

土法炼锌区土壤重金属形态及其转化

敖子强^{1,2}, 林文杰², 严重玲¹, 瞿丽雅², 肖唐付³, 林 凯²

(1.厦门大学生命科学学院污染生态学实验室, 福建 厦门 361005; 2.贵州省环境科学研究设计院, 贵州 贵阳 550002; 3.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, 贵州 贵阳 550002)

摘 要: 废弃地复垦成为土法炼锌区面临的主要问题, 而重金属(Pb、Zn、Cd)的调控又是复垦中的首要问题。为了探索土法炼锌区废渣和污染土壤中重金属的迁移扩散和转化规律, 对经过土法炼锌区河流进行了监测, 以及用水浸提废渣、用 HNO₃ 和 NaOH 分别调控废渣和污染土壤的 pH 值、采用 5 步萃取法测定重金属化学形态、用腐殖质、EDTA、不同量的石灰等处理污染土壤后进行苗圃盆栽试验。结果发现, 河流重金属主要来源于水土流失, 集中在悬浮物和沉积物, 防止水土流失非常必要; 废渣中的重金属用水浸提溶出量很少; 废渣中的重金属随 pH 值降低溶出量显著增大, 污染土壤中的重金属随着 pH 值的增加溶出量减少, 增加到 9 以后, 溶出量反而增加, 因而控制废渣的 pH 降低和适当提高污染土壤 pH 值可减少重金属的潜在危害; 废渣中重金属可交换态含量极低(< 0.1%), 其他的形态含量远远高于背景土壤, 污染土壤中重金属可交换态含量远远高于背景土壤和废渣; 施用石灰使土壤中 Pb、Zn、Cd 的 DTPA 提取态分别降低了 83.9%、23.1%和 79.4%, 白菜中 Pb、Zn、Cd 的含量分别减少 97.2%、94.7%和 89.4%, 因而在土法炼锌区废弃地复垦中调控 pH 值是一种实用而有效的措施。

关键词: 土法炼锌区; 重金属形态; pH; 重金属调控

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)02-0564-06

Speciation and Transformation of Heavy Metals in the Indigenous Zinc Smelting Area

AO Zi-qiang^{1,2}, LIN Wen-jie², YAN Chong-ling¹, QU Li-ya², XIAO Tang-fu³, LIN Kai²

(1. Laboratory of Pollution Ecology, School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Guizhou Research and Designing Institute of Environmental Science, Guiyang 550002, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China)

Abstract: The reclamation of the abandoned land is one of important ways to reduce the erosion of soil and control heavy metal pollution in the indigenous zinc smelting area. When these areas are reclaimed, the primary issue is how to reduce the bioavailability of heavy metals in these soils. To reveal the migration and transformation mechanism of heavy metals in the indigenous zinc smelting area, water of the river which passes through the area, in Guizhou province, China, was surveyed to determine the concentrations of cadmium (Cd), lead (Pb) and zinc (Zn). Meanwhile, speciation distributions of metals (Cd, Pb, Zn) in sediments of the river, soil and waste residue were determined by a 5-step sequential extraction procedures (SEPs), and the change of potential toxicity of these metals were explored under different physical chemical conditions which were adjusted by adding different chemical products. The results indicated that lots of metals were bond with suspended particles in the river water, and these metals mainly came from soil erosion of the smelting area; therefore, the prevention of erosion is an important way to reduce metal pollution in the study area. Normal waste residue was alkaline, and little metal was water extractable in natural waste residue for all three metals; however, with the pH value of the residue decreasing, the water extracted metal increased significantly. On the contrary, the polluted soil was acidic in the studied area. The water extracted metal decreased gradually with the increasing of the pH value when pH was lower than 9.0, but increased with pH value increasing if the pH value was higher than 9.0. The content of heavy metals of the waste residue at exchangeable form is very low (<0.1%). But the others were higher than that in background soil. In polluted soil, the content

收稿日期: 2007-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (30530150、40673064); 福建省高校创新团队培育计划; 贵州省科学技术基金 (20062014); 贵州省优秀科技教育人才省长基金项目 (2005258)

作者简介: 敖子强 (1975—), 男, 贵州德江人, 博士研究生, 主要从事污染生态学方面的研究。E-mail: aoziqiang628@163.com

通讯作者: 严重玲 E-mail: yel@xmu.edu.cn

of heavy metals at exchangeable form was higher than that in the background soil and contaminated soil. Pot experiment further showed that, with the application of lime, DTPA-available lead, zinc and cadmium dropped by 83.9%, 23.1% and 79.4%, respectively. The lead, zinc and cadmium contents in Chinese cabbage dropped by 97.2%, 94.7% and 89.4%. These results indicated that appropriate adjustment of pH value can reduce the potential hazards of heavy metals both in waste residue and in polluted soil. The regulation of the pH value in the land reclamation of the indigenous zinc smelting area was very practical and effective.

Keywords: indigenous zinc smelting area; heavy metal forms; pH; heavy metals regulation

环境和发展是当前社会关注的重大问题, 矿山资源的开发和利用是环境和发展的焦点, 尾矿和废渣既是一个资源的综合利用问题, 也是一个严峻的环境问题。矿山开发过程产生的废石、废渣、矿坑排水及冶炼尾矿和炉渣等都或多或少地含有重金属。在长期的风化淋滤作用过程中某些重金属元素就迁移释放出来, 从而污染周围的土壤和水体。国内外对矿山废弃物, 特别是对金属硫化物矿床开发产生的尾矿和废渣的环境研究较多^[1-5]。而有关土法炼锌矿区废物的环境地球化学的研究鲜见报道^[6]。贵州省赫章县妈姑镇周围有丰富的铅锌矿资源, 矿山开采和土法炼锌堆放的冶炼废渣造成很多的废弃地, 其中废渣堆放面积达 400 km²。尾矿堆中 pH 值的降低有利于重金属的释放迁移^[2]。pH 降低可导致碳酸盐和氢氧化物结合态的重金属溶解、释放^[7]; 同时也趋于增加吸附态重金属的释放。利用水提取土壤固相表面弱吸附态的重金属, 能代表植物真正吸收的速效重金属元素, 通过改变废渣和污染土壤的 pH 值^[8], 测定其水溶液的重金属含量去探索重金属的形态转化和迁移扩散, 弄清废渣和污染土壤重金属(Zn、Pb 和 Cd 等)的滞留和释放规律, 并对污染土壤重金属进行调控, 探索植物对重金属的吸收转化, 为土地炼锌区的土地复垦提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 水样、沉积物、废渣和污染土壤样品

供试水样和沉积物采自黔西北赫章县妈姑镇的后河, 水样为 15~30 cm 的表层水, 用棕色玻璃瓶采集, 沉积物用抓斗式采泥器采集。废渣和污染土壤样品采自妈姑镇的新关寨。矿渣、土壤和沉积物自然风干磨碎后备用。该县土法炼锌已有 300 多年的历史, 至 2000 年, 已有 1 000 多个土法炼锌“马槽炉”的规模^[9], 研究表明矿渣、土壤和沉积物 Pb、Zn、Cd 大大超过背景值^[9, 10], 对生态环境污染严重。

1.2 分析方法

水样经过 0.25 μm 滤纸过滤, 悬浮物和滤纸经过 105 °C 烘干至恒重用 HCl+HNO₃+HClO₄ 消解; 原子吸

收分光光度计火焰法测定重金属含量^[11]。

河流沉积物、废渣和污染土壤样品经过风干后过 180 目筛。废渣和污染土壤采用 Tessier^[12]连续提取法, 将重金属分为 5 种形态: ①可交换态 (F₁): 1 mol·L⁻¹ Mg(NO₃)₂ (pH=7) 提取; ②碳酸盐态 (F₂): 1 mol·L⁻¹ NaAC (pH=5) 提取; ③铁锰氧化物结合态 (F₃): 0.04 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl (溶剂为 HAC) 提取; ④有机态 (F₄): 0.02 mol·L⁻¹ HMO₃ 和 30% H₂O₂ 及 3.2 mol·L⁻¹ NH₄AC 提取; ⑤残渣态 (F₅): 用 HF+HNO₃+HClO₄ 进行消解, 重金属元素用原子吸收分光光度法测定。

废渣和污染土壤样品采用 1:5 土液比, 称废渣和污染土壤 5 g, 加水 25 mL 在 50 mL 的离心管中, 按一定的比例用优级纯的硝酸调控废渣 pH 值, 用 NaOH 调控污染土壤的 pH 值, 室温下以 120 r·min⁻¹ 振荡 40 min, 3 500 r·min⁻¹ 离心 10 min, 取上清液 10 mL 用于测定重金属含量, 然后用 pH 计和电导仪测定 pH 和电导率^[13], 废渣和污染土壤重金属总量测定采用 HCl+HNO₃+HClO₄ 消解; DTPA 提取态的重金属, 采用 pH=7.3 (HCl 调节) 的 0.005 mol·L⁻¹ DTPA+0.1 mol·L⁻¹ TEA (三乙醇胺)+0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液, 按照 1:5 的土液比, 室温下以 120 r·min⁻¹ 振荡 2 h, 3 500 r·min⁻¹ 离心 10 min 后取样, 待测样品采用 20% 的平行同时使用标准样品作质控样。原子吸收分光光度计火焰法测定重金属含量^[11]。

采用苗圃盆栽试验, 对污染土壤的重金属进行调控, 每个花盆装风干污染土壤, 共设计 5 个处理, A: 2 kg 污染土壤+0.2 kg 石灰; B: 2 kg 污染土壤+0.4 kg 腐殖质; C: 2 kg 污染土壤+0.1 kg 石灰; D: 2 kg 污染土壤+2 mmol·L⁻¹ 的 EDTA (收获前 15 d 加入); E: 2 kg 污染土壤。2005 年 10 月 25 日将 30 粒白菜 (*Brassica chinensis*) 种子播入盆中, 每个实验设 3 个重复。2006 年 4 月 1 日收获。白菜收获后全部用自来水冲洗 3~5 遍, 再用去离子水冲洗 2~3 遍。用 105 °C 进行 30 min 杀青, 然后用 65~70 °C 烘 24 h 左右。称量得到生物量后粉碎。用 HNO₃+HCl+HClO₄ 消化, 原子吸收分光光度计火焰法测定重金属含量。

2 结果与讨论

2.1 废渣重金属的浸提

废渣用二次去离子水经过两个月的浸提,中间取样 4 次,用原子吸收火焰法检测,Pb 和 Cd 均未检出,Zn 的溶出量很低,说明了废渣中的重金属在正常情况下释放的速度非常慢,但对周围的环境存在潜在危害。

2.2 重金属的形态分析

废渣和污染土壤中重金属测定结果见表 1。废渣中重金属 Pb、Zn、Cd 含量均较高,分别为背景土壤的 84、70 和 40 倍,表明土法炼锌有大量的 Pb、Zn、Cd 残留在废渣中。污染土壤的 Pb、Zn、Cd 分别为背景土壤的 3.5、3.1 和 11.6 倍,表明冶炼过程中产生的大量重金属累积在土壤中,其污染途径为大气沉降^[10]。

废渣中,Pb 形态分布顺序为有机结合态>残渣态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态>交换态;Zn 形态分布顺序为铁锰氧化物结合态>残渣态>有机结合态>碳酸盐结合态>交换态;Cd 形态分布顺序为铁锰氧化物结合态>有机结合态>残渣态>碳酸盐结合态>交换态;可交换态含量极低(<0.1%),甚至低于背景

土壤,而其他的形态含量远远高于背景土壤。污染土壤中,可交换态 Pb、Zn、Cd 含量远远高于背景土壤和废渣,碳酸盐 Cd 含量高于废渣,其他的形态含量大于背景土壤而小于废渣。

2.3 重金属随水迁移扩散

赫章的后河水质监测表明(表 2),河流上游未受炼锌污染的采样点水质清澈,重金属含量低,未超出(GB3838—2002)三类的水质标准,接纳炼锌区的废渣和废水后,水体中的重金属含量明显增高,大大超过环境允许标准。从河流的重金属组成比来看,河流重金属的主要集中在水体的悬浮物中,是水中的溶解态重金属含量的数十倍,甚至上千倍。从重金属的来源来看,水体中的重金属主要来源于堆积于河床的废渣以及因水土流失而导致的废渣进入河流,通过地表径流进入河流的重金属所占的比例很小,低于 10%。因而水土流失,大量的废渣和土壤颗粒携带重金属,进入水体,水中的悬浮物和沉积物的含量远远高于水体^[14,15]。

2.4 废渣重金属的释放

不同 pH 值下废渣中重金属含量测定结果见表 3。在没有加硝酸时混合液的废渣样品 pH 值为 8.53,

表 1 废渣和污染土壤的重金属的赋存形态 (mg·kg⁻¹)

Table 1 Combined of forms of heavy metal in the waste residue and polluted soil(mg·kg⁻¹)

重金属	分类	重金属的形态					总含量
		交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态	
Pb	废渣	0.1	198	424	2 963	1 780	5 365
	污染土壤	1.42	25.4	69.5	105	21.7	223
	背景土壤	0.78	19.4	18.5	15	10.1	63.7
Zn	废渣	0.5	225	4 122	1 507	1 668	7 521
	污染土壤	11.4	85.7	88	52.6	115	353
	背景土壤	6.79	10	33.1	26.7	37.2	114
Cd	废渣	0.1	1.13	48.8	6.01	11.6	67.6
	污染土壤	7.85	3.56	4.29	1.67	3.09	21.9
	背景土壤	0.34	0.35	0.53	0.38	0.33	1.88

表 2 赫章后河流域的水质重金属污染现状分析

Table 2 Present situation of water quality polluted by heavy metal in Houhe river basin in Hezhang county

含量	Pb	Zn	Cd
水体可溶态重金属含量/mg·L ⁻¹	未检出~0.066 7	0.028~64.504	未检出~0.000 37
水体悬浮物的重金属含量/mg·L ⁻¹	0.22~32.4	0.96~878	0.03~2.32
悬浮物中可溶态重金属含量/mg·L ⁻¹	0.002	0.05	0.000 1
GB3838-2002 三类/mg·L ⁻¹	0.05	1	0.005
河流沉积物/mg·L ⁻¹	205~13 632	802~26 329	3~49
GB15618-1995 二级 (pH>7.5)	350	300	0.6

表 3 不同 pH 值对废渣重金属释放的影响 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Table 3 Release of heavy metals in the waste residue with the value of pH ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

编号	pH	电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Cd	Pb	Zn
1	8.53	483	未检出	未检出	0.008
2	6.63	2 260	未检出	未检出	0.253
3	6.56	2 290	未检出	未检出	0.26
4	6.11	3 350	未检出	未检出	0.284
5	5.44	4 940	0.027	未检出	6.456
6	4.84	7 360	0.078	未检出	19.588
7	4.5	7 860	0.095	0.31	24.034
8	4.22	9 230	0.139	1.382	33.62
9	4.12	9 770	0.137	1.577	33.93
10	4.07	10 940	0.167	2.029	37.968
11	3.38	12 820	0.231	6.473	44.204

加入不同的硝酸后 pH 值依次降低,电导率增大。废渣的 Cd 的含量在 6.11 以上未能检出,以下随着 pH 值降低 Cd 的含量增大,说明了当废渣的 pH 值降低到 5.5 左右时,Cd 的水溶态的量将进一步增大,Cd 的解吸率变大,即 Cd 的迁移扩散能力增强。Pb 在 pH 值 4.84 以下才能被检出,说明了当废渣的 pH 值降低到 4.5 左右时,Pb 的水溶态的量将进一步增大,Pb 的解吸率变大,即 Pb 的迁移扩散能力增强。Zn 在不同的 pH 值都有不同的量的 Zn 成为水溶态。当 pH 值降为 5.5 左右时,废渣中的 Zn 才开始大量解吸。

2.5 污染土壤重金属的调控

从图 1~4 可以看出,电导率随着 NaOH 的加入而增加,Cd 随着 pH 值增加到 9 左右时,Cd 的水溶态量减少,这是因为土壤对 Cd^{2+} 进行离子交换的结果,同时 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CdCO_3 等沉淀生成的结果^[6]。然后随着 pH 值的增加,Cd 的水溶态量增加,这是由于强碱性条件,使土壤释放出碱溶性有机酸,与 Cd^{2+} 生成稳定的水溶性有机络合物所致^[6]。Pb 随 pH 值增加到 9 左右时,Pb 的水溶态量减少,这是因为 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 PbCO_3 等沉淀生成的结果。然后随着 pH 值的增加,Pb 的水溶态的量增加,这是由于强碱性条

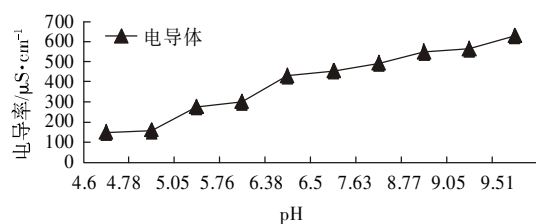


图 1 不同 pH 污染土壤的电导率

Figure 1 Conductivity of polluted soil with different value of pH

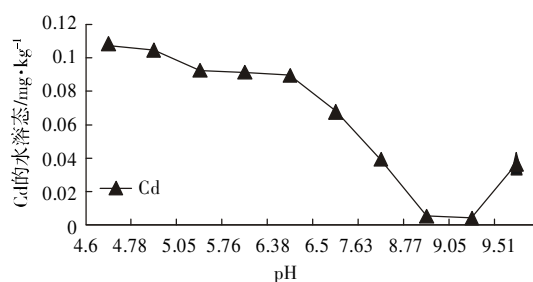


图 2 不同 pH 污染土壤的 Cd 水溶态

Figure 2 Aqueous Cd in the polluted soil with different value of pH

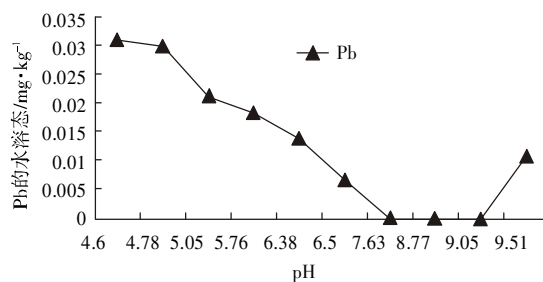


图 3 不同 pH 污染土壤的 Pb 水溶态

Figure 3 Aqueous Pb in the polluted soil with different value of pH

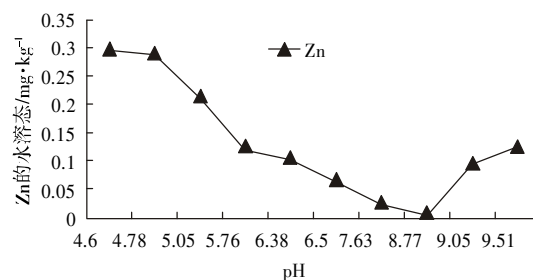


图 4 不同 pH 污染土壤的 Zn 水溶态

Figure 4 Aqueous Zn in the polluted soil with different value of pH

件下,Pb 沉淀转化为可溶性铅酸盐所致。Zn 随着 pH 值增加到 9 左右时,Zn 的水溶态的量减少,这是因为粘土矿物、氧化铁、铝对锌的吸附作用随 pH 升高而增强^[17],同时 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 ZnCO_3 等沉淀生成的结果。然后随着 pH 值的增加,Zn 的水溶态的量增加,这是由于强碱性条件下,Zn 沉淀转化为 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ 等所致^[18]。

2.6 石灰、腐殖质和 EDTA 处理土壤中重金属 DTPA 提取态

表 4 表明,石灰的加入使土壤 pH 值由原来的 4.5 提高到 7.65 和 8.03,使土壤中的 Pb、Zn、Cd 3 种元素 DTPA 提取态含量有所下降,说明重金属受土壤 pH 值增加的影响大,活性大大降低,减少了对作物的污染危害。腐殖质处理的和 EDTA 处理的土壤 Pb、Zn、Cd 3 种元素 DTPA 提取态含量上升,pH 值有所下降,一方面随着土壤 pH 值的降低,重金属有效态含

表 4 石灰、腐殖质和 EDTA 处理的土壤中重金属 DTPA 提取态含量和 pH

Table 4 Contents of DTPA-available heavy metals and soil pH under different treatments

处理	Cd/mg · kg ⁻¹	Pb/mg · kg ⁻¹	Zn/mg · kg ⁻¹	pH
A	1.54	10.1	17.8	8.03
B	12.7	29.9	25.7	4.13
C	1.72	2.54	20.2	7.65
D	18.9	26.9	24.3	4.29
E	7.48	15.8	23.1	4.5

量明显增加,重金属的活性增强,另一方面可能腐殖质中的富里酸和重金属的络合物比较易溶,以及 EDTA 等有机溶剂可促进土壤中的重金属的溶解,有利于重金属的迁移,易于在植物体内富集,对植物构成危害^[8]。

2.7 石灰、腐殖质和 EDTA 处理白菜中重金属的含量

表 5 表明,重金属元素在作物体内吸收和迁移的机制被认为与各元素在植物体内的吸收机制及生物化学过程密切相关。Zn 是植物必需的微量元素,植物吸收 Zn 以代谢吸收为主;Cd、Pb 是植物非必需的元素,Cd 是蓄积性及毒性较强的元素,它有被动吸收和代谢吸收,而 Pb 是一种对植物有积累性危害的污染物质,它主要为被动吸收^[8]。螯合剂可提高土壤中重金属的移动性。在重金属污染的土壤加入有机溶剂可促进土壤中的重金属的溶解,增加植物对重金属的吸收^[8]。施用 EDTA 不同程度的增加了白菜对重金属的积累数量,提高了植株地上部分和地下部分的重金属含量,这可能是由于投加的 EDTA 增加了污染土壤溶液中植物有效态重金属的含量,并引起了植物生理特性的损伤^[19],破坏植物根系控制离子跨膜运输的生理机制^[8],从而导致了植物对重金属没有选择的大量吸收。施用腐殖质减少了白菜对 Pb 的吸收,但同时不同程度地增加了白菜对 Zn 和 Cd 的吸收,所以施用有机质并不能很好地减少白菜中重金属的含量。但施用石灰就明显地减少白菜中的含量,在施用石灰较多

表 5 白菜植物体重金属的含量

Table 5 Contents of heavy metals in Brassica chinensis

处理	Pb/mg · kg ⁻¹	Zn/mg · kg ⁻¹	Cd/mg · kg ⁻¹
A	1.49	69.0	13.6
B	5.03	1458	125
C	0.21	76.1	12.7
D	7.74	1 659	128.7
E	7.47	1 301	120

的处理 A 白菜中的重金属相对对照来说,Pb、Zn 和 Cd 减少率分别是 80.1%、94.7%和 88.7%,在施用石灰较少的处理 C 白菜中的重金属相对对照来说,Pb、Zn 和 Cd 减少率分别是 97.2%、94.1%和 89.4%。

3 结论

3.1 pH 影响土壤重金属迁移扩散

一般情况下废渣的重金属的活性低,毒性小,但随着环境条件的改变如 pH 降低导致潜在危害加大。因而避免废渣的 pH 降低是防止重金属迁移扩散的主要途径之一。

污染土壤重金属主要来源于土法炼锌时的大气沉降物,重金属的含量从地表向深处,从距离土法炼锌区由近至远,从主导风向处向周围减少。污染土壤本身的 pH 值低,重金属的活性强,植物容易吸收而富集。施加碱性材料会大大降低重金属的活性,因而提高土壤的 pH 值有利于重金属固定。

3.2 水土流失导致重金属迁移

河流重金属主要来源于水土流失,主要集中在悬浮物和沉积物。土法炼锌导致地表植被的严重破坏,废渣的随意堆放,水土流失严重,重金属随水发生迁移扩散,扩大了污染的范围,同时随条件的改变重金属形态改变,容易进一步活化。因而恢复土法炼区的植被,植树造林,同时通过一系列的工程辅助措施防止水土流失,减少重金属污染范围进一步扩大。

3.3 pH 影响白菜中重金属的含量

pH 值是土法炼锌区土壤的白菜生长主要影响因素。土壤中重金属的含量影响植物体内重金属的含量,当增加到一定程度时就会影响植物的生长发育,抑制植物的光合作用、抑制呼吸作用,抑制其新陈代谢,导致作物的生物量、产量下降^[8]。通过改变土壤的 pH,不但可以增加白菜的生物量,同时可以大大降低土壤中的重金属的有效性,从而使白菜中的重金属的含量大大降低。设 Y 分别为白菜的 Pb、Zn 和 Cd 的含量,pH 为 X,白菜的 Pb、Zn 和 Cd 的含量与 pH 的关系,经回归与相关分析,得到回归方程:

白菜 Pb 与 pH 的关系:

$$Y=-1.608X+13.584 \quad R^2=0.833 \quad P=0.031$$

白菜 Zn 与 pH 的关系:

$$Y=-394.83X+3 \ 170.969 \quad R^2=0.976 \quad P=0.002$$

白菜 Cd 与 pH 的关系:

$$Y=-31.298X+259.089 \quad R^2=0.991 \quad P=0.000$$

施用石灰在于中和土壤的酸性,提高土壤的 pH

值,使之处于植物生长较好的中性范围,降低重金属污染物的溶解度,有效态减少。同时由于钙能够改善土壤结构,增加土壤胶体凝聚性,增强在植物根表面对重金属离子的拮抗作用,因此石灰对重金属污染土壤起到了积极的保护效果^[13]。

参考文献:

- [1] Michelle P B, Adrienne C L L. A comparative mineralogical and geochemical study of sulfide mine tailings at two site New Mexico, USA [J]. *Environ Geol*, 1998, 33 (2/3):130-142.
- [2] Merrington G, Alloway B J. The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the U.K. [J]. *Appl Geochem*, 1994, 9(6):677-687.
- [3] 孙庆业,蓝崇钰,杨林章.铅锌尾矿废弃地的化学性质研究[J].农村生态环境,2000,16(4):36-39,44.
- SUN Qingye, LAN Congyu, YANG Linzhang. Chemical properties of lead-zinc tailings at disposal ground[J]. *Rural Eco-Environment*, 2000, 16(4):36-39,44.
- [4] McGregor R G, Blowes D W, Jambor J L, et al. The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the copper cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada [J]. *J Contaminant Hydrol*, 1998, 33(3-4):247-271.
- [5] 吴 攀,刘丛强,杨元根,等.矿山环境中(重)金属的释放迁移地球化学及环境效应[J].矿物学报,2001, 21(2):213-218.
- WU Pan, LIU Congqiang, YANG Yuangen, et al. Release and transport of (heavy) metals and their environmental effect in mining activities[J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 2001, 21(2):213-218.
- [6] 吴 攀,刘丛强,杨元根,等.土法炼锌废渣堆中的重金属及其释放规律[J].中国环境科学,2002, 22(2):109-113.
- WU Pan, LIU Congqiang, YANG Yuangen, et al. Heavy metals and their release in the wastes residue pile at the indigenous zinc smelting area [J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(2): 109-113.
- [7] 王焕校.污染生态学[M].北京:高等教育出版社,2002.25-37.
- WANG Huan-xiao. Pollution Ecology [M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.25-37.
- [8] 孙铁珩,李培军,周启星,等.土壤污染形成机理与修复技术[M].北京:科学出版社,2005. 55-84.
- SUN Tie-heng, LI Pei-jun, ZHOU Qi-xing, et al. Mechanism and Remediation technology for contaminated soils[M]. Beijing: Science Press (in Chinese), 2005. 55-84.
- [9] 杨元根,刘丛强,吴 攀,等.贵州赫章土法炼锌导致的重金属积累[J].矿物学报,2003a, 23(3):255-262.
- YANG Yuan-gen, LIU Congqiang, WU Pan, et al. Zinc smelting-an important factor loeading to heavy metals accumulation in soil and sediment in Hazhang county, Guizhou Province[J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 2003a, 23(3):255-262.
- [10] 杨元根,刘丛强,张国平,等.铅锌矿山开发导致的重金属在环境介质中的积累[J].矿物岩石地球化学通报,2003b, 24(3):305-309.
- YANG Yuangen, LIU Congqiang, ZHANG Guoping, et al. Heavy metal accumulations in environmental media induced by lead and zinc mine development in northwestern Guizhou Province, China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2003b, 24(3):305-309.
- [11] 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 Yongtao, LIU Kexue, ZHANG Chi, et al. Relationship 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.
- [12] 尚爱安,党 志,梁重山.土壤/沉积物中微量重金属的化学萃取方法研究进展[J].农业环境保护,2001, 20(4):266-269.
- SHANG Aian, DANG Zhi, LIANG Chongshan. Proceeding of chemical extraction of heavy metals in soils and sediments[J]. *Agro-environmental Protection*, 2001, 20(4):266-269.
- [13] 周启星,宋玉芳,等.污染土壤修复原理与方法[M].北京:科学出版社,2004.318-319,362.
- ZHOU Qi-xing, SONG Yufang, et al. Remediation of contaminated soils: principles and methods[M]. Beijing: Science Press (in Chinese), 2004.318-319,362.
- [14] 吴 攀,刘丛强,杨元根,等.炼锌固体废渣中(Pb, Zn)的存在形态及其环境影响[J].地球化学,2003, 32(2):139-145.
- WU Pan, LIU Congqiang, YANG Yuangen, et al. Environment impacts and geochemical partitioning of heavy metals (Pb,Zn) in the historical Zn smelting waste[J]. *Geochemica*, 2003, 32(2):139-145.
- [15] 吴 攀,刘丛强,张国平,等.黔西北炼锌区河流重金属污染特征.农业环境保护, 21, (5):443-446.
- WU Pan, LIU Congqiang, ZHANG Guoping, et al. Characteristics of heavy metals pollution in stream of zinc smelting ,northwest of Guizhou [J]. *Agro-environmental protection*, 21, (5):443-446.
- [16] 李书鼎.污染生态物理化学[M].北京:中国环境科学出版社,2002. 78-97.
- LI Shu-ding. Pollution ecology physical chemistry[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. 78-97.
- [17] 杜彩艳,祖艳群,李 元.施用石灰对大白菜中 Cd、Pb、Zn 含量的影响[J].云南农业大学学报,2005, 20(6):810-818.
- DU Cai-yan, ZU Yanqun, LI Yuan. Effect of lime on the contents of Cd, Pb, Zn in Chinese cabbage[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2005, 20(6):810-818.
- [18] 夏立江,王宏康.土壤污染及其防治[M].上海:华东理工大学出版社,2001.77-81.
- XIA Lijiang, WANG Hongkang. Soil pollution and control[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press. 2001.77-81.
- [19] Collins R N, Merrington G, Mc Laughlin M J, et al. Uptake of in tact zinc-ethylenedia minetetraacetic acid from soil is depended on plant species and complex concentration [J]. *Envir On Toxicol Chem*, 2002, 21(9):1940-1945.