加。矿区河流 Pb、Zn、Cd、Cu、Ni 与对照区相比均有增加，由于其污染增加幅度较小，尚未引起污染物果园土壤中重金属含量显著增加。

表 19 水果重金属含量特征

采样点	水果	重金属 (mg/kg)					
		As	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni
	番石榴(n=3)	0.92±0.12 ¹⁾	0.14±0.07	0.13±0.03	2.34±0.24	4.53±0.88	0.23±0.06
GY1	荔枝(n=3)	1.32±0.23	0.14±0.06	0.18±0.05	5.45±0.35	3.45±0.56	0.32±0.12
	龙眼(n=4)	2.65±0.24	0.26±0.08	0.23±0.07	4.56±0.54	4.56±0.87	0.41±0.13
GY2	番石榴(n=3)	0.76±0.19	0.21±0.05	0.11±0.04	3.56±0.65	5.32±0.97	0.34±0.09
	荔枝(n=3)	1.12±0.31	0.15±0.04	0.17±0.06	4.35±0.73	3.45±0.65	0.37±0.11
	龙眼(n=4)	2.29±0.35	0.22±0.08	0.19±0.05	4.56±0.67	2.98±0.48	0.43±0.14
GY3	柑桔(n=4)	1.21±0.26	0.14±0.04	0.18±0.06	4.46±0.64	3.87±0.78	0.38±0.15
	番石榴(n=3)	0.54±0.13	0.18±0.04	0.19±0.05	2.98±0.54	3.56±0.65	0.42±0.11
	荔枝(n=3)	1.04±0.39	0.13±0.05	0.22±0.08	3.56±0.62	3.12±0.54	0.38±0.09
GY4	龙眼(n=4)	1.45±0.23	0.09±0.04	0.20±0.08	5.23±0.89	3.35±0.73	0.32±0.12
	荔枝(n=3)	0.48±0.18	0.08±0.03	0.15±0.06	4.13±0.57	2.43±0.49	0.29±0.08
	龙眼(n=4)	0.65±0.15	0.09±0.05	0.21±0.06	5.12±0.83	2.38±0.56	0.33±0.09
GY5	杨桃(n=4)	0.45±0.14	0.11±0.04	0.17±0.06	2.34±0.45	4.34±0.83	0.29±0.07
	番石榴(n=3)	0.21±0.08	0.08±0.05	0.15±0.06	3.43±0.73	4.53±0.73	0.36±0.10
	荔枝(n=3)	0.45±0.12	0.09±0.03	0.18±0.05	4.34±0.54	2.89±0.76	0.31±0.10
	龙眼(n=4)	0.43±0.11	0.12±0.05	0.17±0.06	4.32±0.51	3.65±0.65	0.30±0.07
	柑桔(n=4)	0.12±0.04	0.04±0.04	0.17±0.08	4.38±0.84	2.65±0.58	0.28±0.08
农产品安全质量		0.5	0.03	0.2	10		
(GB 18406.2-2001)							

1) 平均值±标准差

表 20 重金属含量相关性分析表

相关因子	相关系数					
	As	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni
水体—土壤	0.971 ^B	0.981 ^B	0.268	0.397	0.311	-0.048
土壤—水果	0.971 ^B	0.923 ^B	0.816 ^A	0.856 ^A	0.313	0.816 ^A

A 表示 0.05 水平相关性显著 ($p < 0.05$) ; B 表示 0.01 水平相关性显著 ($p < 0.01$)

4. 结论

4.1 主要结论

通过对莲花山钨矿区中采矿区、冶炼区、矿区下游不同位置农田土壤中重金属分布特征进行研究，并结合土壤理化特性和土壤酶研究，阐述废弃地及土壤退化特征。沿着矿区酸性废水流向，调查了河流地表水及灌溉的果园土壤及水果重金属含量特征。选择采矿区和农田中土壤剖面进行分层采样，阐明重金属垂直分布规律，探索重金属地球化学形态特征。通过以上研究内容，得出如下几点结论：

(1) 莲花山钨矿在开发过程中产生了大量废弃地，废弃地土壤酸化明显，电导率显著上升。废弃地土壤 Zn、Cu、Mn、Pb、Cd 和 As 含量均高于背景值，主要以 As 和 Cd 污染为主。选矿废弃地土壤中有机质含量、全 N 和碱解 N 含量显著低于土壤背景值，钨矿废弃地土壤磷、钾有效性大大降低。受废弃地酸性废水影响，矿区下游 50m 范围内农田土壤出现酸化、EC 上升，酶活性均出现显著下降，但对 100m 以外的农田土壤影响较小。土壤酶是表征土壤退化的重要因子，废弃地土壤酶活性降低的主要受土壤酸化、高电导率、As 和 Cd 污染所影响，其中尿酶与各因子均存在显著的相关性。

(2) 莲花山钨矿在开采过程中产生了大量尾矿废渣和酸性废水，导致矿山废弃地下游的两条河流 As、Cd、Pb、Zn、Cu、Ni 污染，尤其是 As 和 Cd 污染最为严重。由于长期受河流污水灌溉影响，莲花山矿区污染河流附近的果园土壤中 Cd 和 As 显著增加。莲花山矿山酸性废水影响区（GY1、GY2、GY3）水果 As 含量均超过了无公害农产品质量标准，对照区（GY4、GY5）中水果 As 基本未超过无公害农产品质量标准。相

对于背景区而言，矿区水果 Cd 明显增加，莲花山矿区及对照点果园区 Cd 含量均超过无公害农产品的质量标准，表明该区域土壤 Cd 背景值较高。水体、土壤、水果重金属含量相关性分析表明，莲花山矿山酸性废水中高 As、Cd 污染导致影响区果园土壤含量增加，最终导致水果中 As、Cd 含量大大增加。

(3) 矿区砷主要以毒性较小的 Fe-As、Al-As、Ca-As 存在，且含量顺序为 Fe-As>Al-As>Ca-As，与华南地区土壤砷分布规律基本一致。水溶态砷和松散结合态砷的含量不大，对环境不会造成太大的危害。但是高砷含量的土壤对周边的环境造成了极大的环境风险。土壤中主要以无机砷为主，以 As(V)居多，但由于 As(III)毒性较大，对环境的危害比 As(V)要严重得多，对当地的环境危害极大，MMA 和 DMA 含量较少。长期的开采致使重金属(Pb、Zn、Cd、Cu)在周围环境积累，造成严重的环境污染，由于开采技术粗放而简单，大量 Pb、Zn、Cd、Cu 残留在废渣中。另外在开采过程中，没有任何污染防治措施，重金属通过沉降后累积在土壤中，造成大面积的土壤受到了重金属污染。废渣中 Pb、Zn、Cd、Cu 含量高，迁移性较低；污染土壤重金属含量低，但生物有效性和迁移性较大。矿区废渣及土壤中重金属迁移性特征为：Cd>Zn>Cu>Pb。

(4)矿区农田剖面砷含量分别为广东省土壤砷含量背景值的 3.59 倍和 6.36 倍，说明莲花山钨矿区矿业活动对周边环境造成了一定的砷污染。总砷和各形态砷在剖面中的分布规律呈现一致，表层和下层土壤总砷和各形态砷的含量较低，而在中层土壤中砷和各形态砷的含量较高。土壤中的砷元素主要以铁型砷和残渣态砷的形态存在，对当地生态危害较小，但是有可能因土壤的理化性质的改变转化为可被人体和植物吸收的有效砷，具有一定的潜在生态危险。土壤 pH 值等理化特性对土壤砷的形态分布有着重要影响，土壤中铁型砷的含量随着土壤 pH 值的变化而变

化，且在酸性土壤中铁型砷的含量高于钙型砷。在土壤剖面中锰、铅、镍并无明显的分布特征，而锌则体现出与砷分布相反的特征，剖面中层土壤的含量较低，表层和下层土壤中的锌含量较高。

4.2 特色与创新

(1) 系统地论述了广东莲花山钨矿废弃地表生环境中砷等重金属的环境地球化学行为过程，包括采矿区、选矿区、下游农田与果园，以及矿区下游河流中的重金属分布特征，为遏制矿区环境污染加剧和开展生态恢复重建提供了重要参考。

(2) 论文对砷的地球化学形态研究比较系统，不仅阐明了砷不同结合形态，而且分析了砷不同价态在采矿区和农田土壤剖面分布规律，并分析了砷与其他元素分布相关性，为砷在表生环境迁移转化及污染控制提供了科学支撑。

4.3 研究展望

本研究主要对矿区重金属分布特征及其地球化学形态进行详细的研究，矿山废弃地的重金属迁移受重金属地球化学形态和环境条件的影响。实际上矿山重金属的迁移过程是一个动态行为，要开展重金属污染防治和控制，需要对矿山环境中重金属迁移过程进行比较系统的研究，才能有针对性为重金属迁移控制与修复有效措施提供更直接的技术指导，这将为我们以后工作的重点。未来主要需要两个方面进一步开展研究：1) 在矿区设置水平和垂直方向径流断面，分析重金属在矿区水平和垂直方向上迁移规律；2) 找出重金属迁移过程中关键影响因子，为重金属污染控制提供有效控制措施。

我国部分矿区强度开采使矿区生态环境破坏与污染日益严重，并且在

开采过程中，没有采取严格的环境保护措施，导致了环境污染和生态破坏的加剧。大型金属矿山开采过程产生的主要环境问题，分别是生态破坏、地质灾害和环境污染。其中重金属环境污染问题最为突出。要有效的进行大型金属矿区环境保护及恢复治理必须注意以下几点：第一，实施矿山清洁生产、控制减少污染、提高冶炼企业的资源综合利用率。第二，加强科学技术的投入，治理矿山环境污染。第三，开展矿区土地复垦和植被重建，结合工程措施，控制水土流失，控制和减少矿区污染物物理迁移。

参考文献

- [1] Abd El-Azim H, El-Moselhy Kh M. Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez Canal by sequential extraction [J]. *J Marine Syst*, 2005, 56: 363-374.
- [2] Adamo P, Arienzo M, Imperato M, et al. Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port [J]. *Chemosphere*, 2005, 61: 800-809.
- [3] Anonymous. Heavy Metals in Sewage Sludge [J]. *Food and Chemical Toxicology*. 1994, 32 (6): 583.
- [4] Antunes S C, Pereira R., Marques S M, et al. Impaired microbial activity caused by metal pollution: A field study in a deactivated uranium mining area [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 410-411: 87-95.
- [5] Asta, M.P., Ayora, C., Román-Ross, G., Cama, J., Acero, P., Gault, A.G., Charnock, J.M., Bardelli, F. Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): The role of iron precipitates [J]. *Chemical Geology*, 2010, 271: 1-12.
- [6] Aykol A., Budakoglu M., Kumral M., Gultekin A.H., Turhan M., Esenli V., Yavuz F., Orgun Y. Heavy metal pollution and acid drainage from the abandoned Balya Pb-Zn sulfide Mine, NW Anatolia, Turkey [J]. *Environmental Geology*. 2003, 45 (2): 198-208
- [7] Bednar, A.J., Garbarino, J.R. Burkhardt, M.R., Ranville, J.F., Wildeman, T.R. Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis [J]. *Water Research*, 2004, 38, 355-364.
- [8] Cheng, H.F., Hu, Y.A., Luo, J., Xu, B., Zhao, J.F. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165: 13-26.
- [9] Cordero, B.E.R., Canizares-Macías, M.P. Determination of bioavailable soluble arsenic and phosphates in mine tailings by spectrophotometric sequential injection analysis [J]. *Talanta*, 2009, 78: 1069-1076.
- [10] Cui, C.G. and Liu Z.H. Chemical speciation and distribution of arsenic in water,

- suspended solids and sediment of Xiangjiang river, China [J]. *Science of the Total Environment*, 1988, 77: 69–82.
- [11] Eapaea, M.P., Parry, D., Noller, B., Dynamics of arsenic in the mining sites of Pine Creek Geosyncline, Northern Australia [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 379: 201–215.
- [12] Elinder C.G. Cadmium as an environmental hazard [J]. *IARC Sci Publ.* 1992, (1118): 123-132.
- [13] EPA. Health assessment document for cadmium , Research Triangle Park. Environmental Protection Agency & Environmental Criteria and Assessment Office. EPA-600/8-81-023, 1981.
- [14] EPA. Integrated Risk Information System (IRIS), Arsenic, Inorganic. CASRN 7400-38-2. U.S. Cincinnati, OH, 1998.
- [15] de Varennes A, Qu G, Cordovil C, et al. Soil quality indicators response to application of hydrophilic polymers to a soil from a sulfide mine [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1836-41.
- [16] Desisto, S.L., Jamieson, H.E., Parsons, M.B. Influence of hardpan layers on arsenic mobility in historical gold mine tailings [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26: 2004–2018.
- [17] Dessesio J M, Jacobson C F, Scialli A R, et al. An assessment of the developmental toxicity of inorganic [J]. *Reproductive Toxicology*, 1998, 12(4): 385 - 433.
- [18] Dold, B. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD) [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18, 1531–1540.
- [19] Dudka S and Adriano D C. Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review [J]. *Journal of Environmental Quality*. 1997, 26: 590-602
- [20] Dudka S, Miller W P. Permissible concentrations of arsenic and lead in soils based on risk assessment [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, 113: 127- 132.
- [21] Gambell, R.P. Trace and toxic metals in wetland: a review [J]. *Journal of Environment Quality*, 1994, 23: 883–891.
- [22] Haffert, L. and Craw, D. Processes of attenuation of dissolved arsenic downstream from historic gold mine sites, New Zealand [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 405: 286–300.
- [23] Harrison RM, Laxen D P H, Wilson S J. Chemical associations of lead, cadmium,

- copper, and zinc in dusts and roadside soils [J]. *Environ Sci Technol*, 1981, 15: 129-158
- [24] Jaime W.V. Mello, William R.ROY,Johnathan L.T et al. Minerology and Arsenic Mobility in Arsenic-rich Brazilian Soils and Sediments [J]. *J Soils & Sediments* 6(1)9–19(2006): 9-19.
- [25] Kinsela, A.S., Collins, R.N., Waite T.D. Speciation and transport of arsenic in an acid sulfate soil-dominated catchment, eastern Australia [J]. *Chemosphere*, 2011, 82: 879–887.
- [26] Kyle, J.H., Breuer, P.L., Bunney, K.G., Pleyzier, R. Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their deportment in gold processing Part II: Deportment in gold ore processing by cyanidation [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 111–112: 10–21.
- [27] Landsay W L, Norvell W A. Equilibrium relationships of Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} and H^+ with EDTA and EDPA in soils [J]. *Proceedings of the Soil Science Society of America*, 1969, 33, 62-68.
- [28] Lee S H, Kim E Y, Hyun S, et al. Metal availability in heavy metal-contaminated open burning and open detonation soil: assessment using soil enzymes, earthworms, and chemical extractions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170 (1): 382-388.
- [29] Lei, M., Wan, X.M., Huang, Z.C., Chen, T.B., Li, X.W., Liu, Y.R. First evidence on different transportation modes of arsenic and phosphorous in arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 161: 1–7.
- [30] Lengke, M.F. and Tempel, R.N. Kinetic rates of amorphous As_2S_3 oxidation at 25 to 40°C and initial pH of 7.3 to 9.4 [J], *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 2241–2255.
- [31] Lengke, M.F. and Tempel, R.N. Reaction rates of natural orpiment oxidation at 25–40°C and pH 6.8–8.2 and comparison with amorphous As_2S_3 oxidation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66: 3281–3291.
- [32] Lengke, M.F. and Tempel, R.N. Natural realgar and amorphous AsS oxidation kinetics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67: 859–871.
- [33] Lengke, M.F., Tempel, R.N. Geochemical modeling of arsenic sulfide oxidation kinetics in a mining environment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 341–356.
- [34] Liu C P, Lou C L, Gao Y, et al. Arsenic contamination and potential health risk

- implications at an abandoned tungsten mine, southern China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(3): 820-826.
- [35] Lin W J, Chen C L, Xu S B. Heavy metal contamination and environmental concerns on orchard at abandoned tungsten mine, southern China [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 295-298: 1609-1614.
- [36] Martínez-Sánchez, M.J. Martínez-López, S. García-Lorenzo, M.L. Martínez-Martínez, L.B. Pérez-Sirvent C. Evaluation of arsenic in soils and plant uptake using various chemical extraction methods in soils affected by old mining activities [J]. *Geoderma*, 2011, 160: 535–541.
- [37] Pal R., Bhattacharyya P., Das P., Chakrabarti K., Chakraborty A., Kim K. Relationship between acidity and microbiological properties in some tea soils [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2007, 44: 399–404.
- [38] Pantuzzo, F.L. and Ciminelli V.S.T. Arsenic association and stability in long-term disposed arsenic residues [J]. *Water Research*, 2010, 44: 5631–5640.
- [39] Paktunc, D. and Bruggeman, K. Solubility of nanocrystalline scorodite and amorphous ferric arsenate: implications for stabilization of arsenic in mine wastes [J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25: 674–683.
- [40] Parviainen, A., Isosaari, P., Loukola-Ruskeeniemi, K., Nieto, J.M., Gervilla F. Occurrence and mobility of As in the Ylöjärvi Cu–W–As mine tailings [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 114: 36–45.
- [41] Pizarro I, Gomez M , Camara C, et al. Arsenic speciation in environmental and biological samples extraction and stability studies [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75: 85- 98.
- [42] Public Health Service Agency (PHSA). Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological Profile for Cadmium [M]. U.S. Department of Health and Human Services, 1999.
- [43] Rahman, M.A., Rahman, M.M., Kadohashi, K. Maki, T., Hasegawa H. Effect of external iron and arsenic species on chelant-enhanced iron bioavailability and arsenic uptake in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Chemosphere*, 2011, 84:439–445.
- [44] Routh, J., Bhattacharya, A., Saraswathy, A., Jacks, G., Bhattacharya, P. Arsenic remobilization from sediments contaminated with tailings near the Adak mine in Västerbotten district (northern Sweden) [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, 92: 43–54.

- [45] Ruan X L, Zhang GL, Zhao YG, et al. Distribution and migration of heavy metals in soil profiles by high-resolution sampling [J]. *Environ Sci*, 2006, 27: 1020-1025
- [46] Ruby M V, Schoof R, Brattin W, et al. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33: 3697-3705.
- [47] Sahoo P K, Bhattacharyya P, Tripathy S, et al. Influence of different forms of acidities on soil microbiological properties and enzyme activities at an acid mine drainage contaminated site [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179, (1-3): 966-975.
- [48] Samuel, V.H., Rudy, S., Carlo, V. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122: 323-342.
- [49] Sanchez J., Marino N., Vaquero M.C., Ansorena J., Legorburu I. Metal pollution by old lead-zinc mines in Urumea river valley (Basque country, Spain). Soil, biota and sediment [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1998, 107 (1-4): 303-319.
- [50] Sauman, L.M. Fractionation method for soil microelements [J]. *Soil Science*, 1985, 140: 11-22.
- [51] Sheppard S C. Summary of phytotoxic levels of soil arsenic [J]. *Water Air and Soil Pollution*. 1992, 64: 539-550.
- [52] Sims J.T., Kline J.S. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge [J]. *Journal of Environment Quality*, 1991, 20: 387-396.
- [53] Slowey, A.J., Johnson, S.B., Newville, M., Brown, J.G.E. Speciation and colloid transport of arsenic from mine tailings [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22: 1884-898.
- [54] Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Applied Geochemistry*. 2002, 17, 517-568.
- [55] Stephen M, Roberts, William R, Weimar J R T, Vinson John W, Munson, Raymond J, Bergeron. Measurement of Arsenic Bioavailability in Soil Using a Primate Model [J]. *Toxicological sciences*, 2002, 67, 303-310.
- [56] Sun X H, Dorner H E. Adsorption and oxidation of arsenate on goethite [J]. *Soil Science*. 1998, 163: 278-287.
- [57] Tang X Y, Zhu Y G, Shan X Q, et al. The ageing effect on the bioaccessibility and

- fractionation of arsenic in soils from China [J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 1183-1190.
- [58] Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-850.
- [59] Udovic, M. and McBride, M.B. Influence of compost addition on lead and arsenic bioavailability in reclaimed orchard soil assessed using *Porcellio scaber* bioaccumulation test [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 205-206:144-149.
- [60] Vega F A, Covelo E F, Andrade M L, et al. Relation between heavy metals content and soil properties in minesoils [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 524: 141-150.
- [61] Zuddas P., Podda F. Variations in physico-chemical properties of water associated with bio-precipitation of hydrozincite $[Zn_5(CO_3)_2(OH)_6]$ in the waters of Rio Naracauli, Sardinia (Italy) [J]. *Applied Geochemistry*. 2005, 20 (3): 507-517.
- [62] 陈怀满, 郑春荣, 涂从, 等. 中国土壤重金属污染现状与防治对策[J]. *人类环境杂志*, 1999, 28(2): 130-134.
- [63] 陈怀满等著. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002, 46-54
- [64] 陈俊坚, 张会化, 曾晓舵等. 广东省土壤砷元素空间变异性环境意义[J]. *生态环境学报*. 2011, 20 (5): 956-961.
- [65] 常思敏, 马新民, 蒋媛媛, 等. 土壤砷污染及其对作物毒害研究进展[J]. *河南农业大学学报*, 2005, 39(20): 161-166.
- [66] 储玲, 王友保, 丁佳红, 等. 铜对三叶草—土壤酶系统的影响. *应用生态学报*[J]. 2005, 16(12): 2413-2417.
- [67] 傅平. 砷的地球化学屏障作用初探[J]. *重庆环境科学*, 1999, 21(6): 48-49.
- [68] 国家环境保护局. 中国环境保护 21 世纪议程[M]. 北京: 中国环境出版社, 1995.
- [69] GB 3838-2002, 中华人民共和国地表水环境质量标准[S].
- [70] GB 15618-1995, 中华人民共和国土壤环境质量标准[S].
- [71] GB 18406.2-2001, 中华人民共和国农产品安全质量 无公害水果安全要求[S].
- [72] 顾继光, 周启星, 王新. 土壤重金属污染的治理途径及其研究进展[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2003, 11 (2) : 143-151.
- [73] 韩桂琪, 王彬, 徐卫红, 等. 重金属 Cd、Zn、Cu、Pb 复合污染对土壤微生物和酶活性的影响[J]. *水土保持学报*, 2010, 24(5): 238-242.
- [74] 胡留杰, 曾希柏, 白玲玉, 李莲芳. 山东寿光设施菜地土壤砷含量及形态[J]. *应*

- 用生态学报, 2011, 22(1): 201-205.
- [75] 蒋成爱, 吴启堂, 陈杖榴. 土壤中砷污染研究进展[J]. 土壤, 2004, 36 (3): 264-270.
- [76] 可欣, 李培军, 巩宗强, 等. 重金属污染土壤修复技术中有关淋洗剂的研究进展[J]. 生态学杂志, 2004, 23(5): 145-149.
- [77] 李非里, 刘从强, 宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述[J]. 中国环境监测, 2005. 21(4): 21-22.
- [78] 李月芬, 王冬艳, 汤洁, 等. 吉林西部土壤砷的形态分布及其与土壤性质的关系研究[J]. 农业环境科学学报. 2012, 31(3): 516-522.
- [79] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社出版, 1992.
- [80] 刘玲. 砷污染土壤中砷氧化菌的筛选[D]. 广东工业大学, 2007, 05.
- [81] 刘志红, 杨秀环, 张展霞. 树脂快速静态分离-石墨炉原子吸收光谱法测定砷的形态化合物[J]. 分析化学, 1994, 22(5): 468-471.
- [82] 林文杰, 肖唐付, 周晚春, 等. 黔西土法炼锌区 Pb、Zn、Cd 地球化学迁移特征[J]. 环境科学, 2009, 30(7) : 2065-2070.
- [83] 罗虹, 刘鹏, 宋小敏. 重金属镉、铜、镍复合污染对土壤酶活性的影响[J]. 水土保持学报, 2006, 20(2): 94-97.
- [84] 聂斌斌, 蔡强国, 张卓文, 等. 植被恢复过程中土壤有机质和全氮的变化特征及区域差异[J]. 中国生态农业学报, 2011, 19(2): 363-371.
- [85] 青长乐, 牟树森, 蒲富永, 等. 1992. 论土壤重金属毒性临界值[J]. 农业环境保护, 11(2): 51-56.
- [86] 师荣光, 周其文, 赵玉杰, 刘书田, 白晓瑞, 刘凤枝. 不同土地利用类型下土壤-农作物砷的积累特征及健康风险[J]. 土壤学报, 2011, 48(4): 751-758.
- [87] 石荣, 贾永锋, 王承智. 土壤矿物质吸附砷的研究进展[J]. 土壤通报, 2007, 38(3): 584-589.
- [88] 孙歆, 韦朝阳, 王五一. 土壤中砷的形态分析和生物有效性研究进展[J]. 地球科学进展, 2006, 21(6): 625-632.
- [89] 王英辉, 陈学军. 金属矿山废弃地生态恢复技术[J]. 金属矿山, 2007, 6: 4-8.
- [90] 韦东甫, 华路, 白玲玉, 师俊奇. 土壤对砷的缓冲性与砷的生物效应及形态分布

- [J], 土壤, 1996, 2: 94-97.
- [91] 吴锡, 许丽英, 张雪霞, 宋雨, 王新, 贾永峰. 缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究[J]. 环境科学, 2012, 33: 273-279.
- [92] 项萌, 张国平, 李玲, 等. 广西铅锑矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 266-272.
- [93] 谢志南, 庄伊美, 王仁玗, 等. 福建亚热带果园土壤pH值与有效态养分含量的相关性[J]. 园艺学报, 1997, 24(3): 209-214.
- [94] 熊柳梅, 周柳强, 谢如林, 等. 香蕉地土壤 pH 的空间变异及其对土壤速效钾的影响[J]. 广西农业科学, 2006, 37(1): 40-43.
- [95] 杨建华, 方一庆. 莲花山钨矿环境整治见效[N]. 中国矿业报, 2007, 11月20日.
- [96] 张国祥, 杨居荣, 华珞. 土壤环境中的砷及其生态效应[J]. 土壤, 1996, 2: 64-68.
- [97] 张辉. 风化作用与金属污染讨论[J]. 矿物岩石地球化学通报. 2003, 22 (2): 149-151.
- [98] 章明奎. 污染土壤中重金属的优势流迁移[J]. 环境科学学报, 2005, 25 (2) : 192-197
- [99] 赵静, 沈向, 李欣, 等. 梨园土壤 pH 值与其有效养分相关性分析[J]. 北方园艺, 2009, 11: 5-8.
- [100] 智颖飙, 王再岚, 马中, 等. 鄂尔多斯地区公路沿线土壤重金属形态与生物有效性[J]. 生态学报, 2007, 27(5): 2031-2040.

致 谢

本论文工作主要是在环境地球化学国家重点实验室开放基金（SKLEG8006）和广东省科技计划项目（2010B031800008；2011B030900010）资助下完成。

本论文的完成得到导师肖唐付研究员的悉心指导。导师对科学事业的执着和热情指引着我的研究工作，导师渊博的专业知识、敏锐的观察力、开拓科学思维使我收益非浅，也成为我在科研工作中努力进取的动力。感激之情，无以言表，在此，默默的祝愿恩师及家人平安幸福。

论文工作中还得到肖唐付老师课题组的宁增平博士、周广柱博士后、贾彦龙博士、刘益章博士等人的大力支持和帮助，特表感谢。在研究过程中，得到了韩山师范学院衷明华教授、吴云影教授、任乃林教授、黄俊生、赖鹤鋈老师大力支持和帮助，在此深表感谢！

感谢中国科学院地球化学研究所教育处王宁处长及其他老师在我博士后期间提供了热情帮助。在研究过程过程，得到家人的支持和理解，在此深表感谢！

博士后期间发表论文

1. **Lin Wenjie**, Xiao Tangfu, Wu Yunying. Hyperaccumulation of zinc by *Corydalis davidii* in Zn-polluted soils. *Chemosphere*, 2012, 86, 837-842.
2. **Wenjie Lin** , Chulian Chen, Subiao Xu. Heavy metal contamination and environmental concerns on orchard at abandoned tungsten mine, southern China. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 295-298: 1609-1614.
3. **林文杰**, 周晚春, 刘岱纯. 彩塘电镀区底泥重金属污染与释放特征. *环境化学*, 2012, 31(12): 1979-1984.
4. **林文杰**, 吴荣华, 郑泽成, 林东升. 贵屿电子垃圾处理对河流底泥及土壤重金属污染. *生态环境学报*, 2011, 20(1): 160-163.
5. **林文杰**. 电镀废水铬污染特征及调控. *环境科学与技术*, 2010, 33(8): 156-158.
6. **林文杰**. 莲花山钨矿区土壤重金属污染与理化特征. *土壤通报*, 2013 (待刊) .
7. **林文杰**, 肖唐付. 赫章土法炼锌区基质改良对刺槐生长的影响. *生态与农村环境学报*, 2013 (待刊) .