

典型 Pb/Zn 矿区土壤重金属污染特征与 Pb 同位素源解析

孙锐, 舒帆, 郝伟, 李丽, 孙卫玲*

(北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要:以我国典型的铅锌矿区——湖南水口山铅锌矿区及其周围地区为研究对象,分析自然土壤(A层和C层)样品中不同重金属(Pb、Zn、Cr、Cu、Cd、Hg)的污染特征和Pb同位素组成。结果表明,受铅锌选矿和冶炼活动的影响,研究区域A层土壤明显受到重金属的污染,尤其是在中心区域(水口山矿区),土壤中Pb、Zn、Cr、Cu、Cd、Hg含量最高达3 966.88、2 086.25、135.31、185.63、56.15、16.434 mg/kg;受原生地质环境的影响,C层土壤重金属含量虽然变化很大,但基本反映土壤背景值。土壤中不同重金属的潜在生态危害大小顺序为Cd > Hg > Pb > Cu > Zn = Cr。中心区域多重金属综合潜在生态危害明显高于周围区域,其34%、33%、11%、22%的采样点分别属于轻微、中等、强和很强生态危害,而周围区域属于轻微、中等、强和很强生态危害的采样点比例分别为68%、16%、10%、6%。与C层Pb同位素相比($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为1.168~1.246, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为2.014~2.130),由于人为Pb源的污染A层土壤中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 值(1.166~1.226)低而 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值(2.043~2.135)高。与铅锌选矿、冶炼废水和烟尘中Pb同位素比值对比表明,A层土壤铅污染主要来自于冶炼厂烟气粉尘的沉降。

关键词:重金属;土壤;潜在生态危害指数;铅同位素;铅锌矿区

中图分类号:X131.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)04-1146-08

Heavy Metal Contamination and Pb Isotopic Composition in Natural Soils Around a Pb/Zn Mining and Smelting Area

SUN Rui, SHU Fan, HAO Wei, LI Li, SUN Wei-ling

(Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract:The heavy metal (Pb, Zn, Cr, Cu, Cd, and Hg) concentrations in the A horizon and C horizon soils, collected around the Pb/Zn mining and smelting area of Shuikoushan in Hunan, China, were investigated, and the Pb isotopic compositions were also determined to identify the potential origin of Pb in the A horizon soil. Compared with C horizon soils, the A horizon soils exhibit elevated heavy metal concentrations, especially in the vicinity of the mining and smelting area. This reveals that the surface soil was contaminated to some degree. The contents of Pb, Zn, Cr, Cu, Cd, and Hg in soils are up to 3 966.88, 2 086.25, 135.31, 185.63, 56.15, and 16.434 mg/kg, respectively. The potential risks caused by different metals are in the order of Cd > Hg > Pb > Cu > Zn = Cr. Much higher potential ecological risk was observed for the central area (Shuikoushan Pb/Zn mining and smelting area) than for the surrounding area. About 34%, 33%, 11%, and 22% of the sampling sites demonstrate low, moderate, considerable, and very high potential ecological risk in the central area, while about 68%, 16%, 10%, and 6% of the sampling sites show low, moderate, considerable, and very high potential ecological risk in the surrounding area, respectively. Compared with the Pb isotopic compositions in the C horizon soils ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1.168-1.246, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2.014-2.130), the Pb in the A horizon soils has lower $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (1.166-1.226) and higher $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios (2.043-2.135). The Pb in the A horizon soils predominantly derives from two-component mixing resources. One is the parent materials of C horizon, and the other is the atmospheric deposition of the smelting flue gas dust.

Key words:heavy metal; soil; potential ecological risk index; Pb isotopes; Pb-Zn mining and smelting area

矿产开发活动对矿区周围土壤的污染^[1-6]及人类健康的影响^[7-13]越来越受到研究者关注。但已有文献^[2, 3, 6-8, 13]多集中在研究矿区周围表层土壤中重金属的含量,对相应地区土壤母质重金属含量的研究较少。只根据表层土壤重金属浓度数据并不能正确判断土壤污染的程度,而且不足以评价土壤重金属的潜在生态危害,更不能识别重金属进入土壤的主要途径。

在重金属污染源的识别方面,铅同位素有着不可比拟的优势^[14]。其同位素组成主要取决于源区初始铅、铀和钍含量和放射性铀/钍衰变反应的时间,

收稿日期:2010-04-29;修订日期:2010-06-17

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07212-001)

作者简介:孙锐(1985~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境污染化学,E-mail: sunrui@iee.pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: sunweiling@iee.pku.edu.cn

与重金属迁移过程中物理化学条件的变化没有关联,受后期地质地球化学作用影响小^[15,16].因此,在研究 Pb 及其它亲硫元素(Hg、Ag、Tl、Sb、Zn、Cu 等)污染源方面,铅同位素示踪技术是一种强有力的技术手段^[17,18].目前,有关矿区周围土壤重金属污染的研究很多^[1-13],但系统结合土壤母质数据调查和 Pb 同位素测定的研究较少.因此,研究矿区表层土壤及其母质中重金属的含量和铅同位素组成,有助于正确评价矿区土壤重金属污染的程度及其潜在生态危害,并识别人为铅源进入土壤的主要途径,从而为土壤污染防治和风险管理提供科学依据.

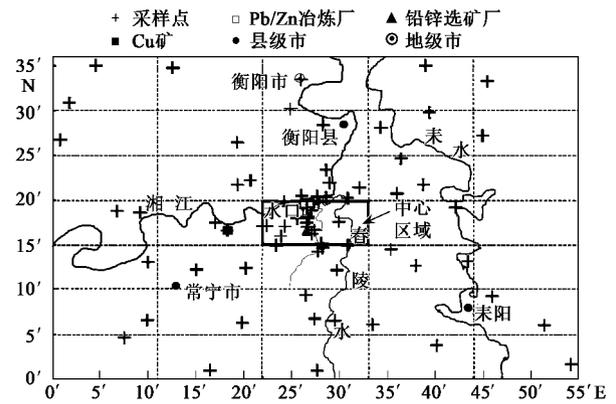
水口山矿区位于湖南省衡阳市(常宁市松柏镇),是一个多产的铅锌采矿带,是我国主要的铅锌生产基地之一.该矿区具有一百多年的开采历史,长期的铅、锌及铜矿等的开采和冶炼活动严重污染了当地环境^[3].但是,有关水口山矿区及其周围土壤中重金属污染分布特征及其生态危害的研究很少.本实验研究了水口山铅锌矿区及其周围表层土壤(A层)和土壤母质(C层)中主要重金属(Pb、Zn、Cr、Cu、Cd、Hg)的污染特征,并用潜在生态危害指数法分区域评价了土壤中重金属的污染程度及生态危害,用铅同位素的方法分析了表层土壤中铅污染的途径.研究结果有助于全面了解水口山铅锌矿区及其周围区域土壤重金属污染的程度、范围、来源及其危害,可为矿区土壤重金属污染防治与治理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集

土壤样品 2009 年 7 月采集于衡阳水口山铅锌矿区及其周围约 6 000 km² 的区域内(N 26°16' ~ 26°52', E 112°9' ~ 113°4').水口山矿冶区沿湘江南岸东西向分布,大规模矿产开采及冶炼活动主要集中在该区.研究区域以水口山矿区为中心,周围涉及衡南县、耒阳和常宁市的部分区域,采样点位置如图 1 所示.区域内地貌类型以岗丘为主,土壤以水稻土、红壤土、紫色土和黄壤面积较大.农作物以水稻为主,岗地和丘陵上植被主要是人工林和灌木.该区域属亚热带季风湿润气候区,常年平均气温 17.9℃,最热为 7~8 月,平均最高气温 34.7℃;最冷为 1~2 月,平均最低气温 -0.5℃.本研究共采集了 67 个点的土壤样品,其中在中心区域(水口山矿区)约 170 km² 的区域内布设 18 个点,周围区域布设 49 个点(图 1).每个采样点分别采集 A 层(0~15 cm)和 C

层(母岩)土壤样品. A 层土壤植被类型主要为森林和灌木等天然植被.为了追踪污染源,同时采集了矿区冶炼厂烟道集尘装置收集的烟尘和冶炼厂、选矿厂的废水样品.



原点: N26°16', E112°9'

图 1 采样点示意

Fig. 1 Location of sampling sites

1.2 土壤样品预处理与分析

土壤样品在室温下风干,磨碎,过 2 mm 尼龙筛,用玛瑙研钵磨细过 100 目筛,置于塑料瓶中保存待测.参照美国 EPA 标准方法 3 051 A^[19]用微波消解仪(ETHOS 1, Milestone srl, 意大利)消解土壤样品.消解时每个土样做 2 个平行样.消解方法的回收率用标准土样(ESS-3, 红土, 中国环境监测中心)控制.汞浓度用原子荧光光谱仪测定(HG-AFS, 北京吉天仪器有限公司),其他元素用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(Thermo Fisher XSeries II, 美国热电)测定.土壤中铅同位素组成用 ICP-MS 测定.每个样品测定 6 个平行样,每测完 6 个样品后,用标准物质 SRM 981 Pb 同位素(NIST, USA)进行校正.

1.3 数据分析

数据的统计分析用 SPSS 11.0 软件.重金属浓度分布图用 Surfer 7.0 (Golden Software Inc., Colorado, USA)绘制,网格内插法使用 Kriging 方法.

2 结果与讨论

2.1 重金属污染分布特征及其原因分析

2.1.1 土壤中重金属含量

不同采样点土壤样品中重金属含量变化较大: A 层土壤中 Pb、Zn、Cr、Cu、Cd、Hg 平均浓度及变化范围分别为 58.82(0.55~3 966.88) mg/kg、88.24(8.38~2 086.25) mg/kg、43.50(19.91~135.31) mg/kg、27.17(9.80~185.63) mg/kg、0.69(0.06

~56.15) mg/kg、0.922(0.194~16.434) mg/kg; C 层土壤中 Pb、Zn、Cr、Cu、Cd、Hg 平均浓度及变化范围分别为 29.60(12.13~422.50) mg/kg、56.66(3.13~514.63) mg/kg、36.76(13.27~181.44) mg/kg、19.56(5.60~105.58) mg/kg、0.34(0.01~14.13) mg/kg、0.815(0.306~3.425) mg/kg。

研究范围内中心区域 A 层和 C 层土壤重金属含量明显高于周围区域(表 1)。除 Cd 和 Hg 含量稍高外,本研究周围区域 A 层土壤中重金属含量基本与湖南省和全国 A 层土壤重金属背景值^[20]相当;而中心区域 A 层重金属含量明显高于湖南和全国背

景值(表 1),但与水口山已有监测数据^[3]、中国其他矿区(如云南兰坪和湖南郴州地区)^[12,13]和西班牙^[2]、韩国^[6]等国家矿区表层土壤中重金属含量接近。这说明与其他矿区表层土壤类似,水口山矿区土壤受到了严重的重金属污染,但其周围区域表层土壤污染不明显。中心区域 C 层土壤重金属含量也明显高于湖南省和全国背景值,而周围区域 C 层土壤重金属含量基本与湖南省和全国背景值一致。因为水口山位于铅锌多产带,这一地质区域内的母岩重金属含量相对较高。因此,本研究中 C 层土壤重金属含量可以代表本区域的背景浓度。

表 1 土壤重金属浓度¹⁾

Table 1 Heavy metal concentrations in soil samples

土层	研究区域	重金属浓度平均值/mg·kg ⁻¹					文献	
		Pb	Zn	Cr	Cu	Cd		Hg
A 层或表层土壤	中心区域(水口山)	593.62	357.27	50.87	49.04	8.35	2.494	本研究
	水口山周围区域	55.42	81.52	45.87	28.55	0.69	1.125	本研究
	湖南背景值	29.7	94.4	71.4	27.3	0.126	0.116	[20]
	中国背景值	26.0	74.2	61.0	22.6	0.097	0.065	[20]
	水口山	629	597	46.61	92.72	10.34	—	[3]
	兰坪	133.55	351.21	—	16.65	6.96	—	[12]
	郴州	751.98	855.44	48.52	174.03	6.77	—	[13]
	韩国	155	198	—	42.7	1.3	—	[11]
C 层土壤	西班牙	640	621	71	726	1.9	34	[4]
	中心区域(水口山)	86.82	108.70	42.61	25.83	1.71	1.008	本研究
	水口山周围区域	29.83	74.80	41.15	23.17	0.49	0.915	本研究
	湖南背景值	29.6	91.6	68.6	25.8	0.106	0.08	[20]
	中国背景值	24.7	71.1	60.8	23.1	0.084	0.044	[20]

1)表中来自文献的数据有效数字根据文献原文而定

2.1.2 重金属空间分布特征

C 层土壤重金属的空间分布(图 2)显示,6 种重金属含量的峰值出现在水口山选矿厂附近,同时冶炼厂附近也有一些相对较弱的峰,说明中心区域 C 层土壤重金属含量也明显高于周围区域。A 层土壤重金属含量区域差异更明显(图 2),Pb、Zn、Cu、Cd、Hg 浓度以冶炼厂和选矿厂为中心有 2~3 个峰,说明采矿与冶炼过程是土壤重金属污染的主要来源。

对比不同重金属的空间分布规律可知,Pb、Zn 和 Cd 含量空间分布相似:有 2 个明显的峰值,一个位于 Pb/Zn 冶炼厂附近,另一个则在 Pb/Zn 选矿厂附近。这主要是因为 Cd 是 Pb/Zn 矿的主要伴生组分之一^[7],其沸点较低(765℃),在高温熔炼过程中原矿石中大部分的 Cd 挥发进入大气,且通过烟气粉尘的沉降污染冶炼厂周边土壤。因此,Cd 与 Pb、Zn 的空间污染分布特征相似。

土壤中 Cr 含量空间分布没有明显规律,A 层与 C 层土壤 Cr 含量空间分布规律相似[图 2(e)和

(f)],且浓度相近,表明 Cr 主要来源于母岩而非人为污染。A 层土壤中 Cu 含量出现 2 个峰值,分别位于 Pb/Zn 冶炼厂和 Cu 矿厂附近,表明 Pb/Zn 冶炼和 Cu 矿是土壤 Cu 污染的 2 个主要来源。Hg 的分布规律与其他重金属不同,C 层土壤中 Hg 与 Pb、Zn 和 Cu 峰值位置相近;A 层土壤中 Hg 则有 2 个类似于 Pb/Zn 的峰和 1 个类似于 Cu 的峰,说明 Pb/Zn 矿和 Cu 矿中都可能含有少量的 Hg[图 2(1)],Pb/Zn 和 Cu 冶炼是该地区土壤 Hg 污染的主要来源。

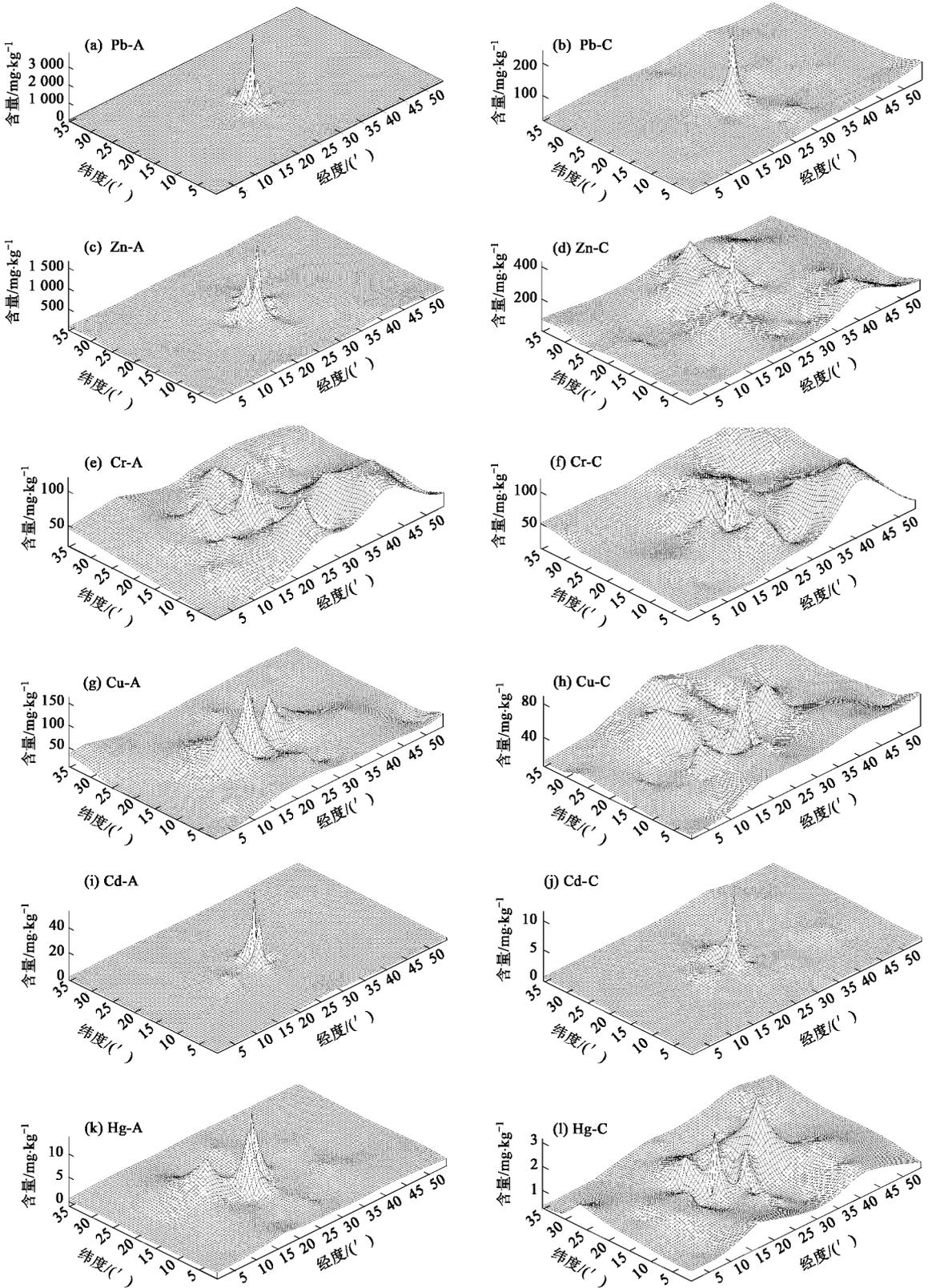
2.1.3 重金属潜在生态危害评价及区域差异分析

采用瑞典科学家 Håkanson^[21]提出的潜在生态危害指数法对水口山矿区土壤中的重金属污染进行评价,该法是 Håkanson 根据重金属性质及环境行为特点,从沉积学角度提出来的土壤或沉积物中重金属污染评价的方法。该方法计算过程如下。

(1)单个金属元素的污染系数(C_i^i)

$$C_i^i = C_A^i / C_n^i$$

式中, C_A^i 为 A 层土壤重金属的实测含量; C_n^i 为该元



原点经纬度 N 26°16', E 112°9'

图 2 A 层和 C 层土壤重金属空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of heavy metals in the A horizon and C horizon soils

素的评价标准或背景值,本研究中该值为对应的 C 层土壤重金属的实测含量。

(2)各重金属的毒性响应系数(T_r^i)

此值用来反映重金属的毒性水平及水体对重金属的敏感程度.对于不同的金属其毒性顺序为:Zn = 1 < Cr = 2 < Cu = Pb = 5 < Cd = 30 < Hg = 40^[21]

(3)某一重金属的潜在生态危害系数(E_r^i)

$$E_r^i = T_r^i \times C_r^i$$

(4)某一点土壤多种重金属综合潜在生态危害指数(RI)

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i$$

潜在生态危害系数(E_r^i)描述某一污染物(元素)的污染程度,从低到高分为5个等级;而潜在生态危害指数(RI)描述某一点多个污染物潜在生态危害系数的综合值,此值分为4个等级(表2)。

表2 E_r^i 和RI分级标准

Table 2 Grading standards of E_r^i and RI

E_r^i 与污染程度		RI与污染程度	
$E_r^i < 40$	轻微生态危害	RI < 150	轻微生态危害
$40 \leq E_r^i < 80$	中等生态危害	$150 \leq RI < 300$	中等生态危害
$80 \leq E_r^i < 160$	强生态危害	$300 \leq RI < 600$	强生态危害
$160 \leq E_r^i < 320$	很强生态危害	RI ≥ 600	很强生态危害
$E_r^i \geq 320$	极强生态危害		

不同采样点单金属的 E_r^i 值变化范围很大:中心

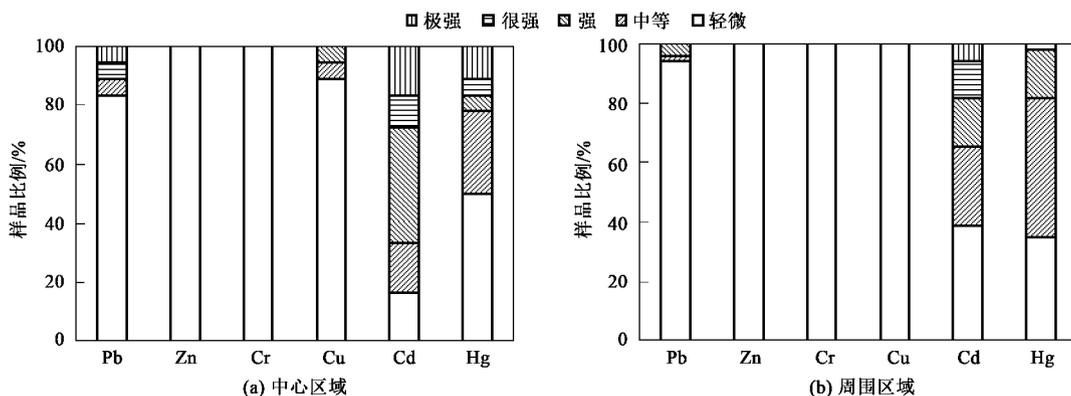


图3 单重金属的潜在生态危害系数评价结果

Fig. 3 Assessment of potential ecological risks of single heavy metal

中心区域土壤重金属综合潜在生态危害指数也明显高于周围区域,其土壤多金属综合潜在生态危害指数平均值(变化范围)分别为 398.79(49.53 ~ 1778.19)和 231.44(27.43 ~ 2504.07).中心区域属于轻微、中等、强和很强生态危害的采样点比例分别为 34%、33%、11%、22%;周围区域属于轻微、中

区域各重金属 E_r^i 明显高于周围区域;中心区域内, Pb、Zn、Cr、Cu、Cd、Hg 的 E_r^i 平均值及变化范围分别为 49.88(0.51 ~ 385.09)、6.16(0.16 ~ 27.46)、3.12(0.29 ~ 9.05)、16.24(1.99 ~ 80.16)、205.26(11.34 ~ 1298.89)、118.13(13.38 ~ 872.86);周围区域内,Pb、Zn、Cr、Cu、Cd、Hg 的 E_r^i 平均值及变化范围分别为 11.96(0.07 ~ 98.14)、2.20(0.13 ~ 18.51)、2.49(1.12 ~ 8.93)、7.92(1.55 ~ 38.40)、145.94(1.30 ~ 2362.50)、60.94(7.14 ~ 546.05).不同重金属元素的潜在生态危害大小顺序为 Cd > Hg > Pb > Cu > Zn = Cr(图3).Zn 和 Cr 所有采样点的 E_r^i 值均低于 40,属轻微生态危害;Pb 和 Cu 80% 以上采样点的 E_r^i 值都低于 40,只有个别点生态风险较大;Cd 和 Hg 的潜在生态危害较大,60% 以上采样点属于中等到极强的生态危害。

由土壤重金属的空间分布规律(图2)可知,A层和C层土壤重金属含量在中心区域明显高于周围区域.相应地,土壤重金属的潜在生态危害区域差异也十分明显(图3).中心区域土壤中 Pb、Cu、Cd 的潜在生态危害明显大于周围区域.中心区域土壤中 Hg 的潜在生态危害在中心区域两极分化严重,50% 的采样点属轻微生态危害,近 17% 的采样点属强和极强生态危害;而在周围区域绝大部分采样点 Hg 含量属中等(47%)和轻微(35%)生态危害。

等、强和很强生态危害的采样点比例分别为 68%、16%、10%、6%(图4);中心区域属于中等和很强生态危害的采样点比例明显高于周围区域。

由土壤重金属的空间分布特征和其潜在生态危害评价结果可知,由于原生地质环境的差异,水口山矿区 C 层土壤重金属含量明显高于周围区域;A 层

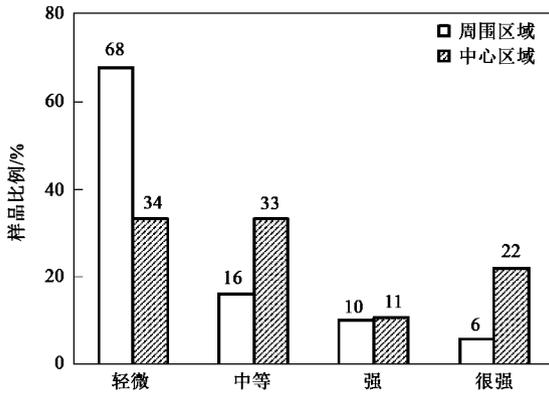
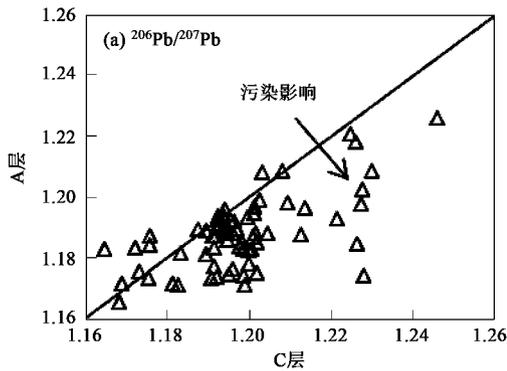


图 4 综合潜在生态危害指数评价结果

Fig. 4 Assessment of comprehensive potential ecological risks of all heavy metals

土壤重金属含量虽然与其母质(C层土壤)有关,但主要受人为大规模的矿产开采和冶炼活动的影响,因此土壤重金属含量区域差异更明显;相应地,由于



采矿与冶炼活动的影响,中心区域土壤重金属潜在生态危害也明显高于周围区域,尤其是 Pb、Cu、Cd 3 种金属. 研究表明,水口山矿冶区重金属污染的影响主要集中在其临近的中心区域内,对周围区域土壤重金属影响不大,这与其他矿区重金属污染分布特征类似^[23].

2.2 Pb 同位素源解析

2.2.1 Pb 同位素组成

各采样点 Pb 同位素比值差别很大(图 5),A 层和 C 层土壤²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值变化范围分别为 1.166 ~ 1.226 和 1.168 ~ 1.246,²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 值变化范围分别为 2.043 ~ 2.135 和 2.014 ~ 2.130. C 层土壤同位素比值变化范围较大,表明母质层土壤中 Pb 的地质来源差异较大. 因为水口山铅锌矿区处在 Pb/Zn 地质矿带上,矿带与其周围土壤 Pb 原生地质环境差异较大. 这与 C 层土壤 Pb 含量空间分布的区域差异是吻合的.

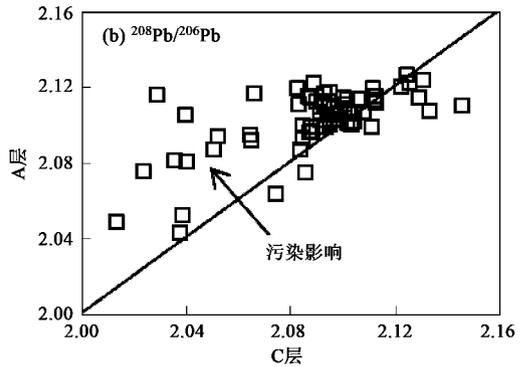


图 5 土壤 Pb 同位素组成

Fig. 5 Composition of Pb isotope in soils

与 A 层土壤相比,C 层土壤 Pb 的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值高,而²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 值较低. 因为 C 层是土壤母质层,故 C 层土壤的同位素组成可以反映天然的 Pb 源特征,而 A 层土壤受到一定程度人工铅源的污染. 因此,研究结果表明天然地质成因的铅²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 比值较高而²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 比值较低,而人工源的 Pb 则正好相反. 这与文献结果一致,如 Bi 等^[24]研究表明背景土壤中 Pb 同位素²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值高,²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 值低;Wong 等^[25]发现未受污染的沉积物比污染的沉积物²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值高;Komárek^[15]、Monna^[26]和 Ettler^[27,28]等也发现天然来源的 Pb 同位素²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值高.

2.2.2 铅污染源追踪

图 6 显示,²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值随着铝(Al)标准化的 Pb 浓度的增加而下降,这与文献^[14, 25, 28, 29]

结果一致,在 Pb 含量较高的污染土壤或沉积物,其²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值通常比较低. 本研究中具有高 Pb 浓度和低²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值的土壤样品,其采样点位于 Pb/Zn 采矿和冶炼区附近,说明人为污染来源 Pb 的²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值低,且 Pb/Zn 采矿与冶炼活动严重污染了周围土壤.

为分析 A 层土壤中 Pb 的潜在人为污染来源,绘制了²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 与²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值关系图(图 7). 由图 7 可知,²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 与²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值明显线性相关($R^2 = 0.847$). Wong 等^[25]研究也发现沉积物中²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 与²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 值线性相关. 这 2 种同位素比值间良好的线性关系说明,不同采样点 A 层土壤中 Pb 的来源类似,主要有 2 个来源:一个是其母质层土壤(C 层),另一个来源则是人为污染. 水口山

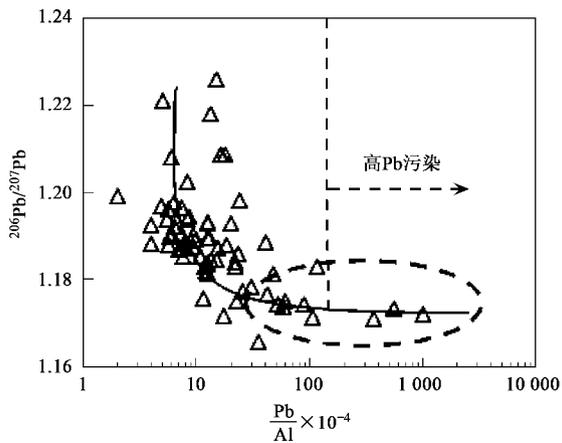


图 6 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的值随着铝标准化的 Pb 浓度的变化

Fig. 6 Shift of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio with Al-normalized Pb concentration

矿冶区附近土壤 Pb 含量的空间分布说明,人为活动是造成土壤中 Pb 浓度升高的主要原因 [图 2 (a)]. 由图 7 可看出,冶炼厂和选矿厂烟气粉尘与废水的 Pb 同位素比值与 A 层土壤差别较大,主要位于直线的一端, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 值低 (1.129 ~ 1.180) 而 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值高 (2.099 ~ 2.160). 这说明,选矿和冶炼活动是 A 层土壤 Pb 的人为污染源. 而且,由于自然土壤主要采集于位置较高的山坡上,基本不会受到废水的污染,因此冶炼厂烟气粉尘是 A 层土壤重金属污染的主要来源.

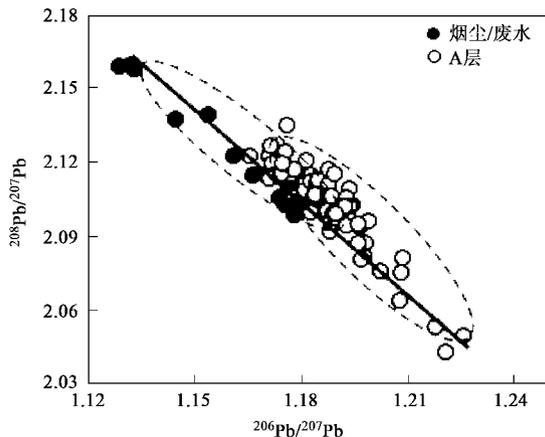


图 7 A 层土壤和铅锌选矿废水和烟尘中 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 与 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值的关系

Fig. 7 Relationship between the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios of the A horizon soils, wastewater, and dust

3 结论

(1) 由于原生地质环境的影响,研究范围内中

心区域 C 层土壤重金属浓度明显高于周围区域; A 层土壤重金属含量虽然与其母质 (C 层土壤) 有关,但主要受人为大规模的矿产开采和冶炼活动的影响,中心区域 A 层土壤明显受到重金属的污染,其 Pb、Zn、Cr、Cu、Cd、Hg 的最高含量可达 3 966.88、2 086.25、135.31、185.63、56.15、16.434 mg/kg.

(2) 与重金属的空间分布特征一致,中心区域土壤重金属的潜在生态危害明显高于周围区域;中心区域有 66% 的采样点土壤重金属属于中等到很强生态危害,而周围区域 68% 的采样点属于轻微生态危害.

(3) 受人为源的影响, A 层土壤 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 值 (1.166 ~ 1.226) 低于 C 层土壤 (1.168 ~ 1.246), 而 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值 (2.043 ~ 2.135) 高于 C 层土壤 (2.014 ~ 2.130); 同位素源解析结果表明,研究区域 A 层土壤的 Pb 污染主要来源于冶炼厂烟气粉尘. 因此,控制冶炼厂烟气粉尘,可有效防治矿区周围土壤重金属污染.

参考文献:

- [1] 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其环境意义 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(5): 1094-1102.
- [2] Fernández-Caliani J C, Barba-Brioso C, González I, *et al.* Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain) [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2009, 200(1-4): 211-226.
- [3] Wei C, Wang C, Yang L. Characterizing spatial distribution and sources of heavy metals in the soils from mining-smelting activities in Shuikoushan, Hunan Province, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(9): 1230-1236.
- [4] Dawson J J C, Tetzlaff D, Carey A M, *et al.* Characterizing Pb mobilization from upland soils to streams using $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(1): 243-249.
- [5] 林文杰, 肖唐付, 周晚春, 等. 黔西土法炼锌区 Pb、Zn、Cd 地球化学迁移特征 [J]. 环境科学, 2009, 30(7): 2065-2070.
- [6] Lee C G, Chon H T, Jung M C. Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au-Ag-Pb-Zn mine in Korea [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(11-12): 1377-1386.
- [7] Hu X, Ding Z. Lead/cadmium contamination and lead isotopic ratios in vegetables grown in peri-urban and mining/smelting contaminated sites in Nanjing, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 82(1): 80-84.
- [8] 谢华, 刘晓海, 陈同斌, 等. 大型古老锡矿影响区土壤和蔬菜重金属含量及其健康风险 [J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3503-3507.
- [9] Cui Y J, Zhu Y G, Zhai R H, *et al.* Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China [J]. Environment International, 2004, 30(6): 785-791.

- [10] Wang G, Su M Y, Chen Y H, *et al.* Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **144**(1): 127-135.
- [11] 王玲梅. 矿冶区周边水稻对不同来源重金属污染的指示作用[J]. *生态毒理学报*, 2009, **4**(3): 373-381.
- [12] Zu Y, Li Y, Schwartz C, *et al.* Accumulation of Pb, Cd, Cu and Zn in plants and hyperaccumulator choice in Lanping lead-zinc mine area, China [J]. *Environment International*, 2004, **30**(4): 567-576.
- [13] Liu H, Probst A, Liao B. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China) [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **339**(1-3): 153-166.
- [14] 吴龙华, 张长波, 章海波, 等. 铅稳定同位素在土壤污染物来源识别中的应用[J]. *环境科学*, 2009, **30**(1): 227-230.
- [15] Komárek M, Ettler V, Chrastny V, *et al.* Lead isotopes in environmental sciences: A review [J]. *Environment International*, 2008, **34**(4): 562-577.
- [16] Cheng H F, Hu Y A. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its application in lead pollution studies in China: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1134-1146.
- [17] 于瑞莲, 胡恭任, 袁星, 等. 同位素示踪技术在沉积物重金属污染溯源中的应用[J]. *地球与环境*, 2008, **36**(3): 245-250.
- [18] Søndergaard J, Asmund G, Johansen P, *et al.* Pb isotopes as tracers of mining-related Pb in lichens, seaweed and mussels near a former Pb-Zn mine in West Greenland [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1134-1146.
- [19] EPA method 3051A, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils[S].
- [20] 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.
- [21] Håkanson L. Ecological risk index for aquatic pollution control: a sediment logical approach[J]. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [22] Shi G, Chen Z, Bi C, *et al.* Comprehensive assessment of toxic metals in urban and suburban street deposited sediments (SDSs) in the biggest metropolitan area of China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(3): 694-703.
- [23] 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**(7): 883-890.
- [24] Bi X, Feng X, Yang Y, *et al.* Heavy metals in an impacted wetland system: a typical case from southwestern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **387**(1-3): 257-268.
- [25] Wong C S C, Wu S C, Duzgoren-Aydin N S, *et al.* Trace metal contamination of sediments in an e-waste processing village in China [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **145**(2): 434-442.
- [26] Manta D S, Angelone M, Bellanca A, *et al.* Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **300**(1-3): 229-43.
- [27] Ettler V, Mihaljevič M, Komárek M. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2004, **378**(2): 311-317.
- [28] Ettler V, Mihaljevič M, Šebek O, *et al.* Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **142**(3): 409-417.
- [29] Wong C S C, Li X D. Pb contamination and isotopic composition of urban soils in Hong Kong [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **319**(1-3): 185-195.