

刘智峰, 呼世斌, 宋凤敏, 等. 陕西某铅锌冶炼区土壤重金属污染特征与形态分析[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 818–826.

LIU Zhi-feng, HU Shi-bin, SONG Feng-min, et al. Pollution characteristics and speciation analysis of heavy metals in soils around a lead-zinc smelter area in Shaanxi Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4): 818–826.

陕西某铅锌冶炼区土壤重金属污染特征与形态分析

刘智峰^{1,2,3}, 呼世斌^{1*}, 宋凤敏^{2,3}, 赵佐平^{2,3}, 李琛^{2,3}, 葛红光^{2,3}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 陕西理工大学化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723001; 3. 陕南秦巴山区生物资源综合开发协同创新中心, 陕西 汉中 723001)

摘要:为了探讨铅锌冶炼对土壤环境质量的影响,对陕西某铅锌冶炼区土壤中重金属的含量和形态进行了分析,并运用单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法对土壤重金属污染程度进行评价。结果表明,Pb、Cd、Cu、Zn含量的平均值分别是陕西省土壤背景值的19.27、135.32、2.76、8.02倍。单因子污染指数评价结果显示,Cd(19.53)达到重度污染,Zn(1.78)和Pb(1.09)达到轻度污染,Cu(0.56)无污染。内梅罗综合污染指数评价结果表明,冶炼厂东、西10 km范围内土壤均处于重度污染程度,且东部高于西部。重金属形态分析结果显示,Pb、Cd、Cu、Zn各形态在全量中所占的比例都以残渣态(34.45%~45.98%)最大,其次为可氧化态(27.45%~30.57%),再次为可还原态(17.63%~23.61%),最后为可交换态(6.80%~14.41%)。重金属形态比例和土壤理化性质的相关性分析表明,pH值与Cd、Cu的可交换态比例呈显著负相关,与Zn的残渣态比例呈显著正相关。土壤有机质与Cd的可交换态比例、可还原态比例呈显著负相关,与Cd的残渣态比例呈显著正相关。铅锌冶炼厂周围土壤受到以Cd污染为主的多种重金属的复合污染,冶炼厂大气沉降、采矿场扬尘是主要污染源。土壤重金属污染防治中应当加强冶炼厂烟尘点源控制,防止土壤酸化。

关键词: 铅锌冶炼厂; 土壤污染; 重金属; 污染特征; 形态分析

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)04-0818-09 doi:10.11654/jaes.2018-1097

Pollution characteristics and speciation analysis of heavy metals in soils around a lead-zinc smelter area in Shaanxi Province, China

LIU Zhi-feng^{1,2,3}, HU Shi-bin^{1*}, SONG Feng-min^{2,3}, ZHAO Zuo-ping^{2,3}, LI Chen^{2,3}, GE Hong-guang^{2,3}

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. School of Chemistry and Environmental Sciences, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China; 3. Biological Resources Comprehensive Development Collaborative Innovation Center in Qin-Ba Mountain Area, Hanzhong 723001, China)

Abstract: In order to evaluate the effects of lead-zinc smelting on soil environmental quality, the characteristics and speciation of heavy metals were analyzed in soils recovered from a lead-zinc smelter area. The degree of heavy metal pollution was evaluated using the Single Pollution index (P_i) and the Nemero Synthesis Pollution index (PN). Our results showed that the concentrations (in $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) of Pb, Cd, Cu, and Zn were 19.27, 135.32, 2.76 times, and 8.02 times higher, respectively, than their natural background values. The P_i values indicated that Cd reached heavy pollution levels (19.53), Zn and Pb reached slight pollution levels (1.78 and 1.09, respectively), and Cu was not found at significant pollution levels (0.56). Additionally, the PN values indicated that soils within a 10 km radius from the lead-zinc smelter were heavily polluted. In particular, the east side of the smelter was characterized by a higher degree of pollution than the west side. The results of the speciation analysis showed that the proportion of Pb, Cd, Cu, and Zn species generally declined in the following order: residu-

收稿日期: 2018-08-25 录用日期: 2018-12-13

作者简介: 刘智峰(1979—),男,甘肃天水人,副教授,主要从事环境污染与修复研究。E-mail: lzhi-feng2005@163.com

*通信作者: 呼世斌 E-mail: hushibin2003@nwsuaf.edu.cn

基金项目: 国家“863”项目(2012AA101404-4); 陕西省教育厅科研专项(18JK0171); 陕西省自然科学基金面上项目(2018JM4058)

Project supported: The National High Technology Research and Development Program of China (2012AA101404-4); The Scientific Research Foundation of the Education Department of Shaanxi Province, China (18JK0171); The Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (2018JM4058)

al fraction (34.45%~45.98%) > oxidizable fraction (27.45%~30.57%) > reducible fraction (17.63%~23.61%) > exchangeable fraction (6.80%~14.41%). A correlative analysis showed that pH was negatively correlated with the exchangeable fraction proportion of Cd and Cu; also, it was positively correlated with the residual fraction proportion of Zn. Soil organic matter content was negatively correlated with the exchangeable fraction and the reducible fraction proportions of Cd, and positively correlated with the residual fraction proportion of Cd. In conclusion, the soils around the lead-zinc smelting plant were mainly contaminated with Cd, in addition to other metals. Atmospheric deposition from the smelting plant and dust from the mining field were the main sources of soil pollution. In order to prevent heavy metal pollution in the soils, the source of dust pollution in the smelting plant should be restrained and soil acidification should be prevented.

Keywords: lead-zinc smelter; soil pollution; heavy metals; pollution characteristics; speciation analysis

秦岭山区的铅锌矿产资源极为丰富,陕西省凤县、太白县、镇安县、山阳县、柞水县境内分布有银洞梁、峰崖、八方山、银母寺、黑沟、桐木沟、月西、银洞子、赵家庄等矿床,特别是陕西省凤县,已探明铅锌矿储量达360万t,约占全省铅、锌矿储量的80%,成为全国四大铅锌矿基地之一^[1]。经过20余年的矿产资源开发,凤县现已发展到136个铅锌矿山企业,其中包括银母寺、八方山、二里河、铅洞山和银洞梁5个国营铅锌矿山企业,另外还有131个集体或个体铅锌矿山企业,这些企业的生产活动给当地带来了巨大的经济利益和社会效益,同时也产生了诸多环境问题。

铅锌矿为多金属矿床,共生、伴生矿床多,单一矿床少,除铅、锌外,矿石中还伴有铜、镉、汞、铬等重金属元素,企业在铅锌矿采选冶炼过程中,由冶炼粉尘、矿山废水、堆积尾矿等引发的环境问题频繁发生,导致了严重的生态破坏和地质灾害现象。目前,关于陕西省铅锌矿区和冶炼区土壤重金属污染的研究已有一些报道,王利军等^[2]和任春辉等^[3]对宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤和灰尘中的重金属分布及污染状况进行了研究。李荣华等^[4-5]对潼关铅锌冶炼厂和黄金选矿厂周边土壤重金属污染进行了评价,并提出了修复策略。李堆淑等^[6]对商洛某冶炼厂周边的农作物重金属污染状况进行了评价。韩仲宇等^[7]对陕西关中地区5个小冶炼厂周边的农田土壤重金属污染特征进行了研究。汤波等^[8-9]对汉江上游铅锌尾矿区土壤的重金属迁移性和富集特性进行了研究。Ali等^[10]和Shen等^[11]对陕西凤县铅锌冶炼厂周边土壤的重金属污染进行了植物修复研究。已有的研究大多都采用重金属总量来评价土壤污染程度,而重金属进入土壤后,受到各种环境因子的影响,不同形态之间互相转化,分析探讨重金属形态特征对于评价重金属的生物有效性和制定防治措施尤为重要。

本文以陕西某铅锌冶炼区周边土壤为研究对象,通过分析土壤中铅、镉、铜、锌4种重金属的含量及形

态特征,评价土壤重金属污染状况,探讨理化因子与形态分布之间的关系,以期为该地区土壤重金属污染的修复与治理提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区地处陕西凤县西南部的温江寺乡,西、南与甘肃省两当县西坡镇、泰山乡接壤,东、北分别与凤县留凤关镇、双石铺镇相邻,地处秦岭腹地,属半潮湿山地气候,年降水量700 mm,年平均气温11.3℃,无霜期180 d,土壤类型为黄棕壤,森林覆盖率高于65%。辖区内有8个行政村,总面积224.1 km²,耕地面积6 061.8 hm²,316国道复线酒(奠沟)-茨(坝)公路沿嘉陵江一级支流旺峪河横穿全境。

1.2 样点布设

研究区为山谷型地形,山谷内建有一座铅锌冶炼厂,建厂30 a以上,生产精炼铅锭、锌锭。样点设置以冶炼厂为中心,在东西方向各延伸10~20 km范围内设8处采样区,位置如图1所示,分别为:冶炼厂西10 km(CX-10)、冶炼厂西5 km(CX-5)、冶炼厂西2 km(CX-2)、冶炼厂区(CQ)、冶炼厂东2 km(CD-2)、冶炼厂东5 km(CD-5)、冶炼厂东10 km(CD-10)和冶炼厂东20 km(CD-20)。每个采样区按照植被类型不同设9处采样点,于2015年6月采集0~20 cm表层土样72份,每份土样按梅花五点法采得,即在5 m×5 m的样方内,随机选取5个点,土样按四分法混合后取1 kg左右,装入塑料袋,贴上标签,带回实验室。土样自然风干,剔除石块等杂质,木棒碾碎,分成两份:一份土样过20目筛,用于测定pH值和电导率(EC);另一份土样过100目筛,用于测定土壤有机质(SOM)、全氮(TKN)、全磷(TP)、总钾(TK)及土壤中Pb、Cd、Cu、Zn的含量。现场利用GPS定位仪测定样点经纬度。

1.3 样品分析方法

土壤pH值和EC按水土比2.5:1(V/m)浸提,分别

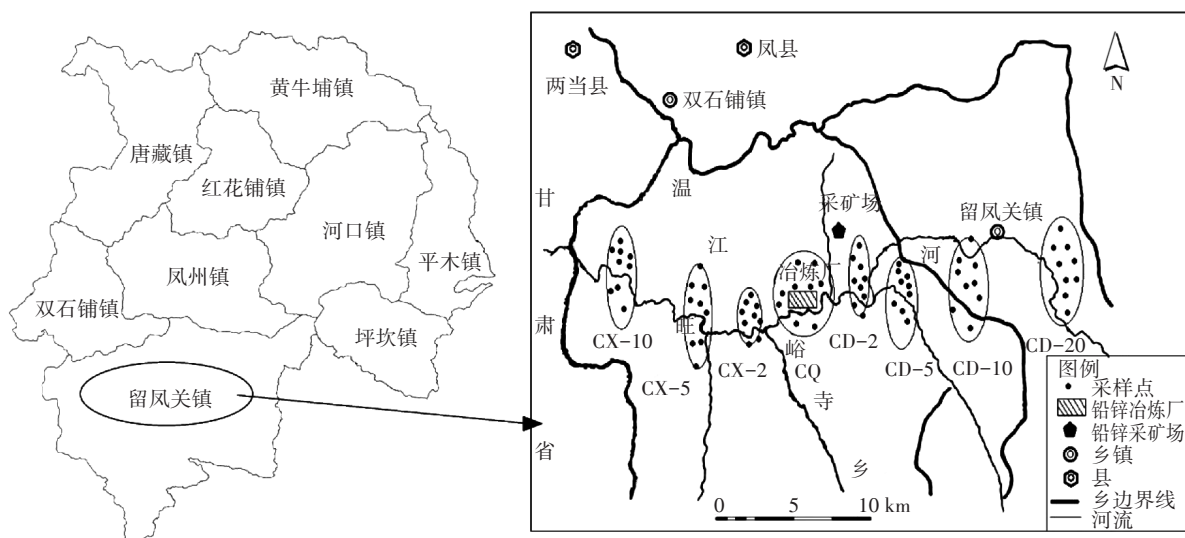


图1 研究区域及采样点布设

Figure 1 Studied area and sampling sites

用酸度计(上海雷磁 PHSJ-4F)和电导率仪(上海精科 DSS-307)测定。SOM 采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定,阳离子交换量(CEC)采用 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OAc}$ 浸提法测定,TKN 采用半微量凯氏定氮法测定,TP 采用 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 消解法测定,TK 采用火焰原子吸收分光光度法测定(岛津 AA-6880)^[12]。土壤重金属全量采用王水高氯酸消解法:准确称取过 100 目尼龙筛的土样 0.200 0 g 于聚四氟乙烯坩埚中,加王水 10 mL,静置过夜,然后在通风橱中加热至 140~170 °C 消解,待消解液为 2 mL 左右时,冷却至室温,再加入高氯酸 3 mL,继续加热(从 140 °C 到 220 °C)直至土壤消解至灰白色,消解液透明澄清为止,取下冷却,用超纯水定容至 50 mL 比色管中。Cd 和 Pb 含量采用石墨炉原子吸收分光光度计(北京普析 TAS-990AFG)测定,检测限分别为 0.000 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.001 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Cu 和 Zn 含量采用火焰原子吸收分光光度计(日本岛津 AA-6880)测定,检测限分别为 0.01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.005 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

重金属形态分析采用欧盟改进的 BCR 连续提取法^[13]测定,土样依次经过 HAc 、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_4\text{OAc}$ 提取后,在石墨炉原子吸收分光光度计(北京普析 TAS-990AFG)上测定可交换态(弱酸提取态)、可还原态(Fe/Mn 氧化物结合态)和可氧化态(有机物及硫化物结合态)3 种类型含量,残渣态为重金属总量减去前 3 种形态之和。

1.4 质量控制和数据处理

分析过程中采用试剂空白,所有样品做 3 个平行样,相对标准偏差控制在 $\pm 10\%$ 以内,并以标准土样

GBW07405 进行质量控制,标准样中重金属回收率控制在 90%~110% 之间,实验用水均为去离子水,所有玻璃器皿均在 10% 的硝酸中浸泡 24 h 以上。实验数据使用 Excel 2007 和 SPSS 20 进行统计学分析。

1.5 土壤重金属污染的评价方法

1.5.1 单因子污染指数法

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中: P_i 为污染物 i 的单因子污染指数; C_i 为污染物 i 的实测含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; S_i 为污染物 i 的评价标准临界值, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。本研究中各样区土壤 pH 值均大于 7.5,因此, S_i 选用《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)二级标准中 pH > 7.5 时对应的数值, Pb、Cd、Cu 和 Zn 分别为 350、0.60、100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 300 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[14]。

1.5.2 内梅罗综合污染指数法

$$PN = \sqrt{\frac{(P_{\max})^2 + (P_{\text{ave}})^2}{2}} \quad (2)$$

式中: PN 为内梅罗综合污染指数; $P_{\max}$ 、 P_{ave} 分别为平均单项污染指数和最大单项污染指数^[15]。单因子污染指数和内梅罗综合污染指数分级标准见表 1。

2 结果与讨论

2.1 土壤地球化学特征

2.1.1 土壤理化性质

铅锌冶炼区土壤理化性质如表 2 所示, pH 值在 7.57~8.15 之间, 平均值为 7.92, 属于碱性土壤。SOM、EC、CEC、TKN、TP 和 TK 的平均值分别为 21.20 g·

kg⁻¹、339.67 mS·cm⁻¹、49.60 cmol·kg⁻¹、0.44 g·kg⁻¹、0.36 g·kg⁻¹和7.15 g·kg⁻¹,与凤县土壤理化指标的平均值相比,pH基本一致,SOM、TKN和TP偏低,TK略微偏高,而EC和CEC明显偏高,原因可能是由于冶炼区周围土壤长期受到冶炼厂粉尘污染,表层土壤中积累了较多的金属氧化物,致使土壤EC和CEC增加。

2.1.2 土壤重金属含量及来源分析

铅锌冶炼区土壤重金属含量如表3所示,Pb、Cd、Cu、Zn含量的平均值分别为412.28、12.72、59.14、556.73 mg·kg⁻¹,是陕西省土壤背景值^[16]的19.27、135.32、2.76、8.02倍,表明4种金属在当地土壤中已经有不同程度的积累,其中Cd的积累最为严重,其次是Pb,再次为Zn。与《土壤环境质量标准》二级标准(pH>7.5)比较,研究区土壤中Pb、Cd、Cu、Zn的含量分别是该标准的1.18、21.2、0.59、1.86倍,点位超标率分别为45.5%、100.0%、4.5%、95.5%,表明铅锌冶炼区土壤中Cd污染最为严重,而且相当普遍,其次是Zn

污染,再次是Pb污染,而Cu基本达标。

变异系数表征了土壤重金属含量在空间上的离散程度,Pb、Cd和Zn 3种重金属的变异系数均在50%以上,Pb和Cd的含量最大值与最小值之比都超过30,表明这3种元素受外界人为活动影响强烈,空间分布差异明显,而Cu的变异系数相对较低,说明Cu在土壤中分布较为均匀,受外界影响小。Cd和Zn的偏度、峰度值均偏大,表明这两种元素在个别样点存在异常高值。

进一步分析铅锌冶炼区土壤中4种重金属的相关性,结果如表4所示。Pb、Cd、Cu、Zn 4种元素的相关性系数均在0.727以上,达到极显著相关($P<0.01$),表明土壤中这4种重金属有着共同的人为和自然污染源。研究区土壤受铅锌冶炼活动影响,冶炼厂大气沉降是造成土壤重金属污染的主要人为污染源,而大气沉降中重金属元素与矿石中具有同源性。张革利等^[17]研究发现凤县铅锌矿床的矿物组成为闪锌矿、黄

表1 土壤单因子污染指数和内梅罗污染指数分级标准

Table 1 Grading standards for Single Pollution index and Nemerow composite pollution index in soil				
级别 Level	单因子污染指数 Single pollution index	污染等级 Pollution degree	内梅罗综合污染指数 Nemerow composite pollution index	污染等级 Pollution degree
1	$P_i \leq 1$	清洁	$PN \leq 0.7$	安全
2	$1 < P_i \leq 2$	轻污染	$0.7 < PN \leq 1$	警戒线
3	$2 < P_i \leq 3$	中污染	$1 < PN \leq 2$	轻污染
4	$P_i > 3$	重污染	$2 < PN \leq 3$	中污染
5			$PN > 3$	重污染

表2 土壤理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of the soil							
指标 Indicators	pH	SOM/g·kg ⁻¹	EC/mS·cm ⁻¹	CEC/cmole·kg ⁻¹	TKN/g·kg ⁻¹	TP/g·kg ⁻¹	TK/g·kg ⁻¹
平均值 Mean	7.92	21.20	339.67	49.60	0.44	0.36	7.15
标准差 SD	0.20	2.65	19.49	6.17	0.08	0.06	0.64
最小值 Min	7.57	18.47	310.61	37.59	0.34	0.28	5.91
最大值 Max	8.15	27.23	367.27	55.93	0.55	0.44	7.83
凤县土壤平均值 ^[15]	8.05	25.23	181.90	28.79	0.56	0.63	5.47

表3 铅锌冶炼区土壤重金属含量

Table 3 Analysis result of heavy metals concentration in soil of lead and zinc smelter area										
重金属 Heavy metals	最小值 Min/ mg·kg ⁻¹	最大值 Max/ mg·kg ⁻¹	算术平均值 Mean/mg·kg ⁻¹	标准偏差 SD/mg·kg ⁻¹	变异系数 CV/%	偏度 BS	峰度 BK	陕西省土壤背景值 Soil background/ mg·kg ⁻¹	二级标准 Grade-II level(pH>7.5)/ mg·kg ⁻¹	点位超标率 Over-standard rate/%
Pb(n=9)	30.60	993.69	412.28	261.79	63.50	0.66	-0.48	21.4	350	45.45
Cd(n=9)	0.80	33.79	12.72	7.43	58.46	1.10	1.73	0.094	0.6	100.00
Cu(n=9)	22.34	102.03	59.14	21.70	36.69	0.35	-0.52	21.4	100	4.53
Zn(n=9)	298.79	1 640.04	556.73	318.86	57.27	2.21	5.65	69.4	300	95.52

表4 铅锌冶炼区土壤重金属元素之间的相关性
Table 4 Correlation between heavy metals in lead and zinc smelter area

元素 Element	Pb	Cd	Cu	Zn
Pb	1			
Cd	0.777**	1		
Cu	0.898**	0.773**	1	
Zn	0.938**	0.727**	0.790**	1

注:**代表在0.01水平上(双侧)显著相关。

Note:** means significant correlation at the 0.01 level(bilateral).

铁矿、方铅矿、碳酸盐矿物和极少量石英,矿石中Pb、Cd、Cu和Zn的含量分别为8 849.0、826.0、122.0 mg·kg⁻¹和>10 000 mg·kg⁻¹。可以看出,铅锌矿床中Pb、Cd和Zn的含量都很高,而Cu的含量较低,因此冶炼厂排放的烟尘中Pb、Cd和Zn的含量也相应较高,Cu含量也相应较低,最终导致研究区土壤中Cd污染最为严重,其次是Zn污染,再次是Pb污染,Cu基本达标的状况。

2.2 土壤重金属污染评价及空间分布

铅锌冶炼区土壤单因子污染指数(P_i)和内梅罗综合污染指数(PN)计算结果列于表5。Cd的 P_i 值在1.34~43.15之间,明显高于各样区其他3种重金属,CD-20样区污染指数最小,属轻污染,其余各样区均在10以上,远超出重污染等级(>3)的界限。Pb的 P_i 值在0.09~2.36之间,CQ样区污染指数最大,达到中度污染,CX-2、CD-2样区属轻污染,其余样区无污染。Zn的 P_i 值在1.00~3.75之间,CQ样区污染指数最大,达到重度污染,CD-2样区属中度污染,CD-5、CD-10样区,CX-2、CX-5、CX-10样区都属轻度污染,CD-20样区无污染。Cu的 P_i 值在0.22~0.95之间,各样区均无污染。总体来看,4种重金属元素 P_i 平均值大小顺序为Cd(19.53)>Zn(1.78)>Pb(1.09)>Cu(0.56),表明Cd污染最为严重,应当重点防控。Zn含量虽然是土壤环境质量的1.86倍,但其生物毒性不大,而且是农作物生长和人体必需的微量元素,所以潜在风险较小。Pb含量略微超出土壤环境质量标准,但其对人和动物的毒性效应较大,潜在风险较大。

8个采样区土壤的 PN 值在0.70~16.95之间,其中,CQ样区 PN 值最大,为16.95,随后,以冶炼厂为中心,东、西方向距离冶炼厂越远, PN 值越小,CD-20样区 PN 值最小,为0.70。从 PN 值的变化趋势可以看出,研究区土壤重金属污染空间分布呈现距冶炼厂越

远,污染越小的趋势,分析可知,研究区铅锌冶炼厂主要采用火法冶炼,冶炼炉烟囱排放的烟尘是一个典型的点源污染,烟尘沉降成为土壤重金属的主要来源,大气自然扩散是形成这一分布规律的主要原因^[18-19]。

比较冶炼厂东、西等距离样区的 PN 值可以看出,冶炼厂东2 km($PN=9.39$)、5 km($PN=7.59$)和10 km($PN=4.92$)样区的 PN 值均大于冶炼厂西2 km($PN=8.76$)、5 km($PN=5.12$)和10 km($PN=3.95$)样区,表明冶炼厂东边污染大于冶炼厂西边。实地采样调查发现,冶炼厂地处温江寺旺峪河谷,东西狭长,西边沟壑崩梁较多,东边地势较为平坦,常年主导风向为西风,冶炼厂排放的烟尘,受地形和风向的影响易于向东边扩散,另外,东边5 km处北面山谷有一个铅锌采矿场,采矿及运输车辆产生的扬尘加剧了该样区的土壤污染程度。

2.3 土壤重金属形态分布特征

采用BCR法测定了铅锌冶炼厂周围土壤中Pb、Cd、Cu和Zn 4种重金属元素的可交换态(弱酸提取态)、可还原态(Fe/Mn氧化物结合态)、可氧化态(有机物及硫化物结合态)和残渣态含量,结果如表6所示。4种重金属的各形态在总量中的分配比例呈现一致的顺序,均为残渣态所占比例最大(34.45%~45.98%),其次为可氧化态(27.45%~30.57%),再次为可还原态(17.63%~23.61%),最后为可交换态(6.80%~14.41%)。

残渣态是存在于原生矿物晶格中的重金属,不能被生物利用,因而生态风险较低,研究区土壤中4种重金属的残渣态比例均超过30%,其中Pb的残渣态高达45.98%。残渣态比例较高的原因:一方面与土壤pH值有关,研究区土壤的pH平均值为7.92,属于碱性土壤,碱性环境有利于土壤重金属由可交换态向残渣态转化^[20];另一方面与成土母质有关,研究区土壤的成土母质中Pb、Zn和Cd的含量很高,经过长期的地球化学过程发育成土壤,大部分重金属元素依然以原生矿物晶格状态存在。

基于形态学的RAC风险评价法^[21]可以用来评价土壤中金属的生物可利用性,可交换态所占比例<1%为对环境无风险,1%~10%为低风险,11%~30%为中等风险,30%~50%为高风险,>50%视为极高风险。研究区土壤中4种重金属的可交换态比例大小顺序为Zn(14.41%)>Cd(13.28%)>Cu(9.26%)>Pb(6.80%),Zn和Cd的比例超过10%,表明迁移性较强,易被生物利

表5 铅锌冶炼区土壤重金属污染指数统计

Table 5 Statistical analysis of contaminated index of heavy metals in lead and zinc smelter area

采样区 Sample area	重金属 Heavy metals	金属含量 Concentration/mg·kg ⁻¹		单因子污染指数 Single pollution index(<i>P_i</i>)			内梅罗综合污染指数 Nemero composite pollution index(<i>PN</i>)		
		平均值 Mean	方差 SD	变化范围 Range	平均值 Mean	污染等级 Pollution degree	变化范围 Range	平均值 Mean	污染等级 Pollution degree
CX-10	Pb	147.72	21.98	0.32~0.52	0.42	清洁	0.47~13.37	3.95	重污染
	Cd	6.75	1.66	7.07~15.21	11.25	重污染			
	Cu	54.07	12.50	0.41~0.77	0.54	清洁			
	Zn	325.47	49.71	0.92~1.46	1.08	轻污染			
CX-5	Pb	208.49	90.99	0.20~0.83	0.60	清洁	0.65~16.95	5.12	重污染
	Cd	8.28	2.24	7.92~19.60	13.79	重污染			
	Cu	57.60	9.71	0.43~0.71	0.58	清洁			
	Zn	418.16	156.81	1.07~2.73	1.39	轻污染			
CX-2	Pb	521.31	162.31	0.94~2.50	1.49	轻污染	0.74~30.20	8.76	重污染
	Cd	15.45	2.99	18.67~34.07	25.75	重污染			
	Cu	65.72	12.21	0.45~0.81	0.66	清洁			
	Zn	522.61	119.60	1.08~2.33	1.74	轻污染			
CQ	Pb	826.78	242.20	1.23~3.27	2.36	中污染	1.09~57.82	16.95	重污染
	Cd	25.89	9.29	26.00~69.47	43.15	重污染			
	Cu	94.56	15.05	0.71~1.22	0.95	清洁			
	Zn	1 124.78	709.95	1.26~7.69	3.75	重污染			
CD-2	Pb	678.03	149.23	1.35~2.58	1.94	轻污染	0.87~30.63	9.39	重污染
	Cd	17.12	1.75	24.05~32.58	28.54	重污染			
	Cu	75.36	15.04	0.54~0.98	0.75	清洁			
	Zn	748.59	336.18	1.39~4.73	2.50	中污染			
CD-5	Pb	334.63	82.54	0.60~1.31	0.96	清洁	0.49~26.58	7.59	重污染
	Cd	11.07	4.56	10.50~32.75	18.46	重污染			
	Cu	45.52	4.98	0.37~0.53	0.46	清洁			
	Zn	488.75	157.34	1.07~2.54	1.63	轻污染			
CD-10	Pb	296.21	34.84	0.70~0.97	0.85	清洁	0.37~17.02	4.92	重污染
	Cd	8.38	1.66	9.08~19.60	13.97	重污染			
	Cu	33.35	5.43	0.25~0.41	0.33	清洁			
	Zn	354.69	62.15	0.93~1.54	1.18	轻污染			
CD-20	Pb	30.60	2.49	0.08~0.10	0.09	清洁	0.09~1.44	0.70	安全
	Cd	0.80	0.13	1.10~1.53	1.34	轻污染			
	Cu	22.34	5.94	0.18~0.29	0.22	清洁			
	Zn	298.79	27.74	0.89~1.06	1.00	清洁			

用,具有中等生态风险。

2.4 土壤重金属形态与环境理化因子之间的相关性

土壤重金属形态分布受污染状况、土壤理化性质、气象条件等多种因素的综合影响,利用重金属各形态含量在总量中所占的比例进行分析,能有效消除各形态含量随重金属总量增加而增加的影响,可较好地反映各形态分布与土壤理化性质之间的相关性^[22]。将8个采样区土壤中Pb、Cd、Cu、Zn 4种形态在总量中所占的比例与土壤理化性质参数进行相关性分析,

结果如表7所示。pH值与Cd、Cu的可交换态比例呈显著负相关,与Zn的残渣态比例呈显著正相关。SOM与Cd的可交换态、可还原态比例呈显著负相关,与Cd的残渣态比例呈显著正相关,与Cu的可交换态比例呈极显著负相关,与Zn的残渣态比例呈显著正相关。有机质与重金属可氧化态(有机物及硫化物结合态)之间的相关性不明显,可能因为研究区土壤母质中黄铁矿含量高,而黄铁矿中S含量达到52.69%~54.05%,Fe含量达到46.22%~47.08%^[17],土壤重金属

可氧化态主要以硫化物的形式存在,有机质的增加对其影响不明显。

土壤pH和SOM是影响重金属形态分布的重要环境因子,pH值降低,SOM减少都会导致重金属的可交换态和可还原态含量增加,pH值增大,SOM增多都会导致重金属可氧化态和残渣态含量增加^[23-24]。研究区土壤中Pb、Cd和Zn的点位超标率分别达到45.5%、100.0%和95.5%,Cd和Zn的可交换态比例超过10%,因此,该区域土壤防治中应特别重视土壤pH值的变化,加强冶炼厂烟尘中脱硫脱氮效果,防止硫化物、氮氧化物的排放,避免土壤酸化。

3 结论

(1)铅锌冶炼区土壤中Pb、Cd、Cu、Zn的含量分

别是陕西省土壤背景值的19.27、135.32、2.76、8.02倍,超出《土壤环境质量标准》二级标准(pH>7.5)的1.18、21.2、0.59、1.86倍,点位超标率分别为45.5%、100.0%、4.5%、95.5%。

(2)单因子污染指数和内梅罗综合污染指数表明铅锌冶炼区土壤Cd达到重度污染,Pb和Zn达到轻度污染,Cu无污染。污染空间分布呈现出明显的点源分布特征,距离冶炼厂越远,污染越小,且冶炼厂东边污染大于冶炼厂西边。

(3)铅锌冶炼区土壤中Pb、Cd、Cu、Zn 4种重金属的各形态中均以残渣态为主,可交换态比例较低,但Zn和Cd的可交换态比例达到14.41%和13.28%,具有中等生态风险。pH值和土壤有机质是影响重金属形态分布的主要环境因子。

表6 铅锌冶炼区土壤重金属形态含量及比例

Table 6 Contents and speciation proportion of heavy metals in lead and zinc smelter area

重金属 Heavy metals	可交换态 Exchangeable fraction		可还原态 Reducible fraction		可氧化态 Oxidizable fraction		残渣态 Residual fraction	
	含量 Contents/ mg·kg ⁻¹	比例 Speciation proportion/%	含量 Contents/ mg·kg ⁻¹	比例 Speciation proportion/%	含量 Contents/ mg·kg ⁻¹	比例 Speciation proportion/%	含量 Contents/ mg·kg ⁻¹	比例 Speciation proportion/%
Pb	22.80±19.39	6.80	67.61±62.42	17.63	108.37±83.36	29.60	161.29±1.61	45.98
Cd	1.51±0.85	13.28	2.15±1.61	18.88	3.16±1.72	27.74	4.57±2.62	40.10
Cu	5.29±2.54	9.26	10.64±5.14	19.39	16.73±6.57	30.57	22.15±8.13	40.77
Zn	61.47±25.90	14.41	99.54±38.73	23.61	119.39±59.97	27.45	144.50±50.95	34.54

表7 土壤重金属形态比例与理化因子的相关性分析

Table 7 Correlation between speciation proportion of heavy metals and soil physicochemical factors

重金属 Heavy metals	形态 Speciation	pH	SOM	EC	CEC	TKN	TP	TK
Cd	可交换态 Exchangeable fraction	-0.747*	-0.796*	0.717*	-0.475	-0.660	-0.232	-0.308
	可还原态 Reducible fraction	0.421	-0.755*	0.709*	-0.217	-0.369	0.358	0.206
	可氧化态 Oxidizable fraction	0.345	-0.641	-0.324	-0.139	-0.152	0.390	0.318
	残渣态 Residual fraction	0.578	0.819*	-0.686	0.318	0.466	-0.217	-0.090
Pb	可交换态 Exchangeable fraction	-0.264	0.565	0.531	-0.065	0.392	0.079	-0.319
	可还原态 Reducible fraction	0.112	0.197	0.443	-0.415	-0.122	-0.737*	-0.674
	可氧化态 Oxidizable fraction	0.213	-0.149	-0.308	0.112	-0.206	-0.490	-0.114
	残渣态 Residual fraction	-0.089	-0.247	-0.946**	0.232	0.047	0.695	0.602
Cu	可交换态 Exchangeable fraction	-0.725*	-0.858**	0.082	-0.564	-0.657	-0.507	-0.312
	可还原态 Reducible fraction	0.191	0.095	-0.518	-0.420	-0.071	-0.113	-0.577
	可氧化态 Oxidizable fraction	0.146	-0.239	0.203	0.407	-0.132	0.062	0.333
	残渣态 Residual fraction	-0.621	0.427	0.422	0.589	0.457	0.358	0.644
Zn	可交换态 Exchangeable fraction	-0.606	-0.368	0.102	-0.376	-0.315	0.033	-0.334
	可还原态 Reducible fraction	-0.049	0.214	0.405	0.201	0.398	0.587	0.301
	可氧化态 Oxidizable fraction	0.360	-0.597	-0.262	-0.449	-0.340	-0.465	-0.278
	残渣态 Residual fraction	0.731*	0.832*	0.012	0.638	0.311	0.188	0.306

注:*. 在置信度(双侧)为0.05时相关性显著;**. 在置信度(双侧)为0.01时相关性显著。

Note:*. Correlation is significant at confidence(double test) 0.05; and **. Correlation is significant at confidence(double test) 0.01.

参考文献:

- [1] 薛喜成, 王攀, 何勇, 等. 秦岭神安沟矿区沟道地表水和沉积物中重金属形态分布研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2): 347-352.
- XUE Xi-cheng, WANG Pan, HE Yong, et al. Distribution and configuration of heavy metals in surface water sediments: A case study of the mining area in Qinling, Shenangou, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2): 347-352.
- [2] 王利军, 卢新卫, 荆淇, 等. 宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(2): 325-330.
- WANG Li-jun, LU Xin-wei, JING Qi, et al. Heavy metals pollution in soil around the lead-zinc smelting plant in Changqing Town of Baoji City, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2): 325-330.
- [3] 任春辉, 卢新卫, 陈灿灿, 等. 宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周围灰尘中重金属的空间分布及污染评价[J]. 环境科学学报, 2012, 32(3): 706-712.
- REN Chun-hui, LU Xin-wei, CHEN Can-can, et al. Contamination assessment and spatial distribution of heavy metals in dust surrounding the Changqing Town lead-zinc smelting plant in Baoji[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(3): 706-712.
- [4] 李荣华, 冯静, 李晓龙, 等. 陕西某关闭冶炼厂土壤重金属污染评价与工程修复[J]. 农业机械学报, 2015, 46(10): 223-228.
- LI Rong-hua, FENG Jing, LI Xiao-long, et al. Heavy metals polluted soil environment assessment and engineering remediation practice in closed smelter in Shaanxi Province[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(10): 223-228.
- [5] 李荣华, 沈锋, 李晓龙, 等. 陕西某铅锌冶炼厂及周边农田重金属污染土壤的稳定化修复理论与实践[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(7): 1269-1276.
- LI Rong-hua, SHEN Feng, LI Xiao-long, et al. Theoretical research and immobilization practice of heavy metal polluted soil in a closed lead-zinc smelter and surrounding farmland in Tongguan, Shaanxi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(7): 1269-1276.
- [6] 李堆淑, 胡景江, 张善红. 陕西商洛某冶炼厂周边农作物重金属污染评价[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2016, 44(6): 85-92.
- LI Dui-shu, HU Jing-jiang, ZHANG Shan-hong. Evaluation of heavy metal pollution of crops around a smelting plant in Shangluo, Shaanxi[J]. *Journal of Northwest A&F University(Natural Science Edition)*, 2016, 44(6): 85-92.
- [7] 韩仲宇, 唐希望, 同延安. 陕西关中地区5个小冶炼厂周边农田土壤重金属污染特征研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2017, 45(6): 115-122.
- HAN Zhong-yu, TANG Xi-wang, TONG Yan-an. Characteristics of soil heavy metal pollution in farmlands near five small smelters in Guanzhong area, Shaanxi[J]. *Journal of Northwest A&F University(Natural Science Edition)*, 2017, 45(6): 115-122.
- [8] 汤波, 赵晓光, 冯海涛, 等. 陕南某铅锌尾矿区土壤重金属迁移性及生态风险评价[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(5): 465-468.
- TANG Bo, ZHAO Xiao-guang, FENG Hai-tao, et al. Evaluation of soil heavy metal migration and ecological risk in a lead-zinc tailings mining area in southern Shaanxi[J]. *Journal of Jiangsu Agricultural Science*, 2016, 44(5): 465-468.
- [9] 汤波, 赵晓光, 冯海涛, 等. 汉江上游铅锌尾矿区土壤重金属富集特征与影响因素[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(13): 233-237.
- TANG Bo, ZHAO Xiao-guang, FENG Hai-tao, et al. Soil heavy metal accumulation characteristics and influencing factors in lead-zinc tailings reservoir area in upper Han River[J]. *Journal of Jiangsu Agricultural Science*, 2017, 45(13): 233-237.
- [10] Ali A, Guo D, Mahar A, et al. Streptomyces pactum assisted phytoremediation in Zn/Pb smelter contaminated soil of Feng County and its impact on enzymatic activities[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 40687.
- [11] Shen F, Liao R M, Ali A, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 139: 254-262.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- BAO Shi-dan. Analysis of soil and agrochemicals[M]. 3rd Edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [13] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57-61.
- [14] 张云霞, 宋波, 杨子杰, 等. 广西某铅锌矿影响区农田土壤重金属污染特征及修复策略[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(2): 239-249.
- ZHANG Yun-xia, SONG Bo, YANG Zi-jie, et al. Characteristics and remediation strategy of heavy-metal polluted agricultural soil near a lead and zinc mine in Guangxi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(2): 239-249.
- [15] 廖仁梅. 陕西凤县农田土壤重金属污染评价[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016.
- LIAO Ren-mei. Assessment of heavy metal contamination of agriculture soil in Feng County, Shaanxi[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2016.
- [16] 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.
- China Environment Protection Agency, Total Station of China Environment Monitoring. Chinese soil element background values[M]. Beijing: China Environment Science Press, 1990.
- [17] 张革利, 王瑞廷, 田涛, 等. 陕西凤太矿集区东塘子铅锌矿床地质地球化学特征与成因[J]. 地球科学与环境学报, 2018, 40(5): 520-534.
- ZHANG Ge-li, WANG Rui-ting, TIAN Tao, et al. Geological-geochemical characteristics and genesis of Dongtangzi Pb-Zn deposit in Fengxian-Taibai ore concentration area of Shaanxi, China[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2018, 40(5): 520-534.
- [18] 甘国娟, 刘伟, 邱亚群, 等. 湘中某冶炼区农田土壤重金属污染及生态风险评价[J]. 环境化学, 2013, 32(1): 132-138.
- GAN Guo-juan, LIU Wei, QIU Ya-qun, et al. Heavy metal pollution

- and ecological risk sessment of the paddy soils in a smelting area in Central Hunan[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(1):132-138.
- [19] 李仲根, 冯新斌, 闭向阳, 等. 贵州省某土法炼锌点土壤重金属污染现状[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5):897-901.
- LI Zhong-gen, FENG Xin-bin, BI Xiang-yang, et al. Present situation of soil heavy metals contamination in an artisanal zinc-smelting zone of Guizhou, China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(5): 897-901.
- [20] 李永涛, 刘科学, 张池, 等. 广东大宝山地区重金属污染水田土壤的Cu Pb Zn Cd全量与DTPA浸提态含量的相互关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6):1110-1114.
- LI Yong-tao, LIU Ke-xue, ZHANG Chi, et al. Relationships between total and DTPA extractable contents of Cu, Pb, Zn, Cd in trace metal-contaminated paddy soils of Dabaoshan, Guangdong[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(6):1110-1114.
- [21] 陈岩, 季宏兵, 朱先芳, 等. 北京市得田沟金矿和崎峰茶金矿周边土壤重金属形态分析和潜在风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11):2142-2151.
- CHEN Yan, JI Hong-bing, ZHU Xian-fang, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in soils around the gold mine of Detiangou-Qifengcha, Beijing City, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2142-2151.
- [22] Sahquillo A, Lopez-sanchez J F, Rubil R, et al. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 382(3):317-327.
- [23] 王浩, 章明奎. 有机质积累和酸化对污染土壤重金属释放潜力的影响[J]. 土壤通报, 2009, 40(3):538-541.
- WANG Hao, ZHANG Ming-kui. Effects of organic matter accumulation and acidification on release potential of heavy metals from polluted soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(3):538-541.
- [24] 宋凤敏, 张兴昌, 王彦民, 等. 汉江上游铁矿尾矿库区土壤重金属污染分析[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9):1707-1714.
- SONG Feng-min, ZHANG Xing-chang, WANG Yan-min, et al. Heavy metal pollution in soils surrounding an iron tailings in upstream areas of Hanjiang River, Shaanxi Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9):1707-1714.