

# 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

项萌<sup>1,2</sup> 张国平<sup>1\*</sup> 李玲<sup>1,2</sup> 魏晓飞<sup>1,2</sup> 蔡永兵<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 为探讨铅锑冶炼区重金属在土壤中分布及迁移特征, 在广西河池铅锑矿冶炼区周围根据不同土壤利用类型分别选取菜地土壤、荒地土壤、林地土壤这3个典型剖面, 对区域内土壤剖面及孔隙水中重金属的迁移分布特征进行了研究。结果表明, 3个剖面中重金属元素 Sb、Pb、As、Cu 明显在表层富集, 最高值都出现在 0~2 cm 的表层土壤中; Sb、Pb 和 As 在剖面 60 cm 以下有增加的趋势。土壤剖面中重金属元素淋溶难易的总体顺序为: Sb > As > Cu > Al, Pb。土壤的耕作对重金属在剖面中的下渗迁移具有一定的影响。表层土壤孔隙水中高含量的重金属可能对作物造成毒害影响, 并通过食物链危害居民的健康。Sb、As 相对于 Pb 容易从土壤进入孔隙水, 在剖面中迁移。

**关键词:** 锑; 重金属; 土壤; 冶炼区; 剖面; 孔隙水

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0266-07

## Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China

XIANG Meng<sup>1,2</sup>, ZHANG Guo-ping<sup>1</sup>, LI Ling<sup>1,2</sup>, WEI Xiao-fei<sup>1,2</sup>, CAI Yong-bin<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** In the area around an antimony-lead smelter, soil and soil water samples were collected from different soil profiles in vegetable field, uncultivated field and wood field. The distribution and migration of heavy metals in soil profile were investigated. In soil, Sb, Pb, Cu and Cd are found to accumulate in the topsoil layer, and decrease rapidly with the depth. However, Sb, Pb, and As appear to accumulate below 60 cm. Sb and As show a much stronger affinity to the pore water than Pb. In consequence, different soil utilization types lead to different effects of heavy metals migration in soil profile. Furthermore, Sb and As show a higher potential to migrate along the soil profile than that of Pb. In addition, the high content of heavy metals in the topsoil may be absorbed by crops post to desorption in soil water, and possibly form a threat to human health.

**Key words:** antimony; heavy metals; soil; smelter; soil profile; soil pore water

土壤重金属元素含量除受其成土母质的影响外, 还主要受人类活动的影响<sup>[1]</sup>。其中矿山开采与冶炼对土壤污染最大<sup>[2,3]</sup>。矿石的冶炼会带来一系列的环境问题, 冶炼炉渣、废水、废气会向环境释放大量的重金属元素; 冶炼厂的烟尘是冶炼厂的主要污染源, 烟尘中含有大量重金属元素, 烟尘的干湿沉降使得重金属物质进入土壤环境, 造成土壤污染。土壤重金属含量污染不但影响种植作物的产量与品质, 还通过食物链对动物和人体产生危害<sup>[4-6]</sup>。而且也是影响大气和水环境质量的重要污染源。因此, 其成为当今环境科学领域的研究热点<sup>[7]</sup>。

本研究选择广西河池冶炼厂周边区域土壤剖面作为对象, 测定了3个不同土壤利用类型剖面以及孔隙水中重金属的含量, 分析了沉降在土壤表层的重金属向下迁移的特征, 评价了对地下水影响的可能性, 旨在为该地区土壤的合理利用以及开展污染

土壤的修复提供科学依据。

### 1 研究区域及冶炼厂概况

所研究的冶炼厂位于广西西北部河池市金城江区, 北纬 108°02′, 东经 24°42′, 海拔 192 m, 附近有江辽、江叶、上屯、下屯这4个村落。冶炼厂三面环山, 背靠将军山, 南临乾独大山, 西南方向为一无名山。由于锑冶炼厂位于山间谷地, 地形闭塞, 废气烟尘往往难以扩散, 易在局部富集、沉降, 造成冶炼厂周围环境污染更加严重, 引起树木枯死, 农作物欠收, 对人体健康也有很大危害。

收稿日期: 2011-01-17; 修订日期: 2011-03-08

基金项目: 中国科学院重要方向项目(KZCX2-YW-435); 国家自然科学基金项目(40973084, 41021062, 40773073)

作者简介: 项萌(1984~)男, 博士研究生, 主要研究方向为矿山环境地球化学, E-mail: xiangmeng06@mails.gucas.ac.cn

\* 通讯联系人, E-mail: guoping.zhang@tom.com

冶炼厂始建于1992年5月,于2008年10月停产,污染持续时间约为16 a。冶炼车间虽然有铜铋回收、碱渣处理、锑白生产、重选焦锑生产等工序,但是并不具有完善的综合回收系统及废水、废渣、废气治理等设施。工艺炉窑具有处理单锑矿、单铅矿、铅锑矿和其他含铅、锑、银物料的能力,冶炼矿石主要是辉锑矿( $Sb_2S_3$ )、辉锑铁矿( $FeSb_2S_4$ )、斜硫锑铅矿( $Pb_5Sb_8S_{17}$ )等。日产锑铜合金180 t,熔析炉2台月产铅铋合金240 t,碱渣、重选回收渣中铅锑有价金属,锑白炉两台月产锑白240 t,焦锑工序日产交替酸钠120 t。实现综合回收的配套车间同时生产化工产品焦锑酸钠。

## 2 样品采集与试验方法

于2010年5月在广西省河池铅锑矿冶炼区周边距离冶炼厂相等距离(20 m),根据不同土壤利用类型分别选取菜地土壤剖面、荒地土壤剖面、林地土壤剖面3个典型剖面,采集剖面土壤样和原位土壤孔隙水。并且在冶炼厂的西南方向约8 400 m位置采集3个表层土壤样作为参照点,此处样点远离冶炼厂及城区。土壤类型均为淋溶棕色石灰土。

土壤孔隙水的采样用荷兰EIJKELKAMP公司生产的Rhizon土壤孔隙水取样装置,示意图见图1。样品采集前1 d当地气温:5~10℃,降雨时间3 h,降雨量5 mm,空气相对湿度91%。取样时将打湿的取样器水平放置在标定位置的土壤中。在插入过程中用水做润滑剂。由于它对土壤的干扰很小,土壤很快就能恢复常态,因此取样器可以与土壤保持良好的接触。在土壤孔隙水取样器尾部接一根注射器,然后将它推成真空管状态。用垫片使注射器保持真空状态,保持6~12 h,直到孔隙水的采集量达到实验室分析需要的量(约5 mL左右)。选取荒地土壤剖面进行土壤孔隙水采样。在剖面35 cm以下位置因为土层板结,无法采集到足量可用于实验室分析的孔隙水样品。将所收集的雨水和采集的孔隙水样装于预先洗净的聚乙烯瓶中,运回实验室后于4℃保存,待测。

土壤消解方法:①准确称取10 mg土壤样品于聚四氟乙烯闷罐内,加入1 mL  $HNO_3$ 和0.5 mL HF溶液。盖上盖子后将聚四氟乙烯闷罐放置于配套钢管中密封;②将钢罐放入恒温箱中加热(170℃内部压力约为790 kPa)消解12 h或过夜;③将钢罐从烘箱中取出,冷却至室温,将聚四氟乙烯闷罐从钢罐中取出,并将聚四氟乙烯闷罐盖去除,放置于电热

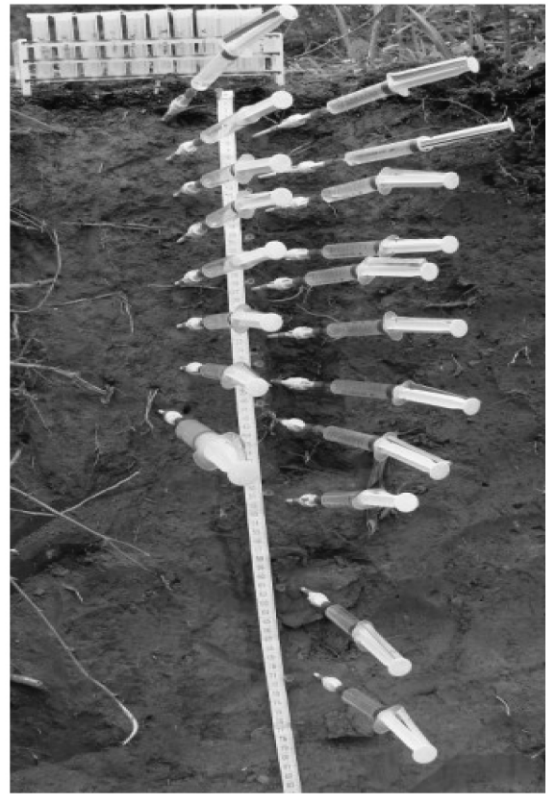


图1 土壤孔隙水采样示意

Fig. 1 Soil pore water collection

板上加热(80~90℃)蒸至近干;④然后再加入1 mL  $HNO_3$ 再次加热,蒸干。将消解液转移至100 mL容量瓶中,并用超纯水定容至100 mL。取10 mL样品,用电感耦合等离子体质谱仪ICP-MS(Platform ICP,英国Micromass公司)测定重金属元素含量。

土壤样品用X-射线粉晶衍射仪(XRD,日本理学公司D/Max-2200型)分析样品矿物相组成。土壤消解溶液以及土壤剖面孔隙水用等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国Varian公司Vista MPX型)测定 $Ca^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 含量。土壤剖面孔隙水用离子色谱仪(美国戴安公司Dionex ICS-90型)测定阴离子 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 和 $NO_3^-$ 含量。用重铬酸钾容量法-外加热法测量有机质含量(OM);用 $BaCl_2$ - $MgSO_4$ (强迫交换)法测量阳离子交换量CEC<sup>[8]</sup>。

样品处理过程所用 $HNO_3$ 和HF均已经过亚沸蒸馏净化,所用水为用美国Milli-Q系统生产的去离子水。通过测定消解空白和参考标准样(国家标准物质中心,土壤GBW-07404)对土壤样品的测定进行质量控制。该参考标准样的参考值: $\omega(Sb)$ 为(6.3±1.1)  $mg \cdot kg^{-1}$ 、 $\omega(As)$ 为(58±6)  $mg \cdot kg^{-1}$ 、 $\omega(Pb)$ 为(58±5)  $mg \cdot kg^{-1}$ 。测定值: $\omega(Sb)$ 为(6.0±0.7)  $mg \cdot kg^{-1}$ 、 $\omega(As)$ 为(56±3)  $mg \cdot kg^{-1}$ 、 $\omega(Pb)$ 为(55±

1.2)  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 误差范围分别为 3.4%、4.8% 和 4.6%. 土壤样品的分析结果均以干质量计.

### 3 结果与分析

#### 3.1 剖面土壤理化性质及重金属的分布

荒地剖面的 pH 值范围在  $7.62 \pm 0.25$ , 林地剖面的 pH 值范围在  $7.43 \pm 0.17$ , 菜地剖面的 pH 值范围在  $6.53 \pm 0.12$ . pH 值在剖面中的变化不明显. 土壤剖面的 OM 值如图 2 所示.

表层污染土壤中 4 种重金属 Pb、Sb、As、Cu 在土壤中的含量呈现  $\text{Pb} > \text{Sb} > \text{As} > \text{Cu}$  的趋势; Pb、Sb、As、Cu 分别达到背景值的 57.7、52、19.6 和 9.6 倍.

冶炼厂周边 3 个不同土壤利用类型(林地、菜地、荒地)共 3 个剖面上重金属 Sb、Pb、As、Cu 的分布如图 2 所示. 通过图 2 可以看出各种重金属在各剖面中的分布具有不同的特征.

从图 2 中可以看出, 对于未受人为扰动的自然林地剖面的重金属含量 Sb、Pb 与 As、Cu 的分布特点有所不同. Sb、Pb 含量最高值都出现在 0~2 cm 的表层土壤中. Sb 和 Pb 在 0~10 cm 范围含量迅速降低, 自 10 cm 以下, 在 10~35 cm 范围呈缓慢降低的趋势, 在 35~60 cm 范围含量相对稳定, 变化较小, 而在 60 cm 往下有缓慢增加的趋势. As 和 Cu 表现出不同的特点, 峰值并不在剖面的表层, As 的峰区出现在 70 cm 以下, Cu 的峰区则出现在 20~30 cm.

菜地剖面中重金属的分布, Sb、Pb、As、Cu 含量特征较为相似. 最高值都出现在 0~2 cm 的表层土壤中, Sb、Pb、Cu、As 从 0~20 cm 范围含量迅速降低, 20~90 cm 范围含量相对稳定, 变化较小. 可能是由于该剖面在 20 cm 以下的土壤基本未受到人为的扰动, 表层土壤的重金属难以向下迁移.

荒地剖面重金属的含量除 Zn 外, Sb 和 As 含量变化特征较为相似, Pb 和 Cu 含量变化特征较为相似. Pb 和 Cu 最高值都出现在 0~2 cm 的表层土壤中, 0~15 cm 范围含量迅速降低, 15~90 cm 范围含量相对稳定, 变化较小. Sb 和 As 0~35 cm 范围含量迅速降低, 35~60 cm 范围含量相对稳定, 变化较小, 60 cm 以下又有降低的趋势.

#### 3.2 剖面孔隙水中重金属及主要离子的分布

孔隙水是土壤的重要组成部分之一. 土壤剖面的土层内各种物质的运移, 主要是以溶液的形式进行的, 也就是说, 这些物质同液态土壤水一起运移.

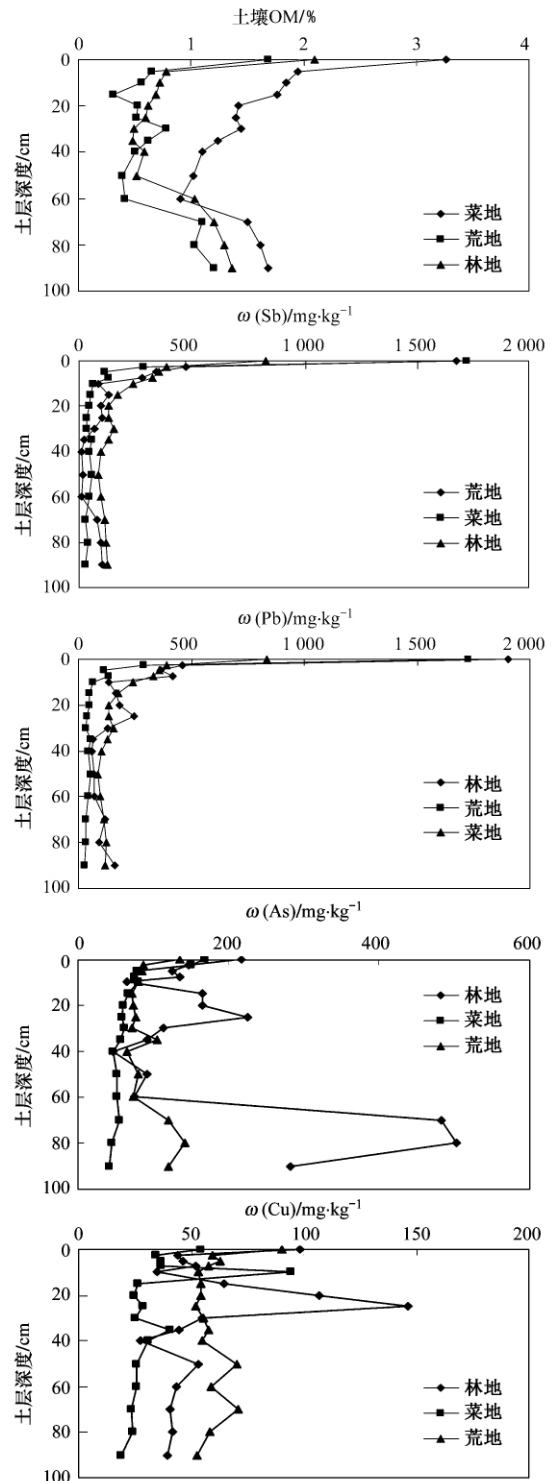


图 2 土壤剖面 OM、 $\omega(\text{Sb})$ 、 $\omega(\text{Pb})$ 、 $\omega(\text{As})$  和  $\omega(\text{Cu})$  的垂向变化

Fig. 2 Concentration of Sb, Pb, As, Cu and OM in different soil profiles

同时, 孔隙水在很大程度上参与了土壤内进行的许多物质转化过程: 如矿物质风化、有机化合物的合成和分解等<sup>[9]</sup>. 8 种重金属在土壤孔隙水中的衰减如图 3 所示. 剖面孔隙水中阴离子和阳离子的含量如

表 1 所示.

从图 3 和表 1 中可以看出: 8 种重金属元素在土壤孔隙水中的最高值都出现在 5 cm 处. Sb、Zn 在 5 ~ 10 cm 范围含量迅速降低, 在 10 ~ 15 cm 范围含量又有一个迅速降低的过程, 15 cm 以下范围含量相对稳定, 变化较小; Pb、Cu、As、Fe、Al 在 5 ~ 10 cm 范围含量迅速降低, 10 cm 以下范围含量相对稳定, 变化较小; Mn 在剖面自上而下孔隙水中的含量呈现渐进衰减的趋势; Ca<sup>2+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 在剖面各个位置孔隙水中含量较为均一, 变化不明显; K<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 在 5 ~ 15 cm 范围含量迅速降低, 15 cm 以下范围含量相对稳定, 变化较小; Cl<sup>-</sup> 呈现出自上而下逐渐升高的趋势而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 则呈现自上而下逐渐降低的相反趋势.

### 3.3 剖面土壤的矿物组成

选取荒地剖面典型位置做矿物相做定性分析, 结果如表 2 所示.

从表 2 中可以看出: 剖面各个位置土壤的矿物相都以石英为主, 不同的是: 表层土壤中没有矿物锐钛矿; 30 cm 以下的土壤中有矿物蒙脱石的出现; 60 cm 以下的土壤中有矿物白云石的出现.

## 4 讨论

### 4.1 表层土壤中重金属的淋出

重金属在土壤剖面中向下迁移的能力与表层土

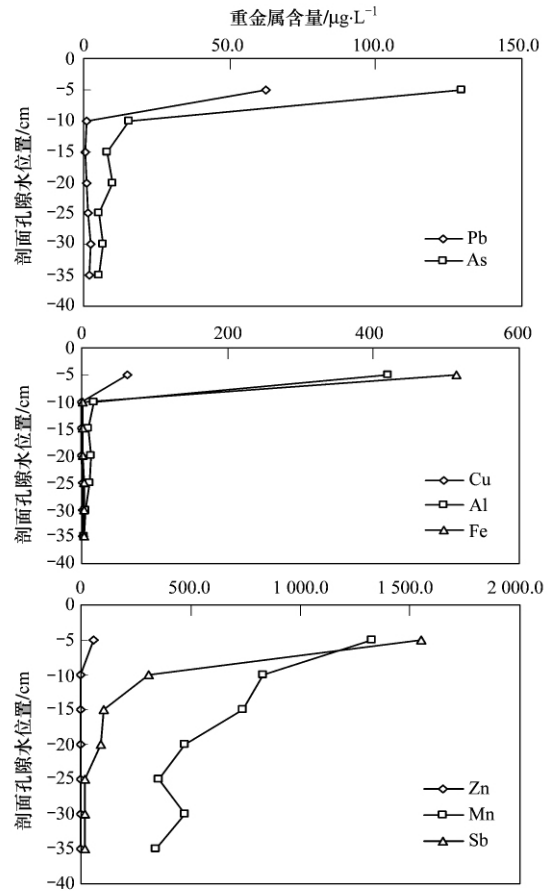


图 3 土壤剖面孔隙水中重金属的垂向变化  
Fig.3 Concentration of heavy metals in pore water from different soil profiles

表 1 阴离子和阳离子在剖面孔隙水中的含量/mg·L<sup>-1</sup>  
Table 1 Anion and cation content in the pore water/mg·L<sup>-1</sup>

项目	5 cm	10 cm	15 cm	20 cm	25 cm	30 cm	35 cm
Ca <sup>2+</sup>	4.8	4.7	3.0	3.1	3.0	4.0	3.5
Na <sup>+</sup>	0.2	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3	0.9
K <sup>+</sup>	1.6	0.4	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1
Mg <sup>2+</sup>	1.8	1.2	0.4	0.4	0.3	0.2	0.4
Cl <sup>-</sup>	0.8	2.3	2.6	3.0	3.7	3.9	4.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.5	0.8	0.3	0.5	0.1	0.4	0.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.6	6.0	3.0	2.0	2.6	2.0	1.7

表 2 荒地剖面不同位置的矿物相组成  
Table 2 Mineral phase composition of wasteland profile at different locations

位置	矿物相
表层	石英 斜长石 高岭石 绿泥石
5 cm	石英 伊利石 高岭石 锐钛矿
30 cm	石英 蒙脱石 伊利石 高岭石 锐钛矿
60 cm	石英 蒙脱石 高岭石 锐钛矿 白云石
80 cm	石英 蒙脱石 角闪石 锐钛矿 白云石

壤中重金属的溶出能力有关. 通过对表层土壤-孔隙水中重金属含量的比较, 可归纳出表层土壤重金属被雨水淋出的难易程度. 用  $n$  表示重金属的淋出能力大小  $n$  为 5 cm 处孔隙水中重金属的含量/表层土壤的重金属含量. 可得到重金属从土壤进入孔隙水的难易程度为: Sb ( $n = 0.84$ ) > As ( $n = 0.46$ ) > Mn ( $n = 0.30$ ) > Pb ( $n = 0.08$ ) > Al ( $n = 0.04$ ). 可见重金属元素 Sb、As 容易从土壤进入孔隙水, 而 Pb

很难从土壤进入到孔隙水中。在典型的地表环境 (pH 6.5 ~ 8.5) 中, Sb 以氧阴离子  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  (或  $\text{SbOH}_5^-$ ) 的形式存在, As 以氧阴离子  $\text{HAsO}_4^{2-}$  的形式存在, 均带负电荷<sup>[10, 11]</sup>。Sb、As 的这一特点与 Pb (带正电荷) 是截然相反的。离子电荷的不同导致了 Sb、As 与 Pb 在土壤中表现出相反的吸附/释放特征。这与 Masscheleyn 等<sup>[12]</sup>的研究结果, 在弱碱性环境的土壤中, Sb、As 明显地被释放到土壤溶液中相一致。

#### 4.2 土壤剖面中重金属向下迁移的规律

重金属在剖面中的分布基本特点为表层富集, 往下含量降低。通过分析 3 个剖面重金属含量的分布, 发现 Sb、Cu、Pb、As 在剖面的最上层(或耕作层)含量最高, 在土壤表层以下一定范围内的土层中重金属含量逐渐降低。表层土壤重金属含量最高是由于烟尘沉降在表层, 重金属的污染随时间的推移而逐渐累积。下层土壤中重金属含量低, 则是由于土壤的机械截留、有机质的固定、土壤胶体的吸附等对重金属向下迁移有很大的阻滞作用, 使得重金属向下迁移缓慢<sup>[13]</sup>。从图 2 可以看出: 重金属在剖面中的分布规律与土壤 OM 的变化具有很好的一致性, 最高值都出现在表层, 在 0 ~ 20 cm 迅速衰减。有研究表明, 有机质含量是影响重金属形态和迁移的重要因素<sup>[14]</sup>。

重金属在剖面中的迁移主要是通过孔隙水作为介质迁移的。表 1 中可以看出:  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度在孔隙水中的变化与孔隙水中 Sb、Pb、Zn、As 的含量变化具有很好的一致性。剖面 15 cm 以下位置孔隙水中的含量变化可能主要受  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度的影响。有研究表明  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度对 Cd、Zn 化学活性形态影响明显而对 Pb 化学活性形态影响不大,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度的减少会使得活性态的 Zn、As、Cd 比例减少<sup>[15]</sup>。20 cm 以下土壤中重金属的含量基本比较低且比较稳定, 活性态比例降低则造成了以下的孔隙水中的重金属含量降低。

$\text{Ca}^{2+}$  的含量在剖面孔隙水的各个位置变化不大, 是由于土壤受降水淋溶, 将土壤中的易溶性盐分如碳酸氢钙和硫酸钙等淋洗出土体。这可能也是造成土壤剖面 60 cm 位置以下重金属含量有增加趋势的原因。

Sb、Pb、Zn、As、Cd 在孔隙水中的变化与阳离子的交换量的变化特征较为一致, 即在剖面 0 ~ 15 cm 区间孔隙水中减少的较快, 在剖面 15 cm 以下区间孔隙水中含量较为稳定。前人研究表明淋滤液中

$\text{Ca}^{2+}$  对重金属解吸及化学形态分布的影响比  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  明显,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增加更能促进土壤中交换态重金属的解吸<sup>[16]</sup>。

#### 4.2.1 不同重金属元素在土壤剖面向下迁移特点

3 个剖面分别代表不同的土壤利用方式, 其外源输入重金属的方式也不完全相同。根据 3 个剖面的元素分布来看, 不同的重金属在一个剖面上的分布也不完全相同, 不同类型的剖面其各种重金属的分布不一样。未受人为活动扰动的林地和荒地, 其表层富集的重金属主要来源于冶炼厂烟气的干湿沉降, 剖面中重金属的迁移未受到人为的影响, 重金属从土壤的表层向下逐渐降低。菜地剖面, 其重金属来源除冶炼厂烟气干湿沉降外, 施肥、灌溉水也会输入重金属。表层受到人为耕作的影响, 耕作层下面的土壤基本上没有受到表层污染物的影响, 重金属的含量都很低。

重金属在土壤剖面向下迁移的特点与重金属自身的性质有关。通过 5 cm 和 10 cm 处孔隙水中重金属的含量比值可以发现不同重金属元素在土壤垂向的变化特征, 用  $m$  表示重金属在孔隙水中垂向的衰减能力,  $m$  为 5 cm 处孔隙水中重金属的含量/10 cm 处孔隙水中重金属的含量。重金属在孔隙水中垂向的衰减能力大小为:  $\text{Mn} (m = 0.63) > \text{Zn} (m = 0.35) > \text{Cd} (m = 0.28) > \text{Sb} (m = 0.2) > \text{Cu} (m = 0.19) > \text{Al} (m = 0.04) > \text{Pb} (m = 0.01) > \text{Fe} (m = 0.004)$ 。Pb、Zn、Cd 这 3 种元素移动性依次为:  $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb}$ 。这与阮心玲等<sup>[17]</sup>应用重金属与相对稳定的参比元素 Ti 的比值得出的  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$  的结论, 及 Sterckeman 等<sup>[18]</sup>根据滞留系数得出的  $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn}$  的结论不完全一致; 而与南忠仁等<sup>[19]</sup>在干旱区耕作土壤剖面中利用各土层元素淋失比率和吴燕玉等<sup>[20]</sup>利用土柱模拟研究得出的  $\text{Cd} > \text{Pb}$  结果一致。可见 Sb、Zn、Cd 向下衰减慢, 说明不易被吸附, 向下迁移能力强; 而 Pb 很难向下迁移, 吸附能力强。

#### 4.2.2 耕作方式不同对土壤剖面重金属向下迁移的影响

从图 2 中可以看出: 菜地与林地、荒地剖面中重金属的分布具有明显不同的特征, 重金属除 Sb、Pb、Zn、As、Cd 在菜地剖面中的变化较为均一, 在表层到 20 cm 位置急剧下降, 在 20 cm 往下缓慢均匀减少。深层土壤中的重金属要明显低于林地、荒地。其原因可能菜地属于耕作土, 人为扰动改变了表层土壤的理化性质。如翻耕可以使得土壤的孔隙度增大、容重减少, 菜地的灌溉可使得土壤的水分含量增加

等. 孔隙度、容重、水分含量又决定了土壤的入渗性能<sup>[19]</sup>. 杨金玲等<sup>[21]</sup>对南京郊区土壤的水分入渗性能特征研究发现, 荒地改种蔬菜 3~4 a 就存在着犁地层和黏重的隔水层, 犁地层和黏重隔水层的具体位置又有所差异.

#### 4.2.3 土壤矿物相对重金属在剖面迁移的影响

从图 2 中可以看出: Sb、Pb 和 As 在未受人为活动影响的荒地、林地剖面 60 cm 以下有增加的趋势. 通过剖面土壤的矿物相分析可以发现: 60 cm 以下的土壤中有矿物白云石出现, 可能是在半干旱的成土环境中, 由于降水量相对较少, 土壤受降水淋溶较弱, 只能将土壤中的易溶性盐分(如氯化钠、碳酸氢钠、碳酸氢钙和硫酸钙等)淋洗出土体, 硅、铝、铁基本上未移动, 钙、镁只有部分淋失, 部分仍残留在土壤中. 因此, 土壤胶体表面和土壤溶液中多为钙离子、镁离子所饱和, 使土壤呈现碱性或中性. 在雨季, 这些钙镁离子与土壤腐殖质矿质化所产生的碳酸结合, 形成重碳酸盐, 向下部移动并淀积在土壤剖面此位置形成钙积层, 使得重金属在这个位置有富集的现象.

#### 4.3 重金属对土壤水及地下水影响分析

重金属在剖面的迁移一方面是由于剖面不同层位重金属含量的梯度效应; 另一方面则主要是随孔隙水在土壤剖面进行迁移. 从图 3 中可以看出: 重金属元素 Sb、Pb、Zn、As 的含量在剖面 5~10 cm 区间孔隙水中变化最为显著. Sb、Pb、Zn、As 的含量分别急剧下降了 80.0%、98.7%、95.5%、88.2%. 在剖面 10~15 cm 区间孔隙水中含量有不同程度的降低, 其中 Sb 的降幅较为明显. 在剖面 15 cm 以下位置孔隙水中的含量变化不大. 造成这一分布规律的原因可能是由于在土壤剖面中, 重金属在表层土壤中的含量要明显高于下层土壤, 15 cm 以下土壤中重金属的含量变化不明显. 而孔隙水中重金属的含量又取决于重金属在土壤-孔隙水之间的吸附解吸过程.

孔隙水中重金属的含量主要集中在 20 cm 之内的位置, 孔隙水是土壤上植物的主要水分来源, 植物的根际作用也主要发生在这个位置. 孔隙水中高含量的重金属可能对作物造成毒害影响, 并通过食物链危害居民的健康. 剖面下层土壤中仍有一定含量的重金属, Sb、Pb 和 As 在剖面 60 cm 以下有增加的趋势, 可能对地下水水质造成潜在威胁.

## 5 结论

(1) 菜地土壤、荒地土壤、林地土壤 3 个剖面中

重金属最高值都出现在 0~2 cm 的表层土壤中. 重金属元素在 0~20 cm 的范围内快速衰减, 在 20 cm 以下土层中含量变化不大. Sb、Pb 和 As 在剖面 60 cm 以下有增加的趋势, 可能对地下水水质造成潜在威胁.

(2) 重金属的含量主要存在于表层的土壤孔隙水中, Sb、As 相对于 Pb 容易从土壤进入孔隙水, 在剖面中迁移. 孔隙水中高含量的重金属可能对作物造成毒害影响, 并通过食物链危害居民的健康.

(3) 土壤利用类型的不同会造成重金属在剖面中的迁移呈现不同的特征. 菜地剖面由于耕作的扰动会使得土壤的孔隙度增大、容重减少, 菜地的灌溉可使得土壤的水分含量增加, 导致重金属在菜地剖面的变化较为均一.

#### 参考文献:

- [1] 杨国义, 张天彬, 万洪富, 等. 广东省典型区域农业土壤中重金属污染空间差异及原因分析 [J]. 土壤, 2007, 39(3): 387-392.
- [2] Liao G L, Liao D X, Li Q M. Heavy metals contamination characteristics in soil of different mining activity zones [J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2008, 18(1): 207-211.
- [3] 李玲, 张国平, 刘虹, 等. 广西大厂多金属矿区河流中 Sb 和 As 的迁移及环境影响 [J]. 环境科学研究, 2009, 22(6): 682-687.
- [4] Boularbah A, Schwartz C, Bitton G, et al. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 1. use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils [J]. Chemosphere, 2006, 63(5): 802-810.
- [5] Bhogal A, Nicholson F A, Chambers B J, et al. Effects of past sewage sludge additions on heavy metal availability in light textured soils: implications for crop yields and metal uptakes [J]. Environmental Pollution, 2003, 121(3): 413-423.
- [6] Gioacchino M D, Petrarca C, Perrone A, et al. Autophagy as an ultrastructural marker of heavy metal toxicity in human cord blood hematopoietic stem cells [J]. Science of the Total Environment, 2008, 392(1): 50-58.
- [7] 王鑫, 孙丽娜, 孙铁珩, 等. 细河流域土壤中重金属的污染现状及潜在生态风险 [J]. 环境科学研究, 2009, 22(1): 66-70.
- [8] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 1999. 145-148.
- [9] 黄昌勇. 土壤学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1999. 98-101.
- [10] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence [J]. Earth-Science Reviews, 2002, 57(1-2): 125-176.
- [11] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J].

- Applied Geochemistry, 2002, **17**(2): 517-568.
- [12] Masscheleyn P H, Delaune R D, Patrick W H Jr. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil [J]. Environmental Science and Technology, 1991, **25**(8): 1414-1419.
- [13] Turer D G, Maynard B J. Heavy metal contamination in highway soils. Comparison of Corpus Christi, Texas and Cincinnati. Ohio shows organic matter is key to mobility [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2003, **4**(4): 235-245.
- [14] Hesterberg D. Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 1998, **67**(2-3): 121-133.
- [15] Alam M G M, Tokunaga S, Maekawa T. Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate [J]. Chemosphere, 2001, **43**(8): 1035-1041.
- [16] 郭朝晖, 廖柏寒, 黄昌勇. 酸雨中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  对红壤中重金属的影响 [J]. 中国环境科学, 2002, **21**(1): 6-10.
- [17] 阮心玲, 张甘霖, 赵玉国, 等. 基于高密度采样的土壤重金属分布特征及迁移速率 [J]. 环境科学, 2006, **27**(5): 1020-1025.
- [18] Sterckeman T, Douay F, Proix N, et al. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France [J]. Environmental Pollution, 2000, **107**(3): 377-389.
- [19] 南忠仁, 李吉均. 干旱区耕作土壤中重金属镉铅镍剖面分布及行为研究——以白银市区灰钙土为例 [J]. 干旱区环境, 2000, **17**(4): 39-45.
- [20] 吴燕玉, 王新, 梁仁禄, 等. Cd、Pb、Cu、Zn、As 复合污染在农田生态系统的迁移动态研究 [J]. 环境科学学报, 1998, **18**(4): 407-414.
- [21] 杨金玲, 张甘霖, 袁大刚. 南京市城市土壤水分入渗特征 [J]. 应用生态学报, 2008, **19**(2): 363-368.