

宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染研究

王利军, 卢新卫*, 荆淇, 任春辉, 陈灿灿, 李晓雪, 罗大成

(陕西师范大学旅游与环境学院, 西安 710062)

摘要:通过野外采样和实验室分析,在分析土壤基本理化性质的基础上,重点研究宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤中重金属元素的含量和形态特征,并进行了污染评价。结果表明,宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤中 Cu、Pb、Zn、Mn、Co、Ni、Cr 的平均含量分别为 31.8、41.3、102.6、704.6、14.4、37.4、83.2 mg·kg⁻¹, 均高于陕西省和全国土壤元素背景值, 尤其是 Cu、Pb 和 Zn。土壤中 Cu、Zn、Ni 和 Cr 主要以残余态的形式存在,Pb、Mn 和 Co 主要以可还原态和残余态的形式存在,重金属的迁移顺序为 Mn(63.91%)>Pb(60.08%)>Co(51.70%)>Ni(37.12%)>Zn(32.09%)>Cr(30.58%)>Cu(19.95%), 其中,Mn、Pb 和 Co 有 50%~65% 可以发生迁移,易被生物体利用,危害较大。评价结果表明,宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤主要受到了 Pb 的轻度污染。

关键词:重金属;含量和形态;污染评价;土壤;铅锌冶炼厂;宝鸡

中图分类号:X825 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)02-0325-06

Heavy Metals Pollution in Soil Around the Lead-zinc Smelting Plant in Changqing Town of Baoji City, China

WANG Li-jun, LU Xin-wei*, JING Qi, REN Chun-hui, CHEN Can-can, LI Xiao-xue, LUO Da-cheng

(College of Tourism and Environment, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: According to the methods of field sampling and experimental analysis, the content, speciation and pollution assessment of heavy metals in soil around the lead-zinc smelting plant in Changqing Town of Baoji City were studied based on physiochemical analysis of soil. The results showed that the contents of Cu, Pb, Zn, Mn, Co, Ni and Cr were 31.8, 41.3, 102.6, 704.6, 14.4, 37.4 mg·kg⁻¹ and 83.2 mg·kg⁻¹, respectively. They were higher than that of element background values in soils of Shannxi Province and China, especially for Cu, Pb and Zn. In soil, Cu, Zn, Ni and Cr were rich in the residual part, Pb, Mn and Co were controlled by the reducible and residual parts, and the order of transfer of heavy metals was Mn(63.91%)>Pb(60.08%)>Co(51.70%)>Ni(37.12%)>Zn(32.09%)>Cr(30.58%)>Cu(19.95%). Among all analyzed heavy metals, Mn, Pb and Co were easy to transfer, which had higher potential harm. The results of pollution assessment showed that the soil around the lead-zinc smelting plant in Changqing town of Baoji City was slightly contaminated by Pb.

Keywords: heavy metal; content and speciation; pollution assessment; soil; lead-zinc smelting plant; Baoji City

土壤是人类社会重要的资源之一, 是发展农业、工业以及进行城市现代化建设的物质基础。但是, 由于采矿与冶炼、工业与交通排放、废弃物堆放、农药与化肥使用等人类活动的强烈影响, 土壤重金属污染日益严重。据估计, 我国因重金属污染的耕地已达 2 000 多万 hm², 约占耕地面积的 1/5; 每年因重金属污染导

致粮食减产 1 000 多万 t, 被重金属污染的粮食多达 1 200 万 t, 直接经济损失已达 200 多亿元^[1-2]。

采矿和金属冶炼是土壤重金属污染的一个重要来源, 其生产过程中产生的尾矿、废水、冶炼烟尘及污水灌溉对周围土壤产生严重影响, 有关矿区和冶炼区土壤重金属污染成为当前研究热点^[3-14]。Rieuwerts 和 Farago^[15]研究了捷克 Pribam 采矿区和冶炼区表土中 Hg 的含量, 结果表明, 表土中 Hg 的含量范围为 0.07~2.32 mg·kg⁻¹, 几何平均值为 0.36 mg·kg⁻¹, 冶炼区表土中 Hg 的含量最高, 其次是采矿区。Ullricha 等^[16]研究了波兰比托姆 Pb/Zn 矿区和冶炼区土壤重金属的污染情况, 结果表明, 表土(0~10 cm) 中 Pb、Cd、Zn、As

收稿日期:2011-07-25

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金项目(GK200901008);陕西师范大学青年基金

作者简介:王利军(1978—),男,陕西宝鸡人,讲师,主要从事环境污染评价与修复方面的研究工作。E-mail:wanglijun@snnu.edu.cn

* 通讯作者:卢新卫 E-mail:luxinwei@snnu.edu.cn

的含量分别为430、13、1 245、35 mg·kg⁻¹,高于各相应限值,污染非常显著。虽然土壤中上述重金属含量随着采样深度的增加而降低,但在45~50 cm深度土壤中Zn、Pb和As的污染仍非常显著。Pb/Zn矿的开采和冶炼是当地土壤中重金属的主要来源。Bi、Feng等^[17~20]研究了贵州省贵阳市赫章县炼锌活动对周边土壤、农作物及湿地系统的影响,结果表明,由于锌冶炼烟尘排放等因素的影响使得当地土壤、农作物及湿地系统出现Pb、Zn、Cd、Hg等重金属的严重污染。Wei等^[21]研究了湖南水口山Pb/Zn采矿区和冶炼区土壤重金属的空间分布特征和来源,结果表明,土壤中As、Cd、Cu、Cr、Pb、Zn的平均含量分别为62.52、10.34、46.61、92.72、629、597 mg·kg⁻¹,其主要来源于冶炼厂烟囱气态颗粒物的排放。Li等^[22]对贵州威宁县锌冶炼区土壤、地表水、空气和玉米中Hg和MeHg的研究表明,锌冶炼造成了当地环境Hg的污染。郑娜等^[23]对葫芦岛锌冶炼厂周围土壤-蔬菜系统重金属研究表明,锌冶炼厂周围土壤和蔬菜中Hg、Pb、Cd、Zn、Cu等重金属严重污染,污染元素与锌冶炼厂排放的烟气有关。许中坚、吴双桃等^[24~25]研究了湖南株洲铅锌冶炼厂生产区和周边土壤重金属污染情况,结果表明,冶炼烟尘的大气沉降导致土壤中Cd、Pb、Zn等重金属严重污染。江水英、龙安华等^[26~27]对江西贵溪冶炼厂周边土壤和农作物中重金属的研究表明,土壤和辣椒、稻谷等农作物出现Cu、Pb、Zn、Cd等重金属污染。王广林等^[28]对芜湖冶炼厂污灌区土壤和水稻中重金属含量研究表明,土壤和水稻Cu和Zn污染严重。此外,国内外学者对矿区和冶炼区土壤重金属的形态、生物可利用性及有效性也进行了研究,结果表明,Pb、Zn和Cd容易迁移,易被生物体利用,有较大潜在生态危害^[16,29~31]。然而,有关宝鸡长青镇长青工业园区土壤重金属污染方面的研究鲜见报道。

长青镇位于宝鸡市(陕西省的第二大城市,重要的工业城市)东北部的千河东岸,距离宝鸡市区20 km。长青镇东、西地势相对较高,中间低,气候上属于半干旱半湿润季风气候,年平均温度11.5℃,年降雨量610 mm。长青镇面积为48 km²,人口为30万,辖9个村。长青工业园区是宝鸡市重要的工业园区之一,园区主要工业活动是发电(宝鸡二电厂,装机容量120万kW,年发电能力80亿kWh)、金属冶炼和焦化(陕西安东集团,30万t铅锌冶炼和70万t焦化项目),企业周边均是村庄和农田。2009年8月,该地区的罗钵寺、高嘴头、马道口、孙家南头、团庄、石头坡等村近

千名儿童发现血铅超标。

本文以宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤作为研究对象,在分析其基本理化性质的基础上,研究土壤中重金属元素含量水平和形态特征,并进行污染评价,旨在为政府部门决策提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与处理

依据实际调研情况,在宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边(由于公路的东北方向为台塬,铅锌冶炼厂的西南方向为河漫滩,所以采样点主要分布在铅锌冶炼厂的两侧及西北和东南方向)布设土壤采样点(图1)。每个采样点上采集4个表层土壤样品(在2 m×2 m方格内,采样深度20 cm),现场缩分组成一个混合样品,每个样品重约2 kg,共采集76个土壤样品。

采集的土壤样品带回实验室,置于阴暗、通风、避光处,室温下使其自然风干。将风干的土壤样品破碎,过2 mm的尼龙筛,并分成两份。其中一份用来进行土壤理化性质分析;另一份用长春光学精密机械与物理研究所研制的ZM-1型振动磨研磨使其粒径小于200目,进行土壤重金属元素含量和形态分析。

1.2 样品分析与质量控制

利用PHSJ-4A型pH计、DDSJ-308A型电导率仪(均为上海雷磁仪器有限公司产品)、马弗炉、MS2型磁化率仪(英国Bartington公司)、Mastersizer-2000型激光粒度仪(英国Malvern仪器有限公司)分析土壤的pH、电导率(EC)、烧失量(LOI)、低频磁化率(χ_{LF})、高频磁化率(χ_{HF})、频率磁化率(χ_{FD})以及粒径组成等基本理化性质。

采用PW2403型X-Ray荧光光谱仪(荷兰PANalytical,原飞利浦仪器公司)分析土壤中Cu、Pb、Zn、Mn、Co、Ni和Cr的含量水平。同时,借助修正的BCR连续提取技术^[32]和采用TAS-990型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)分析不同形态重金属元素的含量水平。

质量控制采用测定土壤标准物质GSS1,所分析元素的误差均在5%以内。形态分析的回收率为83%~105%。实验所用玻璃器皿均在10%的HNO₃溶液中浸泡24 h,然后分别用自来水、蒸馏水和去离子水洗涤3次。实验所用酸均为优级纯,其他试剂均为分析纯。

1.3 评价方法

地累积污染指数法是由德国海德堡大学沉积物研究所的Müller于1969年提出,是一种研究水体沉

积物中重金属污染的定量指标^[3],被广泛应用于土壤重金属污染评价,其计算公式为:

$$I_{Geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{k B_i} \right)$$

式中: I_{Geo} 为地累积污染指数; C_i 为重金属元素 i 的实测浓度; B_i 为所测元素的环境背景值,本研究取陕西土壤元素背景值(表 3); k 为常数,是对成岩作用可能引起背景值变动的修正,一般取 $k=1.5$ 。

根据 I_{Geo} 数值的大小,可以将重金属污染程度分为 7 个等级,即:0~6 级(表 1)。

2 结果与讨论

2.1 基本理化性质

宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤的基本理化性

质见表 2。由表 2 可知,宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤 pH 值的范围是 7.7~8.8,平均值为 8.4,呈微碱性。土壤电导率(EC)的范围是 100~332 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,平均值为 195 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,变化较大。土壤烧失量(LOI)的范围是 1.1%~9.2%,平均值为 6.6%,变化较大。土壤的低频磁化率(χ_{LF})、高频磁化率(χ_{HF})和频率磁化率(χ_{FD})范围分别是 134×10^{-8} ~ $178 \times 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 119×10^{-8} ~ $161 \times 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 8.4%~12.4%,平均值分别为 $147 \times 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $133 \times 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 9.8%。粒径分析表明,土壤主要由 $<5 \mu\text{m}$ (25.4%)和 $5\sim50 \mu\text{m}$ (66.6%)颗粒组成。

2.2 重金属元素含量

宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤重金属元素的含量见表 3。由表 3 可知,宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边

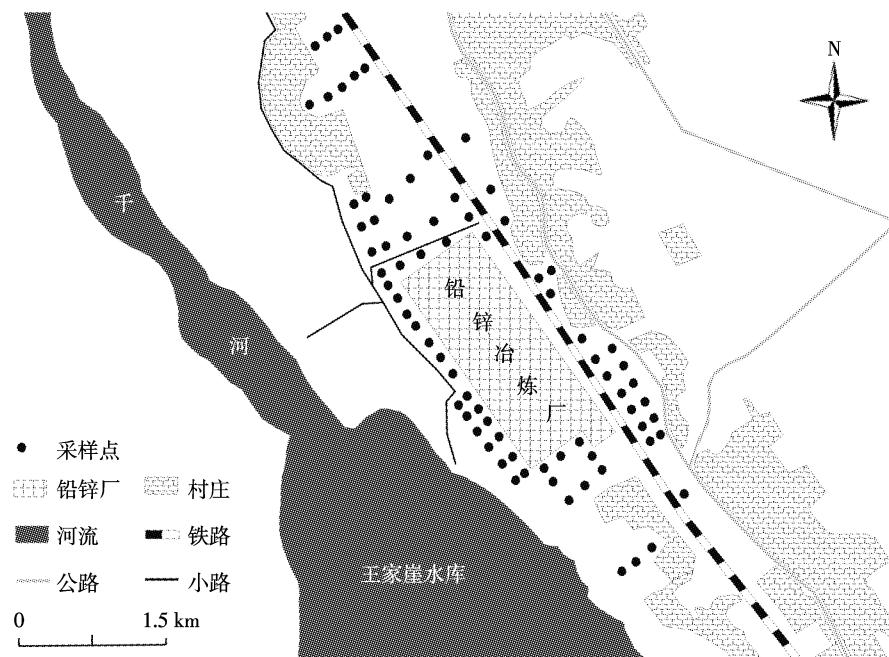


图 1 宝鸡长青镇铅锌厂土壤样品采样点示意图

Figure 1 Sampling sites of soil samples around the lead-zinc smelting plant in Changqing Town of Baoji City

表 1 地累积污染指数分级

Table 1 Grade of geo-accumulation pollution index

| 污染程度 | 无污染 | 轻度污染 | 偏中度污染 | 中度污染 | 偏重污染 | 重污染 | 严重污染 |
|-----------|----------|------|-------|------|------|-----|----------|
| 级别 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| I_{Geo} | ≤ 0 | 0~1 | 1~2 | 2~3 | 3~4 | 4~5 | ≥ 5 |

表 2 土壤理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of soil

| 理化指标 | pH | EC/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | LOI/% | $\chi_{LF} \times 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ | $\chi_{HF} \times 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ | $\chi_{FD} / \%$ | $<5 \mu\text{m}/\%$ | $5\sim50 \mu\text{m}/\%$ | $>50 \mu\text{m}/\%$ |
|------|-----|--------------------------------------|-------|---|---|------------------|---------------------|--------------------------|----------------------|
| 最小值 | 7.7 | 100 | 1.1 | 134 | 119 | 8.4 | 21.9 | 62.3 | 4.2 |
| 最大值 | 8.8 | 332 | 9.2 | 178 | 161 | 12.4 | 32.1 | 69.9 | 14.1 |
| 平均值 | 8.4 | 195 | 6.6 | 147 | 133 | 9.8 | 25.4 | 66.6 | 8.0 |

表3 土壤重金属元素含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 3 Content of heavy metals in soil ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

| 元素 | 最小值 | 最大值 | 平均值 | 标准偏差 | 变异系数 | 偏度 | 峰度 | 中国土壤元素背景值 ^[34] | 陕西土壤元素背景值 ^[34] |
|----|-------|-------|-------|-------|------|------|------|---------------------------|---------------------------|
| Cu | 28.8 | 37.1 | 31.8 | 1.58 | 0.05 | 0.78 | 0.62 | 22.6 | 21.4 |
| Pb | 28.0 | 71.7 | 41.3 | 8.63 | 0.21 | 1.06 | 1.53 | 26.0 | 21.4 |
| Zn | 79.1 | 147.3 | 102.6 | 14.16 | 0.14 | 0.94 | 1.10 | 74.2 | 69.4 |
| Mn | 665.4 | 753.9 | 704.6 | 16.04 | 0.02 | 0.69 | 1.04 | 583 | 557 |
| Co | 13.0 | 17.8 | 14.4 | 0.92 | 0.06 | 1.45 | 3.30 | 12.7 | 10.6 |
| Ni | 34.5 | 41.8 | 37.4 | 1.36 | 0.04 | 0.53 | 0.75 | 26.9 | 28.8 |
| Cr | 74.0 | 119.7 | 83.2 | 6.93 | 0.08 | 2.14 | 9.28 | 61.0 | 62.5 |

土壤中Cu、Pb、Zn、Mn、Co、Ni和Cr的含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)范围分别是28.8~37.1、28.0~71.7、79.1~147.3、665.4~753.9、13.0~17.8、34.5~41.8和74.0~119.7,平均含量分别为31.8、41.3、102.6、704.6、14.4、37.4、83.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与陕西省和中国土壤元素背景值比较发现,宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤中Cu、Pb、Zn、Mn、Co、Ni、Cr的含量分别是陕西省土壤元素背景值的1.5、1.9、1.5、1.3、1.4、1.3、1.3倍和中国土壤元素背景值的1.4、1.6、1.4、1.2、1.1、1.4、1.4倍。其中,Cu、Pb、Zn、Cr的最高含量分别是陕西省土壤元素背景值的1.7、3.4、2.1、1.9倍,和中国土壤元素背景值的1.6、2.8、2.0、2.0倍,说明宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤中重金属出现了不同程度的累积。从重金属元素的标准偏差及变异系数看,土壤中Cu、Pb、Zn和Cr等的标准偏差和变异系数较大,累积较明显,反映受当地人类活动的影响较大。

2.3 重金属相关分析

表4是宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤重金属元素之间的相关分析结果。由表4可知,在宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤中,Cu、Pb、Zn和Cu、Mn、Ni两两之间存在显著正相关,Mn-Co和Co-Ni之间存在显著正相关,表明这些重金属元素之间可能有相同的环境来源、赋存形态或环境效应。Cr同其他重金属元素之间不存在相关关系。

表4 重金属元素之间的相关分析

Table 4 Correlation analysis of heavy metal elements

| 元素 | Cu | Pb | Zn | Mn | Co | Ni | Cr |
|----|---------|---------|--------|---------|---------|-------|-------|
| Cu | 1 | 0.000 | 0.004 | 0.000 | 0.395 | 0.000 | 0.277 |
| Pb | 0.423** | 1 | 0.000 | 0.834 | 0.071 | 0.710 | 0.583 |
| Zn | 0.330** | 0.942** | 1 | 0.268 | 0.084 | 0.983 | 0.289 |
| Mn | 0.593** | -0.024 | -0.129 | 1 | 0.038 | 0.000 | 0.743 |
| Co | 0.099 | -0.208 | -0.199 | 0.239* | 1 | 0.006 | 0.142 |
| Ni | 0.461** | 0.043 | 0.002 | 0.604** | 0.313** | 1 | 0.053 |
| Cr | 0.126 | 0.064 | 0.123 | -0.038 | 0.170 | 0.222 | 1 |

注:**和***分别表示在0.05和0.01水平上显著相关。

2.4 重金属元素形态及危害

图2为宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤重金属元素的形态分析结果。由图2可知,Cu、Zn、Ni和Cr主要以残余态的形式存在(55%以上),Pb、Mn和Co主要以还原态(还原态分别为42.19%、54.28%和22.73%)和残余态(残余态分别为39.92%、36.09%和48.30%)的形式存在。

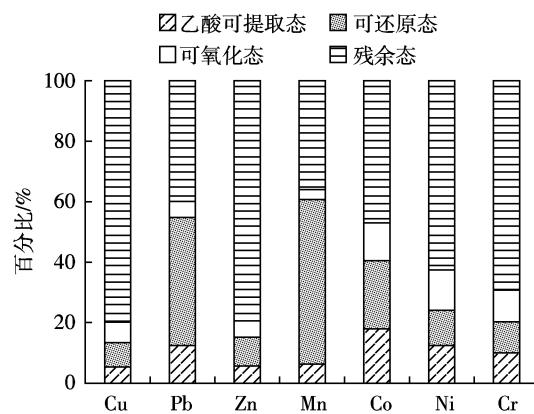


图2 宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤重金属元素形态

Figure 2 Speciation of heavy metals in soil around the lead-zinc smelting plant in Changqing Town of Baoji City

在BCR形态分析中,残余态是“稳定态”,其比例越高,可迁移部分、生物可利用部分越少,对环境的影响也就越小;乙酸可提取态、可还原态和可氧化态是“非稳定态”,其比例越高,可迁移部分、生物可利用部分越高,对环境影响也就越大。由图2可见,在弱酸性条件下,重金属元素的迁移顺序是Co(17.69%)>Pb(12.64%)>Ni(12.47%)>Cr(10.01%)>Mn(6.41%)>Zn(6.14%)>Cu(5.25%),其中,Co、Pb、Ni和Cr易迁移,易被生物体利用,危害较大;在还原性条件迁移的顺序是Mn(54.28%)>Pb(42.19%)>Co(22.73%)>Zn(18.69%)>Ni(11.51%)>Cr(10.05%)>Cu(8.09%),其中,Mn和Pb的有40%以上可以迁移、易被生物体利

用,危害较大;在氧化性条件迁移的顺序是Ni(13.14%)>Co(11.28%)>Cr(10.53%)>Zn(7.26%)>Cu(6.61%)>Pb(5.26%)>Mn(3.22%);在环境介质当中,整体迁移的顺序是Mn(63.91%)>Pb(60.08%)>Co(51.70%)>Ni(37.12%)>Zn(32.09%)>Cr(30.58%)>Cu(19.95%),其中,Mn、Pb和Co有50%~65%可以发生迁移,易被生物体利用,危害较大。

2.5 污染评价

表5是利用地累积污染指数法对宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染的评价结果。由表5可知,宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤仅受到Pb的轻度污染,没有受到其他重金属元素的污染。然而,从地累积指数的最大值来看,Pb在局部到达了偏中度污染水平,而Cu、Zn、Co和Cr均达到了轻度污染水平。

表5 地累积污染指数法评价结果

Table 5 Assessment results of geo-accumulation pollution index

| I_{Geo} | Cu | Pb | Zn | Mn | Co | Ni | Cr |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 最小值 | -0.157 | -0.197 | -0.119 | -0.328 | -0.291 | -0.324 | -0.103 |
| 最大值 | 0.209 | 1.159 | 0.151 | -0.148 | 0.163 | -0.048 | 0.106 |
| 平均值 | -0.014 | 0.333 | -0.010 | -0.246 | -0.146 | -0.210 | -0.053 |

3 结论

(1)含量分析表明,宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤中Cu、Pb、Zn、Mn、Co、Ni、Cr平均含量分别为31.8、41.3、102.6、704.6、14.4、37.4、83.2 mg·kg⁻¹,均高于陕西省和全国土壤元素背景值,尤其是Cu、Pb和Zn。

(2)形态分析表明,Cu、Zn、Ni和Cr主要以残余态的形式存在,Pb、Mn和Co主要以可还原态和残余态的形式存在,重金属迁移顺序是Mn(63.91%)>Pb(60.08%)>Co(51.70%)>Ni(37.12%)>Zn(32.09%)>Cr(30.58%)>Cu(19.95%),其中,Mn、Pb和Co有50%~65%可以发生迁移,易被生物体利用,危害较大。

(3)评价结果表明,宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤主要受到了Pb的轻度污染,在局部达到了偏中度污染,Cu、Zn、Co和Cr在局部呈现轻度污染水平。

参考文献:

- [杜平.铅锌冶炼厂周边土壤中重金属污染的空间分布及其形态研究[D].北京:中国环境科学研究院,2007.]
- [DU Ping. Distribution of heavy metals and their chemical speciation in soils around a Pb-Zn smelter[D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2007.]
- [周启星,林海芳.污染土壤及地下水修复的PRB技术及展望[J].环境治理与设备,2001,2(5):48~53.]
- [ZHOU Qi-xing, LIN Hai-fang. Study on permeable reactive barrier for the remediation of contaminated soils and groundwater[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2001, 2(5):48~53.]
- [孙锐,舒帆,郝伟,等.典型Pb/Zn矿区土壤重金属污染特征与Pb同位素来源解析[J].环境科学,2011,32(4):1146~1153.]
- [SUN Rui, SHU Fan, HAO Wei, et al. Heavy metal contamination and Pb isotopic composition in natural soils around a Pb/Zn mining and smelting area[J]. Environmental Science, 2011, 32(4):1146~1153.]
- [邓超冰,李丽和,王双飞,等.典型铅锌矿区水田土壤重金属污染特征[J].农业环境科学学报,2009,28(11):2297~2301.]
- [DENG Chao-bing, LI Li-he, WANG Shuang-fei, et al. Pollution characteristics of heavy metal in paddy soil near a typical Pb-Zn mining area [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(11):2297~2301.]
- [姬艳芳,李永华,孙宏飞,等.凤凰铅锌矿区土壤-水稻系统中重金属的行为特征研究[J].农业环境科学学报,2008,27(6):2143~2150.]
- [JI Yan-fang, LI Yong-hua, SUN Hong-fei, et al. Translocation and accumulation of heavy metal in soil-paddy system at Fenghuang lead-zinc deposit area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(6): 2143~2150.]
- [曲蛟,马振宇,丛俏,等.钼矿区交通运输干线周边菜地土壤重金属污染分析与评价[J].农业环境科学学报,2008,27(1):178~181.]
- [QU Jiao, MA Zhen-yu, CONG Qiao, et al. Analysis and assessment on heavy metals pollution in vegetable soil around the transportation skeleton line molybdenum ore areas[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(1):178~181.]
- [雷冬梅,段昌群,王明.云南不同矿区废弃地土壤肥力与重金属污染评价[J].农业环境科学学报,2007,26(2):612~616.]
- [LEI Dong-mei, DUAN Chang-qun, WANG Ming. Soil fertility and heavy metal contamination in abandoned regions of different mine tailings in Yunnan Province[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(2): 612~616.]
- [孙叶芳,谢正苗,徐建明,等.TCLP法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J].环境科学,2005,26(2):152~156.]
- [SUN Ye-fang, XIE Zheng-miao, XU Jian-ming, et al. Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by toxicity characteristic leaching procedure[J]. Environment Science, 2005, 26(2):152~156.]
- [顾继光,林秋奇,胡韧,等.矿区重金属在土壤-作物系统迁移行为的研究:以辽宁省青城子铅锌矿为例[J].农业环境科学学报,2005,24(4):634~637.]
- [GU Ji-guang, LIN Qiu-qi, HU Ren, et al. Translocation behavior of heavy metals in soil-plant system: A case study from Qingchengzi lead-zinc mine in Liaoning Province[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2005, 24(4):634~637.]
- [周建民,党志,司徒奥,等.大宝山矿区周围土壤重金属污染分布特征研究[J].农业环境科学学报,2004,23(6):1172~1179.]
- [ZHOU Jian-min, DANG Zhi, SITU Ao, et al. Distribution and characteristics of heavy metals contaminations in soils from Dabaoshan mine area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23(6):1172~1179.]
- [王新,周启星,任丽萍.矿区农产品质量及土壤-岩石界面重金属行为特性的研究[J].农业环境科学学报,2004,23(3):459~463.]

- WANG Xin, ZHOU Qi-xing, REN Li-ping. Agricultural products quality in mineral area and behaviors of heavy metals in soil-rock interface[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(3): 459–463.
- [12] Tserenpil S, Liu C Q. Study of antimony(Ⅲ) binding to soil humic acid from an antimony smelting site[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 98: 15–25.
- [13] Li Y, Wang Y B, Gou X, et al. Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China[J]. *Journal of Environmental Science*, 2006, 18(6): 1124–1134.
- [14] 吴春发,吴嘉平,骆永明,等.冶炼厂周边土壤重金属污染范围的界定与不确定性分析[J].土壤学报,2009,46(6):1006–1012.
WU Chun-fa, WU Jia-ping, LUO Yong-ming, et al. Identification and uncertainty analysis of scope of heavy metal pollution in the vicinity of secondary copper smelters[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(6): 1006–1012.
- [15] Rieuwerts J S, Farago M. Mercury concentrations in a historic lead mining and smelting town in the Czech Republic: A pilot study[J]. *The Science of the Total Environment*, 1996, 188: 167–171.
- [16] Ullrich S M, Ramsey M H, Helios-Rybicka E. Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Byton, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland[J]. *Applied Geochemistry*, 1999, 14: 187–196.
- [17] Bi X Y, Feng X B, Yang Y G, et al. Allocation and source attribution of lead and cadmium in maize(*Zea mays* L.) impacted by smelting emissions[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157: 834–839.
- [18] Feng X B, Li G H, Qiu G L. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang County, Guizhou, China: Part 2. Mercury contamination to soil and crop[J]. *The Science of the Total Environment*, 2006, 368: 47–55.
- [19] Bi X Y, Feng X B, Yang Y G, et al. Heavy metals in an impacted wetland system: A typical case from southwestern China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2007, 387: 257–268.
- [20] Bi X Y, Feng X B, Yang Y G, et al. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China[J]. *Environment International*, 2006, 32: 883–890.
- [21] Wei C Y, Wang C, Yang L S. Characterizing spatial distribution and sources of heavy metals in soils from mining-smelting activities in Shuikoushan, Hunan Province, China[J]. *Journal of Environmental Science*, 2009, 21: 1230–1236.
- [22] Li G H, Feng X B, Qiu G L, et al. Environmental mercury contamination of an artisanal zinc smelting area in Weining County, Guizhou, China[J]. *Environment International*, 2008, 154: 21–31.
- [23] 郑 娜, 王起超, 郑冬梅. 锌冶炼厂周围重金属在土壤-蔬菜系统中迁移特征[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1349–1354.
ZHENG Na, WANG Qi-chao, ZHENG Dong-mei. Transfer characteristics of mercury, lead, cadmium, zinc and cuprum from soil to vegetable around zinc smelting plant[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(6): 1349–1354.
- [24] 许中坚, 吴灿辉, 刘 芬, 等. 典型铅锌冶炼厂周边土壤重金属复合污染特征研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2007, 22(1): 111–114.
XU Zhong-jian, WU Can-hui, LIU Fen, et al. Study on combined pollution character of heavy metals in soils around a typical lead-zinc smelter[J]. *Journal of Hunan University of Science & Technology(Natural Science Edition)*, 2007, 22(1): 111–114.
- [25] 吴双桃, 吴晓美, 胡日利, 等. 铅锌冶炼厂土壤污染及重金属富集植物的研究[J]. 生态环境, 2004, 13(2): 156–157, 160.
WU Shuang-tao, WU Xiao-fu, HU Ri-li, et al. Studied on soil pollution around Pb-Zn smelting factory and heavy metals hyperaccumulators[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(2): 156–157, 160.
- [26] 江水英, 吴声东, 消化云, 等. 贵溪冶炼厂周边菜园地土壤-辣椒系统中重金属的迁移特征[J]. 江西农业大学学报, 2010, 32(3): 628–632.
JIANG Shui-ying, WU Sheng-dong, XIA Hua-yun, et al. Characteristics of heavy metal transportation in vegetable soil and capsicum(*Capiscum annuum* L.) system near the Guixi copper smelter[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxensis*, 2010, 32(3): 628–632.
- [27] 龙安化, 刘建军, 倪才英, 等. 贵溪冶炼厂周边农田土壤重金属污染特性及评价[J]. 土壤通报, 2006, 37(6): 1212–1217.
LONG An-hua, LIU Jian-jun, NI Cai-ying, et al. Assessment on the characteristic of heavy metals contaminated farm land soil around Guixi smelter Jiangxi province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(6): 1212–1217.
- [28] 王广林, 刘登义. 冶炼厂污灌区土壤-水稻系统重金属积累特征研究[J]. 土壤, 2005, 37(3): 299–303.
WANG Guang-lin, LIU Deng-yi. Characteristics of heavy metals accumulation in soil-rice system in the sewage irrigated area near a smelter [J]. *Soils*, 2005, 37(3): 299–303.
- [29] 冉永亮, 邢维芹, 梁爽, 等. 华北平原地区某铅锌冶炼厂附近土壤重金属有效性研究[J]. 生态毒理学报, 2010, 5(4): 592–598.
RAN Yong-liang, XING Wei-qin, LIANG Shuang, et al. Heavy metal availability in soil near a lead smelter in the North China Plain[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(4): 592–598.
- [30] Vaněk A, Ettler V, Grygar T, et al. Combined chemical and mineralogical evidence for heavy metal binding in mining- and smelting- affected alluvial soils[J]. *Pedosphere*, 2008, 18(4): 464–478.
- [31] Li X D, Thornton I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1693–1706.
- [32] 王利军, 卢新卫, 雷凯, 等. 渭河宝鸡段表层沉积物重金属污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2): 334–340.
WANG Li-jun, LU Xin-wei, LEI Kai, et al. Heavy metal pollution in surface sediment of Wei River(Baoji), China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2): 334–340.
- [33] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *Geojournal*, 1969, 2: 108–118.
- [34] 国家环境保护局, 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: 87–90, 330–496.
China Environment Protection Agency, Total Station of China Environment Monitoring. Chinese soil element background values[M]. Beijing: China Environment Science Press, 1990: 87–90, 330–496.