

凤凰铅锌矿区土壤铅的化学形态及污染特征

李永华

(中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要:以湘西凤凰铅锌矿区土壤为对象,基于 BCR 三步法和 ICP-MS 技术,研究了该矿区土壤中 Pb 的化学形态及污染特征。结果表明,矿区土壤中 Pb 以残渣态为主,其次为有机-硫化物结合态,酸交换态和 Fe-Mn 氧化物结合态所占比例较少,各形态 Pb 的分配系数依次为:残渣态(44.0%)>有机-硫化物结合态(29.3%)≈Fe-Mn 氧化物结合态(24.3%)>酸交换态(2.4%);矿区土壤中各形态 Pb 含量存在明显的空间分异,并因土地利用类型不同而差异明显;土壤理化性质影响土壤 Pb 的形态分配,各形态 Pb 含量与砂粒含量正相关,并随土壤 pH 升高而增加,这与人为排放输入的含 Pb 物质以类似于土壤砂粒形式存在有关。人类活动引起的外源输入性 Pb 污染对矿区土壤中 Pb 的污染特征产生了重要影响。

关键词:重金属;铅;形态;BCR 法;采矿活动

中图分类号:X833 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)07-1337-06

Chemical Speciation and Pollution Characteristics of Soil Pb in FengHuang Pb-Zn Mining Area

LI Yong-hua

(Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: Soil pollution by total Pb was characterized in the mine tailings and surrounding soils of an old Fenghuang Pb-Zn mine. It is important to characterize the partitioning of Pb behavior than studies of total concentrations, which provide limited information on the mobility and bioavailability of the element. In the present study, soil samples (natural and arable lands) from the mining area were analyzed, determining the chemical fractionation of Pb by the BCR protocol and the ICP-MS technique. It was found that most of the Pb in soils was associated with residual fraction, followed by organic-sulfide fraction and Fe-Mn oxides fraction, and acid-exchangeable fraction is rather low. The average percentage of each Pb fraction extracted from the soils with respect to the corresponding total Pb content, in parentheses, followed the trend: residual fraction(44.0%)> organic-sulfide fraction(29.3%)≈ Fe-Mn oxides fraction(24.3%)> acid-exchangeable fraction(2.4%). Soil physico-chemical parameters were key factors affecting the presence of Pb fractions. Generally, Pb fraction concentrations were positively correlated with the sand contents and soil pH values, which was presumably due to the basic anthropogenic input of Pb-containing materials and their similarity to sand in physical characteristics. Meanwhile, a spatial variation in Pb fraction concentration in soils from the mining area has been observed; the concentrations varied with soil samples from different land use type. The results indicated that the exogenous Pb input caused by human activities had an important impact on the pollution characteristics of Pb in soils from the mining area.

Keywords: heavy metals; lead; speciation; BCR extraction procedures; mining activities

湘西是中国铅(Pb)资源最为丰富的成矿区之一,目前已探明铅锌矿点 120 余处。凤凰铅锌矿区则是湘西 Pb 地质储量最大的矿床之一,至今已有 70 余年的开采历史^[1-2]。频繁而持续的采选矿活动以及环境保护

技术简陋、环境治理措施滞后,导致 Pb 等重金属大量进入陆地表层生态系统,影响区域环境质量、粮食安全和居民健康^[2-4]。

土壤中 Pb 的总量分析是确定矿区土壤 Pb 污染水平及其环境容量的重要手段,但不同形态 Pb 的生物有效性或环境毒性迥异。为更好地了解矿区土壤中 Pb 的环境行为和污染特征,研究矿区土壤中 Pb 的形态分配十分必要^[5-9]。目前在土壤和沉积物的研究中,

收稿日期:2011-12-12

基金项目:国家自然科学基金项目(41040014;40571008)

作者简介:李永华(1971—),男,湖南衡南人,博士,副研究员,研究方向为环境与健康。E-mail: yhli@igsnrr.ac.cn

广泛采用化学提取法对 Pb 的化学形态进行区分,已有多种形态分级方法和体系被接受和采用^[10-11]。鉴于不同提取方法使得形态分析结果之间难以比较,欧共体标准物质局提出了 BCR 三步连续提取法^[12],将土壤和沉积物中的 Pb 区分为酸交换态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机-硫化物结合态和残渣态 4 种形态。本实验基于 BCR 法和等离子体质谱技术(ICP-MS),研究湘西凤凰铅锌矿区土壤中 Pb 的形态分配及污染特征,以期开展矿区环境中污染元素的环境毒性研究、人为采矿活动的健康风险评价以及合理规划矿区土地资源提供科学依据。

1 材料与方法

以凤凰铅锌矿区为工作区,并以距该矿区东北方向约 40 km 处的奇梁桥自然保护区为对照区。凤凰铅锌矿区位于湖南省凤凰县茨岩乡,是湘西铅地质储量最大的矿床之一。矿区开采面积约 2 km²,当地有农户 354 户,1 679 人,2007 年矿区农户平均收入为 3 134 元·户⁻¹,主要来源为农业收入,其次为矿业和牧业收入。按小流域控制法和距离梯度法(相邻样品间距 250~300 m)在矿区和对照区内分别采集自然土壤和耕作土壤样品(0~20 cm)。土壤样品采用多点混合法取样,即在 25 m² 区域内,按方位采集 3~5 份土样,混匀后用四分法从中取 1 kg 形成一个混合样。共采集土壤样品 29 份,其中矿区自然土壤和耕作土壤样品分别为 9、8 份,对照区自然土壤和耕作土壤分别为 6、6 份。土壤样品以聚乙烯塑料袋封装保存,标明编号及相应记录。带回实验室后,土壤样品剔除砾石和植物碎根后自然风干,四分法混匀后取约 100 g 于玛瑙球磨机上细碎,过 100 目尼龙筛,自封袋封存于干燥处备用。

土壤 Pb 按 BCR 法区分为酸交换态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机-硫化物结合态和残渣态 4 种形态。称取 1.000 g 土壤样品于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 0.11 mol·L⁻¹ 醋酸溶液,(25±0.5)℃下振荡 16 h,在 3 000×g 离心力下离心,上清液中 Pb 含量为酸交换态含量;在上述残留物中加入新鲜配制的 0.5 mol·

L⁻¹ 盐酸羟胺 25 mL,(25±0.5)℃下振荡 16 h,在 3 000 g 离心力下离心,上清液中 Pb 含量为 Fe-Mn 氧化物结合态含量;继续在残留物中加入 10 mL 30%的 H₂O₂ 溶液,室温放置 1 h 后,于(85±2)℃水浴锅中消化 1 h,再加入 10 mL 30%的 H₂O₂ 溶液,于(85±2)℃水浴锅中继续消化至溶液近干,冷却后加入 25 mL 1.0 mol·L⁻¹ 醋酸铵溶液,(25±0.5)℃下振荡 16 h,在 3 000 g 离心力下离心,上清液中 Pb 含量为有机-硫化物含量。土壤样品中 Pb 的总量减去上述 3 步提取的 Pb 含量,其差额为 Pb 的残渣态含量。

土壤总 Pb 分析采用酸消解 ICP-MS 测定^[4],各形态 Pb 的测定采用 ICP-MS 法,并用平行样品及国家标准土壤样品(GBW07401)进行质量控制。Pb 的平均回收率为 88%~107%,平均相对误差为 1.6%~8.2%。土壤基本性质的测定^[13]:土壤的机械组成分析采用虹吸法;土壤有机质采用重铬酸钾容量法(外加加热法);土壤 pH 的测定采用电位测定法(土液比为 1:2.5)。

数据的统计分析采用 Statistica 6.0(StatSoft, Inc., USA)软件完成。差异性分析采用学生氏 *t* 方差分析法,显著性水平为两尾检测。

2 结果与讨论

2.1 凤凰铅锌矿区土壤中 Pb 的总量

凤凰铅锌矿区、对照区自然土壤和耕作土壤中 Pb 含量间的 *t* 检验结果列于表 1。与对照相比,铅锌矿区无论是自然土壤还是耕作土壤,其 Pb 含量均显著偏高,表明凤凰铅锌矿区 Pb 含量高异常。与对照相比,矿区自然土壤和耕作土壤中 Pb 的含量分别增加 2.4 倍和 13.3 倍;与湖南省土壤 Pb 的背景值 27.0 μg·g⁻¹ 相比^[14],矿区自然土壤和耕作土壤中 Pb 的含量则分别增加了 5.9 倍和 29.4 倍。同时发现,与区域内的自然土壤相比,耕作土壤中 Pb 的含量明显增加,其中矿区耕作土壤中 Pb 的平均含量为自然土壤的 5.0 倍。

铅锌矿在开采和利用过程中产生大量的包括尾矿、矿渣在内的固体废弃物。研究表明^[15-16],这些固体废弃物中通常都含有高于环境背景的 Pb,正是这些

表 1 铅锌矿区与对照区土壤中 Pb 含量

Table 1 Differences in soil Pb concentrations between the Pb-Zn mining area and control area

土壤类型	铅锌矿区		对照区		<i>t</i> 检验	
	平均值±标准差	样本数	平均值±标准差	样本数	<i>t</i> 值	<i>P</i>
自然土壤	(158±82)μg·g ⁻¹	9	(64.9±11.0)μg·g ⁻¹	6	2.73	0.016
耕作土壤	(793±508)μg·g ⁻¹	8	(59.6±19.3)μg·g ⁻¹	6	3.51	0.005

Pb 长期而缓慢地释放,影响着其周围土壤和水体中 Pb 的浓度。自然土壤和耕作土壤都接受来自于成土母质的影响,但与自然土壤相比,表生地球化学作用和人为活动对耕作土壤施加的作用更加强烈而持久,矿渣培土和废水浸泡、灌溉耕作土壤的现象也时有发生,从而导致研究矿区耕作土壤中 Pb 的含量显著高于自然土壤中 Pb 的含量。

2.2 凤凰铅锌矿区土壤中不同形态 Pb 的含量

采用 BCR 三步提取法,用 ICP-MS 测定,得到凤凰铅锌矿区土壤中不同形态 Pb 的含量(表 2)。总体而言,无论是矿区土壤还是非矿区土壤,Pb 均以残渣态为主,酸交换态所占比例较少。但不同区域之间、不同土地利用类型之间各形态 Pb 的分配系数(分配系数指某一形态含量占总量的百分数)有较大的差异。铅锌矿区土壤中 Pb 以残渣态为主,平均占 44.0%,其次为有机-硫化物结合态(平均占 29.3%)和 Fe-Mn 氧化物结合态(24.3%),而酸交换态所占比例极低,平

均分配系数为 2.4%。对照区土壤中残渣态仍然是 Pb 的主要存在形态,平均占 48.6%,Fe-Mn 氧化物结合态以及有机-硫化物结合态的分配系数分别为 26.4%和 17.6%,酸交换态 Pb 的分配系数为 7.4%。其中,有机-硫化物结合态 Pb、酸交换态 Pb 的分配系数在矿区土壤和对照区土壤中均呈现显著性差异($P<0.05$)。各形态 Pb 的分配系数由大到小依次为:残渣态>有机-硫化物结合态≈Fe-Mn 氧化物结合态>酸交换态(矿区土壤);残渣态>Fe-Mn 氧化物结合态>有机-硫化物结合态>酸交换态(对照区土壤)。

表 3 列出了文献中有关土壤中 BCR 各形态 Pb 含量的数据,可见,凤凰铅锌矿区土壤中各形态 Pb 的含量普遍较高。本研究中 BCR 各形态 Pb 的分配规律同成应向等^[18]的研究结论一致;但不同国家或地区之间,土壤中 BCR 各形态 Pb 的分配系数变化较大。总体而言,土壤中 Pb 基本上以残渣态和有机-硫化物结合态为主,Fe-Mn 氧化物结合态次之,酸交换态含量

表 2 不同区域土壤以及不同土地利用类型土壤中各形态 Pb 的含量¹⁾
Table 2 Pb concentrations *t*-test between two locations and two land types

化学形态	研究区域 ²⁾		铅锌矿区不同土地利用类型 ³⁾	
	铅锌矿区	对照区	自然土壤	耕作土壤
酸交换态/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4.4±2.2	4.1±2.0	3.3±1.4	6.0±2.4
酸交换态的分配系数	2.4a	6.2b	2.7c	1.8c
Fe-Mn 氧化物结合态/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	105±156	17.0±7.7	49.3±39.4	188±234
Fe-Mn 氧化物结合态的分配系数	24.3a	26.4a	24.3c	24.2c
有机-硫化物结合态/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	115±135	11.1±4.4	54.2±32.5	206±185
有机-硫化物结合态的分配系数	29.3a	17.6b	30.8c	27.2c
残渣态/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	177±218	30.8±11.4	68.1±32.2	341±286
残渣态的分配系数	44.0a	48.6a	42.2c	46.8c

注:(1)铅锌矿区、对照区、铅锌矿区自然土壤、铅锌矿区耕作土壤的供试样本数分别为 17、12、9 和 8;(2)显著水平为 0.05,同一行间字母 a、a 表示相互间无显著差异;a、b 表示两者间有显著差异;(3)显著水平为 0.05,同一行间字母 c、c 表示相互间无显著差异;c、d 表示两者间有显著差异。

表 3 研究区土壤中 BCR 各形态 Pb 含量与近年来文献报道结果的比较

Table 3 Comparison of each Pb fraction content in soil from the study area with other results reported in the recent literature

BCR 各形态 Pb 含量及分配系数		本研究 (矿区土壤)	Rodríguez 等 ^[6] (矿区土壤)	Kazi 等 ^[17] (工业污泥)	成应向等 ^[18] (矿区土壤)	郭广勇等 ^[19] (工业区土壤)	钟晓兰等 ^[8] (城市土壤)
酸交换态	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	4.4	—	2.64	4.15	—	0.18
	分配系数	2.4	10.1	4	14.05	32.6	0.65
Fe-Mn 氧化物结合态	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	105	—	16.0	3.41	—	2.63
	分配系数	24.3	58.5	22	11.55	7.7	9.74
有机-硫化物结合态	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	115	—	30.5	10.24	—	14.08
	分配系数	29.3	4.6	42	34.68	24.2	52.21
残渣态	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	177	—	23.36	11.73	—	11.34
	分配系数	44.0	26.8	32	39.72	35.6	37.40

注:“—”表示数据缺失。

较低。Rodríguez 等^[6]报道西班牙某 Pb-Zn 矿区土壤中 Pb 以 Fe-Mn 氧化物结合态占优势 (分配系数为 58.5%), 其次为残渣态和酸交换态, 而有机-硫化物结合态 Pb 最少, 仅占总 Pb 的 4.6%, 这可能与该矿区矿石组成以方铅矿、闪锌矿和角砾岩为主有关^[6]。

BCR 法提取的酸交换态相当于传统意义上的水溶态、可交换态、碳酸盐结合态的总和, 这些组分与土壤结合较弱, 在酸性条件下容易释放, 具最大的可移动性和环境毒性。Fe-Mn 氧化物结合态主要为与易还原性铁、锰氧化物结合的部分, 在还原条件下较易释放。有机-硫化物结合态是以 Pb^{2+} 为中心离子, 以有机活性基团为配位体的结合或者与硫离子结合的部分, 在强氧化条件下可以分解释放, 因此 Fe-Mn 氧化物结合态和有机-硫化物结合态这两种形态可视为具备潜在的生物有效性。残渣态是和土壤原生或次生矿物牢固结合的部分, 可给性极弱, 难以被生物吸收利用^[6,17]。除酸交换态 Pb 的含量接近以外, 铅锌矿区土壤中 Fe-Mn 氧化物结合态 Pb、有机-硫化物结合态 Pb 的含量均明显高于对照区土壤, 分别为后者的 6.2 倍和 10.3 倍, 反映矿区土壤中含有更多的具生物有效态或潜在生物有效态的 Pb。由于矿区土壤中残渣态 Pb 的含量大幅增加, 尽管酸交换态和 Fe-Mn 氧化物结合态 Pb 的绝对含量增加, 但它们各自所占的比例反而降低。

即使同为矿区土壤, 不同的土地利用方式也影响土壤中 Pb 的形态含量和形态分配。由表 2 可以看出, 铅锌矿区耕作土壤中酸交换态 Pb、Fe-Mn 氧化物结合态 Pb、有机-硫化物结合态 Pb 和残渣态 Pb 的绝对含量均高于自然土壤, 分别为后者的 1.8、3.8、3.8 倍和 5.0 倍。矿区两类土壤中各形态 Pb 对应的比例较为稳定, 其中, 自然土壤中的酸交换态 Pb、Fe-Mn 氧化物结合态 Pb、有机-硫化物结合态 Pb 的分配系数

均略高于耕作土壤, 残渣态 Pb 的分配系数稍低于耕作土壤, 但相互间均无显著性差异 ($P>0.05$)。两类土壤中各形态 Pb 分配系数遵循相同的变化规律, 由大到小依次为残渣态>有机-硫化物结合态 $\approx$ Fe-Mn 氧化物结合态>酸交换态。矿区耕作土壤中 Fe-Mn 氧化物结合态 Pb 的含量和比例均较高, 这提示我们, 一旦处于还原条件下, 这些土壤 (如潜育性水稻土) 可能存在较大的 Pb 潜在危害。

2.3 铅锌矿区土壤中 Pb 的形态含量同土壤理化参数间的关系

凤凰铅锌矿区土壤中各形态 Pb 含量之间及其与土壤机械组成、土壤有机质和 pH 之间的相关系数列于表 4。由表 4 可见: ①土壤总 Pb 含量与砂粒含量呈极显著正相关, 与粘粒含量呈负相关, 并随土壤有机质含量和 pH 值的增高而增加; ②各形态 Pb 的含量同土壤总 Pb 含量呈正相关, 其中 Fe-Mn 氧化物结合态 Pb、有机-硫化物结合态 Pb 和残渣态 Pb 的含量同总 Pb 含量间表现为极显著正相关; ③除 Fe-Mn 氧化物结合态 Pb 与砂粒含量呈弱的负相关性外, 其余各形态 Pb 的含量都随砂粒含量增加而增加, 随粘粒含量增加而降低; ④酸交换态 Pb 和 Fe-Mn 氧化物结合态 Pb 同土壤有机质含量间表现为弱的负相关性, 而有机-硫化物结合态 Pb、残渣态 Pb 含量均同土壤有机质含量之间表现为弱的正相关性; ⑤土壤酸碱度影响各形态 Pb 的含量, 在供试土壤的 pH 范围内 (pH5.15~7.80), 各形态 Pb 的含量随着土壤 pH 升高而增加。

一般认为, 土壤中 Pb 等微量元素的含量随土壤粘粒含量增加而增加, 这是由于粘粒可以富集微量元素并阻止它们的淋失^[20-21]。Wileke 等^[22]研究指出, 含量在正常范围以内, 并与土壤粘粒含量显著正相关的重金属元素, 主要来源于土壤母质, 其他元素则可能来

表 4 矿区土壤中各化学形态 Pb 含量与土壤理化指标间的相关系数¹⁾

Table 4 Correlation coefficients between Pb fraction and some physico-chemical parameters in soils from the mining area

	砂粒	粉砂粒	粘粒	有机质	pH	酸交换态 Pb	Fe-Mn 氧化物结合态 Pb	有机-硫化物结合态 Pb	残渣态 Pb
粉砂粒	-0.02								
粘粒	-0.81**	-0.57*							
有机质	0.50*	-0.05	-0.38						
pH	0.70**	0.15	-0.66**	0.57*					
酸交换态 Pb	-0.10	-0.40	0.38	-0.14	0.21				
Fe-Mn 氧化物结合态 Pb	0.51	-0.65*	-0.08	-0.07	0.27	0.06			
有机-硫化物结合态 Pb	0.68*	-0.47	-0.37	0.08	0.61*	0.21	0.59		
残渣态 Pb	0.73**	-0.60*	-0.34	0.06	0.58	0.16	0.76**	0.96**	
总 Pb	0.71**	-0.33	-0.39	0.27	0.56*	0.16	0.85**	0.92**	0.99**

注: 样本数 $n=17$, $r=0.47$, $P<0.05$; $r=0.59$, $P<0.01$. ** 和 * 分别表示极显著性相关 ($P<0.01$) 和显著相关 ($P<0.05$)

源于人为排放;卢瑛等^[23]研究城市扰动土壤重金属的含量及其影响因素,发现城市土壤中Pb等重金属含量与粘粒含量呈极显著负相关,与砂粒含量呈极显著正相关,并认为Pb等重金属主要富集在土壤粗颗粒部分是导致它们在城市土壤中的富集规律有别与自然土壤的原因;Sutherland和Tack^[24]有类似发现:Oahu火山区的河流沉积物中Pb主要富集在颗粒较粗的部分(500~1 000 μm)而非细颗粒部分(<63 μm)。

本研究结果表明,矿区土壤中Pb无论是总量还是各化学形态的含量基本上都与土壤粘粒含量呈负相关,相反却与土壤砂粒的含量呈正相关。这可能与矿区土壤中Pb等成矿元素的来源有关。已有研究表明,矿区土壤Pb主要来源于人为因素的外源输入,外源输入的富Pb物质是矿区土壤Pb的主要组分。这些外源性输入物同土壤本体相比,粒径较粗、硬度较大、难于粘化,进入土壤后以类似于砂粒的形式存在^[25]。本研究中矿区土壤均采自表层0~20 cm,相对深层土壤,表层土壤受人为输入的影响更大,这可能是导致矿区表层土壤Pb含量与粘粒含量负相关的原因,不同于一般土壤Pb含量随粘粒含量增加而增加的特性。

3 结论

(1)凤凰铅锌矿区土壤中Pb均以残渣态为主,其次为有机-硫化物结合态,酸交换态和Fe-Mn氧化物结合态所占比例较少,各形态Pb的分配系数依次为残渣态(44.0%)>有机-硫化物结合态(29.3%) $\approx$ Fe-Mn氧化物结合态(24.3%)>酸交换态(2.4%)。与对照相比,矿区土壤中潜在生物有效态Pb含量增加,但其分配系数不升反降。

(2)矿区土壤中总Pb及各形态Pb含量存在明显的空间分异,并因土地利用类型不同。矿区耕作土壤中总Pb以及酸交换态Pb、Fe-Mn氧化物结合态Pb、有机-硫化物结合态Pb和残渣态Pb的绝对含量均高于自然土壤,分别为后者的5.0、1.8、3.8、3.8倍和5.0倍。

(3)土壤基本性质如砂粒、粘粒、有机质含量等影响矿区土壤中Pb的含量。矿区土壤总Pb及各形态Pb含量与砂粒含量正相关,与粘粒含量负相关,并随土壤pH升高而增加。

参考文献:

- [1] 杨绍祥. 湘西铅锌矿找矿前景分析[J]. 湖南地质, 2003, 22(2): 107-111.
- [2] 李永华, 杨林生, 姬艳芳, 等. 铅锌矿区土壤-植物系统中植物吸收铅的研究[J]. 环境科学, 2008, 29(1): 196-201.
- [3] 李永华, 姬艳芳, 杨林生, 等. 采选矿活动对铅锌矿区水体中重金属污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 103-107.
- [4] 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分析[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2143-2150.
- [5] Luo X S, Yu S, Li X D. Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159: 1317-1326.
- [6] Rodríguez L, Ruiz E, Alonso-Azcárate J, et al. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90: 1106-1116.
- [7] Pueyo M, Mateu J, Rigol A, et al. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152: 330-341.
- [8] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, 18(40): 1266-1273.
- [9] 周文麟, 李仁英, 岳海燕, 等. 南京江北地区菜地土壤有效态重金属的含量及空间分异特征[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3): 451-457.
- [10] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [11] Gleyzes C, Tellier S, Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21(6/7): 451-468.
- [12] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certifica-

- tion of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1:57-61.
- [13] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1978.
- Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Analytical methods of Soil physical and chemical property[M]. Shanghai:Shanghai Science and Technology Press, 1978.
- [14] 潘佑尼, 杨园治. 湖南省土壤背景值及研究方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1988.
- PAN You-ni, YANG Yuan-zhi. Ground back values of Hunan soils and their research methods[M]. Beijing:China Environmental Science Press, 1988.
- [15] 邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇, 等. 大宝山矿区重金属污染对人体健康风险的研究[J]. 环境科学学报, 2008, 28(7):1406-1412.
- ZOU Xiao-jin, QIU Rong-liang, ZHOU Xiao-yong, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in Dabao Mountain, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(7):1406-1412.
- [16] 姬艳芳, 李永华, 杨林生, 等. 湘西凤凰铅锌矿区典型土壤剖面中重金属分布特征及环境意义[J]. 环境科学学报, 2009, 29(5):1094-1102.
- Ji Yan-fang, LI Yong-hua, YANG Lin-sheng, et al. Distribution characteristics of heavy metals in typical soil profiles at Fenghuang lead-zinc mining area, western Hunan Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(5):1094-1102.
- [17] Kazi T G, Jamali M K, Kazi G H, et al. Evaluating the mobility of toxic metals in untreated industrial wastewater sludge using a BCR sequential extraction procedure and a leaching test[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 383:297-304.
- [18] 成应向, 许友泽, 王强强, 等. 铅锌冶炼废水处理后沉渣重金属元素特征与环境活性研究[J]. 中国环境监测, 2011, 27(5):32-35.
- CHENG Ying-xiang, XU You-ze, WANG Qiang-qiang, et al. Study on the heavy metal characteristics and environment actively of sediment about Pb-Zn smelting waste treated[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2011, 27(5):32-35.
- [19] 郭广勇, 朱慧琦, 汪洁, 等. 奉贤地区土壤 Cu、Zn 和 Pb 形态与其生物可利用性研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(10):127-130.
- GUO Guang-yong, ZHU Hui-qi, WANG Jie, et al. The fractions and bioavailability of Cu, Zn, Pb in Fengxian District[J]. *Environmental Science and Management*, 2009, 34(10):127-130.
- [20] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2001.
- LI Xue-yuan. Soil chemistry[M]. Beijing:Higher Education Press, 2001.
- [21] 余涛, 杨忠芳, 钟坚, 等. 土壤中重金属元素 Pb、Cd 地球化学行为影响因素研究[J]. 地学前缘, 2008, 15(5):67-73.
- YU Tao, YANG Zhong-fang, ZHONG Jian, et al. Factors affecting the geochemical behavior of heavy metal elements Pb and Cd in soil[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(5):67-73.
- [22] Wilcke W, Müller S, Kanchanakool N, et al. Urban soil contamination in Bangkok: Heavy metal and aluminum partitioning in topsoils[J]. *Geoderma*, 1998, 86:211-228.
- [23] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖, 等. 南京城市土壤重金属含量及其影响因素[J]. 应用生态学报, 2004, 15(1):123-126.
- LU Ying, GONG Zi-tong, ZHANG Gan-lin, et al. Heavy metal concentration in Nanjing urban soils and their affecting factors[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(1):123-126.
- [24] Sutherland R A, Tack F M G. Sequential extraction of lead from grain size fractionated river sediments using the optimized BCR procedure[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2007, 184:269-284.
- [25] Li Y H, Yang L S, Ji Y F, et al. Quantification and fractionation of mercury in soils from the Chatian mercury mining deposit, Southwestern China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009, 31:617-628.