

土法炼锌区土地复垦的重金属迁移特征

林文杰^{1,2}, 周晚春¹, 敖子强¹, 肖唐付³ (1. 韩山师范学院, 广东潮州521041; 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 [目的] 分析废渣及炼锌区附近污染土壤剖面的Pb、Zn、Cd的分布特征。[方法] 在废弃地上和废弃地附近耕地各选择1个点进行分层采样, 在每个剖面的同一深度的不同位置采集3个样品, 采用客土法进行复垦, 在废弃地上设计10个处理, 进行废渣重金属迁移模拟试验, 研究废渣中Pb、Zn、Cd迁移规律。[结果] 废渣表层Pb、Zn、Cd分别为3 453、5 678、23 ng/kg, 废渣剖面上重金属含量基本一致。冶炼区附近表层土壤Pb、Zn、Cd分别为325、523、9.6 ng/kg, 污染重金属向下逐渐迁移。废渣重金属向上层土壤没有明显的迁移。Pb向下层土壤几乎没有明显迁移, Zn和Cd向下层土壤有明显的迁移, Cd的迁移性最大。[结论] 隔离层能有效控制废渣重金属向下层土壤的迁移。

关键词 土法炼锌; 重金属污染; 土地复垦; 重金属迁移

中图分类号 X53; X131 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)12-05608-03

Transference Characteristics of Heavy Metals in Land Redamation of Indigenous Zinc Smelting Areas

LIN Wenjie et al (Hanshan Normal University, Chaozhou, Guangdong 521041)

Abstract [Objective] The study aimed to analyze the distributions characters of Pb, Zn and Cd in pollution soil profiles around waste residue and zinc smelting areas. [Method] Each point was selected to make the stratified sampling at the waste land and the cultivated land near the waste land, 3 samples were selected at different position of the same deep of every profile, the external soil method was used to make reclamation. 10 treatments was designed in the waste land to make the simulation experiment on transference of heavy metals in waste residue and research the migration law of Pb, Zn, Cd in the waste residue. [Result] Pb, Zn, Cd in waste residue surface were 3 453, 5 678, 23 ng/kg, respectively, and the heavy metals content was basically identical on the waste residue profile. The Pb, Zn, Cd in surface soil near the smelting area were 325, 523, 9.6 ng/kg and the polluted heavy metals transferred downwards gradually, the waste residue heavy metals didn't transfer obviously to upper soil. Pb had not obvious transference scarcely to subsoil, but Zn and Cd transferred obviously to subsoil and the transference of Cd was biggest. [Conclusion] The alkali line isolation layer could effectively control the transference of heavy metals in waste residue to subsoil.

Key words Indigenous zinc smelting; Heavy metal pollution; Land redamation; Transference of heavy metals

土法炼锌广泛分布在贵州省西北地区, 土法炼锌产生了大量的烟尘和SO₂, 导致周围植被破坏, 污染了附近的大气、水体、土壤。到目前为止, 土法炼锌得到了有效取缔, 但是在整个黔西北地区留下了2 × 10⁷ t 废渣, 造成1 200 hm² 废弃地, 而且大部分废弃地是当地耕地^[1]。土法炼锌取缔后, 为了生存, 当地居民开始了废弃地复垦工作。因为废弃地受到了严重的重金属污染, 导致种植的农作物Pb、Zn、Cd大量累积, 大大超过了食品卫生标准^[2-4]。在土法炼锌区进行土地复垦, 其首要问题是控制Pb、Zn、Cd等重金属污染。为有效控制废弃地复垦过程重金属在农作物中的积累, 必须查明有关废弃地重金属迁移规律, 在此基础上探索控制重金属的迁移途径。土壤中对重金属吸附和解吸附能力随pH值的升高而增加^[5], 因此, 在土壤中增加碱石灰能提高pH值, 降低重金属的有效性^[1]。在酸化矿业废弃地中, 碱石灰形成碱性湿润面, 控制废渣酸化, 常用来固定土壤重金属^[6-7]。笔者选择了废弃地自然剖面, 探讨重金属在自然剖面下分布规律; 设计了不同复垦措施和淋溶试验, 采用碱石灰作为隔离层, 分析碱石灰对重金属迁移性的影响, 为废弃地复垦提供科学依据和技术方法。

1 材料与方

1.1 研究区概况 研究区位于贵州省赫章县水塘乡草籽坪, 属于亚热带大陆性季风气候区, 年降雨量为1 000 ~ 1 300 mm, 年均温度10 °C; 海拔高度2 200 ~ 2 400 m, 土壤为典型的

黄棕壤, pH值6 ~ 7。从1990年开始, 该研究区开始土法炼锌, 逐渐发展到100个土法炼锌炉。冶炼过程产生了大量的烟尘, 致使植被破坏、水土流失十分严重、河流淤塞。

1.2 试验设计

1.2.1 废弃地复垦试验。在废弃地上和废弃地附近耕地各选择1个点进行分层采样, 每个样点在0、30、60、100 cm处采集土壤样品, 在每个剖面同一深度的不同位置采集3个样品, 分析在自然状况下, 重金属垂直分布及扩散规律。

在废弃地上设计10个处理, 即在废弃地上覆盖不同的碱石灰隔离层, 再覆盖当地的背景土壤, 背景土壤离该冶炼点2 km, 具体处理方式见表1, 覆盖土壤上种植农作物, 处理于2005年1月完成。分别在2005年8月、2006年1月、2006年10月采集覆盖土层样品, 探讨重金属动态变化。

表1 废弃地复垦处理方式

Table 1 Treatment method of land redamation in wasteland

处理 Treatments	底层 Bottom layer	碱石灰隔离层 Alkali line isolated layer	kg/m ²	表层深度 Surface layer depth	cm
	废渣Sag	无		10	
	废渣Sag	无		30	
	废渣Sag	25		30	
	废渣Sag	50		30	
	废渣Sag	无		45	
	废渣Sag	25		45	
	废渣Sag	50		45	
	废渣Sag	无		60	
	废渣Sag	25		60	
	废渣Sag	50		60	

1.2.2 废渣淋溶试验。设计废渣重金属迁移模拟试验, 采用PE高密度聚乙烯供水管, 直径为25 cm, 设计2个处理(图

基金项目 贵州省科学技术基金项目(黔科合J字[2006]2014); 环境地球化学国家重点实验室开放课题; 韩山师范学院博士启动基金项目; 贵州省优秀科技教育人才省长专项资金项目[黔省专合字(2005)258]。

作者简介 林文杰(1972-), 男, 湖南洞口人, 博士, 讲师, 从事环境污染修复技术研究。

收稿日期 2009-02-09

1), 重复3次, 土壤为该污染区的背景土壤, 在表层土壤种植农作物。将淋溶桶竖立在自然环境中, 能接受天然降水。试验过程中, 每3 d 浇1次水, 每次浇透, 模拟更长时间自然降雨下重金属迁移性。该试验2005年4月完成, 分别在2005年8月、2006年4月、2006年12月采集上层土壤和下层土壤样品, 处理 采样点离碱石灰距离为5 cm, 处理 采样点离废渣距离为5 cm。该试验数据采用SPSS软件进行统计分析, 方差分析采用单因子分析程序(ANOVA)进行, 并采用LSD进行多重比较($P < 0.05$)。

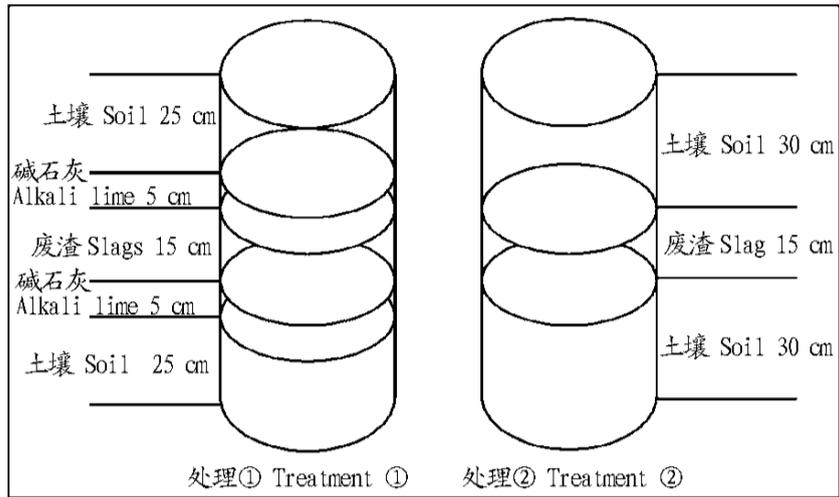


图1 废渣淋溶试验设计

Fig.1 The design for slag leaching tests

所有土壤样品过100目筛后, 采用 $HCl-HNO_3-HClO_4$ 进行消解, 消解液用原子吸收分光光度计测定样品中的Pb、Zn、Cd含量。

2 结果与分析

2.1 废弃地金属分布特性 在该冶炼区, 废渣堆是在15年的冶炼过程中从下往上逐渐堆放起来, 图2为冶炼废渣堆放处的重金属的垂直分布规律。结果表明, 各层的重金属含量特征表现为 $Zn > Pb > Cd$, 同一种重金属在不同土层深度的含量基本一致, 没有明显的分层现象。图3为冶炼区附近土壤剖面的重金属分布状况, 表层土壤的Pb、Zn、Cd含量最高, 逐渐下降到一个含量比较稳定的状态, 表明了土壤重金属主要来源为大气沉降^[8-9]。土壤剖面的Cd含量在60 cm深处达到稳定值, 表明了60 cm以上的土层受到大气污染的影响。土壤Pb和Zn含量在30 cm处基本上处于稳定状态, 表明了仅30 cm以上的表层土壤受到Pb和Zn污染。冶炼区附近土

壤因冶炼产生的烟尘沉降受到了Pb、Zn、Cd污染, 土层Cd污染深度大于Pb和Zn, 表明了Cd迁移性比Pb和Zn大。

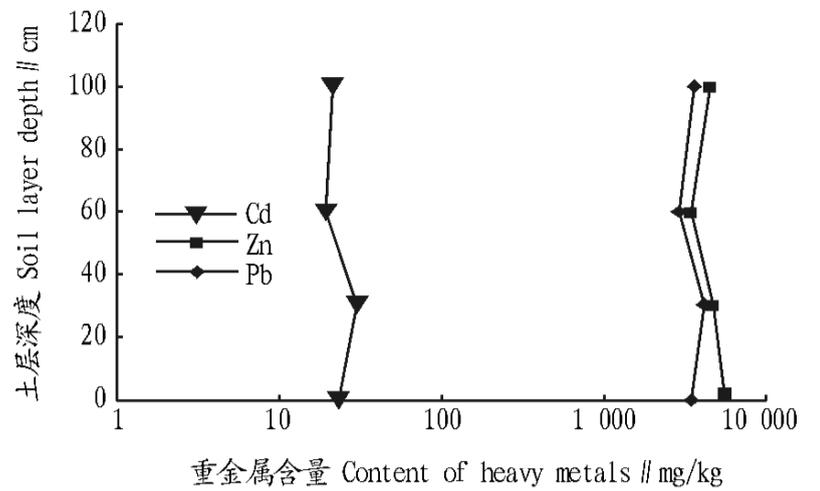


图2 废渣剖面重金属分布

Fig.2 Heavy metals distribution in the slag profile

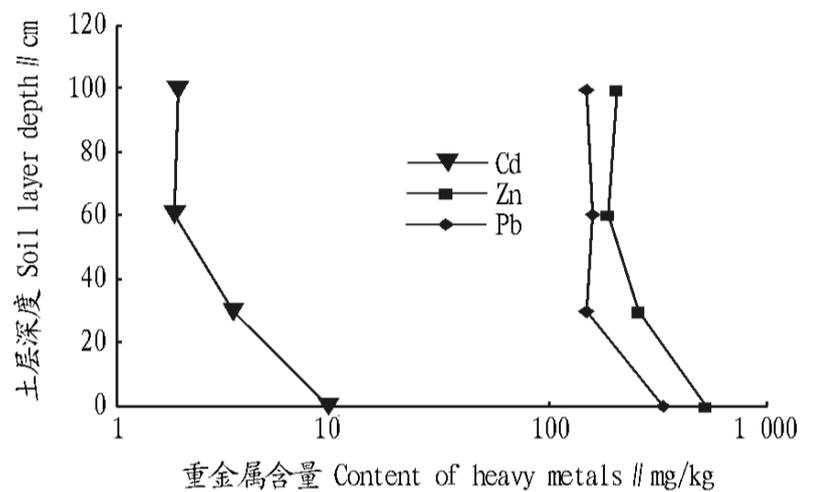


图3 土壤剖面重金属分布

Fig.3 Heavy metals distribution in the soil profile

2.2 废弃地复垦中的重金属迁移性 表2表示不同复垦处理的重金属动态变化规律。由表2可见, 在2年田间试验中, 处理 重金属含量明显高于其他各处理, 处理 ~ 的重金属含量基本一致, 并且在不同的耕作期没有明显差异。其他各处理的土层均大于30 cm厚。在实际耕作过程中, 整地和松土的厚度一般为20 cm, 一般农作物的根系生长深度为15 cm, 处理 的覆盖土层为10 cm, 因而在种植过程中, 处理 覆盖土层与废渣直接混合, 导致覆盖土层的Pb、Zn、Cd含量大大增加。处理 ~ 在2年的种植过程中, 土壤重金属没有明显的变化, 表明重金属没有明显的迁移现象。

表2 覆盖耕作层土壤重金属的动态变化

Table 2 Dynamic changes of heavy metal in the covered soil

处理 Treatment	Pb 含量 Content			Zn 含量 Content			Cd 含量 Content		
	2005-08	2006-01	2006-10	2005-08	2006-01	2006-10	2005-08	2006-01	2006-10
1	1754	1986	1319.0	3405	2488	2979	26.60	34.90	22.30
101	101	154	105.0	189	185	132	1.91	2.64	2.44
103	103	115	94.0	254	197	208	1.78	2.19	2.07
84	84	129	111.0	154	188	159	1.43	2.35	2.08
115	115	92	109.0	200	240	183	1.85	1.83	1.19
82	82	108	100.0	209	213	206	1.54	1.84	1.69
92	92	108	99.0	181	170	173	1.83	1.71	1.68
84	84	82	76.6	144	165	156	1.65	1.53	1.46
87	87	94	87.0	168	276	185	1.44	1.91	1.76
94	94	99	98.0	167	194	170	1.63	1.96	1.68

2.3 淋溶条件下废渣重金属迁移性 表3列出了淋溶桶废渣重金属在不同时间向上和向下的迁移特性。由表3可见,

处理 、各个部位中的Pb含量没有显著性差异, 表明了在整个试验过程中, 废渣中的Pb没有明显的迁移性。处理

在不同时间不同部位的土壤中 Zn 含量基本一致,表明了废渣的 Zn 向上和向下土层无明显迁移。在整个试验过程中,处理 的上土层 Zn 没有明显增加,下土层 Zn 在 2005 年 8 月和 2006 年 1 月没有明显增加,在 2006 年 12 月,土壤重金属开始出现明显的积累。处理 下土层的 Cd 含量随时间延后逐渐增高,在 2006 年 1 月和 2006 年 12 月出现明显的积累。处

理、废渣中的 Zn 和 Cd 向上层土壤没有明显的迁移性。废渣中的 Zn 和 Cd 向下层土壤具有一定程度的迁移量,导致处理 下层土壤的 Zn 和 Cd 含量在 2006 年 12 月和 2006 年 1 月显著增加。处理 中有碱石灰作为隔离层,阻止了 Zn 和 Cd 向下层土壤迁移,因而下层土壤重金属含量没有增加。

表3 废渣重金属在淋溶条件下的迁移规律

Table 3 Transfer rule of heavy metal in slag leaching test

处理 Treatment	Pb 含量 Content			Zn 含量 Content			Cd 含量 Content		
	2005-08	2006-01	2006-12	2005-08	2006-01	2006-12	2005-08	2006-01	2006-12
上层土壤 Upper soil	98 a	110 a	123 a	182 a	194 a	193 a	1.36 a	1.36 a	1.21 a
下层土壤 Under soil	111 a	127 a	128 a	178 a	186 a	191 a	1.19 a	1.14 a	1.33 a
上层土壤 Upper soil	108 a	126 a	101 a	184 a	184 a	180 a	1.31 a	1.20 a	1.21 a
下层土壤 Under soil	127 a	101 a	112 a	191 a	212 ab	241b	1.37 a	1.72 b	2.08 c

ng/kg

注:同列不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

Note: The different letters after the same heavy metals indicate significant difference at 0.05 level.

3 讨论与结论

重金属在土壤中迁移速度比较缓慢,表明了重金属在土壤的长期性。在自然土壤剖面中,Cd 的迁移性大于 Pb 和 Zn。在土壤的淋溶试验过程中,Cd 的迁移性最大,其次是 Zn, Pb 基本上没有迁移性。重金属在土壤中的迁移性与重金属的形态特征密切相关,重金属迁移性按照地球化学形态的提取顺序逐渐降低^[10],土法炼锌废渣中的可溶态含量百分比为 $Cd > Zn > Pb$ ^[11],与重金属迁移性特征相一致。在复垦试验和淋溶试验中,废渣中的重金属均未向上层土壤发生明显的迁移现象,这可能与废渣特性相关,废渣具有粗骨性,持水保水能力较差,降水从表层土壤进入废渣后,向下层渗漏,停止降水后,表层土随着蒸发减少,废渣层水分难以向上迁移。重金属在土壤中迁移的途径是通过水分扩散进行的,因而废渣层重金属难以向上迁移,主要向下层土壤迁移。在淋溶试验中,通过碱石灰的隔离层,下层土壤没有重金属积累。废渣中的可溶性重金属随渗漏水往下迁移,当渗漏水通过碱石灰层时, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 与 OH^- 、 CO_3^{2-} 结合成 $Pb(OH)_2$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $Cd(OH)_2$ 、 $PbCO_3$ 、 $ZnCO_3$ 、 $CdCO_3$ 等沉淀被固定下来,减少重金属向下层土壤的迁移^[11-12]。

土法炼锌导致冶炼区附近土壤表层的 Pb、Zn、Cd 污染,重金属逐渐向剖面下层迁移,其迁移性表现为 $Cd > Zn > Pb$,因而对废弃地下游区及地下水造成潜在的污染风险。采用碱石灰隔离能有效地控制土壤重金属迁移,因而在冶炼废渣

的下方或废渣集中填埋处理中,采用碱石灰隔离是控制重金属迁移的有效措施。在土法炼锌废弃地上进行复垦,重金属向客土层基本上没有迁移性,但是覆盖土壤厚度必须超过根系长度和农业耕作措施涉及深度。

参考文献

- [1] 林文杰,肖唐付,敖子强,等. 黔西北土法炼锌废弃地植被重建的限制因子[J]. 应用生态学报,2007,18(3):631-635.
- [2] 敖子强,瞿丽雅,林文杰,等. 土法炼锌区土壤-白菜系统中重金属的化学调控研究[J]. 地球与环境,2007,35(2):111-116.
- [3] 武艺,林文杰,敖子强. 黔西北土法炼锌区 Pb、Cd 污染与生态修复[J]. 环保科技,2008,14(1):33-42.
- [4] 闭向阳,杨元根,冯新斌,等. 土法炼锌导致 Cd 对土壤-农作物系统污染的研究[J]. 农业环境科学学报,2006,25(4):828-833.
- [5] 徐明岗,李菊梅,张青. pH 对黄棕壤重金属解吸特征的影响[J]. 生态环境,2004,13(3):312-315.
- [6] 孙铁珩,李培军,周启星. 土壤污染形成机理与修复技术[M]. 北京:科学出版社,2005:217-218.
- [7] 黄铭洪. 环境污染与生态恢复[M]. 北京:科学出版社,2003:163-165.
- [8] BACPNJ R, HEWITT J. Heavy metals deposited from the atmosphere on upland Scottish soils: Chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69:19-33.
- [9] RUAN X L, ZHANG G L, ZHAO Y G, et al. Distribution and migration of heavy metals in soil profiles by high-resolution sampling[J]. Environ Sci, 2006, 27:1020-1025.
- [10] HARRISON R M, LAXEN D P H, WILSON S J. Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in dusts and roadside soils[J]. Environ Sci Technol, 1981, 15:129-158.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] REEVES D W. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems[J]. Soil and Tillage Research, 1997, 43(1/2):131-167.
- [14] HILL A R. Nitrate and chloride distribution and balance under continuous potato cropping[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 1986, 15(4):267-280.
- [15] LARKIN R P. Characterization of soil microbial communities under different potato cropping systems by microbial population dynamics, substrate utilization, and fatty acid profiles[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2003, 35(11):1451-1466.
- [16] 张萍,郭辉军,刀志灵. 高黎贡山土壤微生物生化特性的初步研究[J]. 土壤学报,2000,37(2):275-279.
- [17] 张奇春,王光火,方斌. 不同施肥处理对水稻养分吸收和稻田土壤微生物生态特性的影响[J]. 土壤学报,2005,42(1):116-121.
- [18] 王英祥. 关于大豆重迎茬减产原因的分析[J]. 东北农业大学学报,1963(1):13-19.
- [19] 于广武. 大豆重迎茬减产规律及必须措施[J]. 黑龙江农业,1989(3):34-40.

(上接第5439页)

- [6] 付慧兰,邹永久,杨振明等. 大豆连作土壤 pH 与土壤酶活性[J]. 大豆科学,1997,16(2):157-161.
- [7] 王光华,金剑,潘相文,等. 不同茬口大豆根圈土壤 pH 值和氮营养分布的变化[J]. 中国油料作物学报,2004,26(1):55-59.
- [8] 魏周全,宗世忠,张廷义. 定西市马铃薯病害调查[J]. 中国马铃薯,2005(2):124-125.
- [9] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社,2000.
- [10] 中国科学院南京土壤所. 土壤理化分析手册[J]. 上海:上海科技出版社,1987.
- [11] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京:中国农业出版社,2000.
- [12] 计钟程. 重茬大豆减产与土壤环境变化[J]. 大豆科学,1995,14(4):321-329.
- [13] 付慧兰. 大豆连作土壤 pH 与土壤酶活性[J]. 大豆科学,1997,16(2):156-161.
- [14] REEVES D W. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in