

云南泚江流域农田土壤重金属 Pb、Zn、Cd、As 的地球化学特征

赵筱青, 李丽娇, 杨红辉, 谈树成

云南大学资源环境与地球科学学院, 云南昆明 650091

摘要: 以流经中国铅锌矿储量最大的兰坪金顶铅锌矿区的澜沧江支流——泚江周围农田土壤为研究对象, 通过实地调查采样、室内实验测定和统计分析等方法, 测定分析了土壤中 Pb、Zn、Cd、As 的含量及其化学形态分布, 以探讨矿产开发对农田土壤重金属含量的影响。结果表明: (1) 泚江流域农田土壤中的重金属蓄积量大, 以国家《土壤环境质量标准》(II级)衡量, Pb、Zn、Cd、As 含量超标率分别为 66.667%、91.667%、100%、16.667%, 污染程度为 Cd > Zn > Pb > As; (2) 土壤中 Pb 和 Cd 的化学形态均以水溶态为主, 活性大, 迁移能力强, 水溶态元素能够直接进入生态链, 通过植物吸收进入食物链将给人类健康造成一定的威胁。而 Zn 和 As 化学形态分别以铁锰氧化物结合态和残渣态为主, 这两种形态在一般环境条件下较稳定, 迁移能力弱; Pb 和 Cd 的环境有效态(水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态之和)含量较高, 如果发生酸雨或酸性矿山废水的排出, 它们的环境有效态会大量增加, 对流域具有潜在的危害; (3) 土壤中 Pb、Zn、Cd、As 含量分布和化学形态分布, 整体上均为随着与矿区的距离增大而降低的趋势, 分布曲线分为单峰状、双峰状两类。另外, Cd、Pb、Zn 的化学形态分布与总量分布趋势基本一致, As 的腐殖酸结合态、残渣态与总量分布一致。

关键词: 铅锌矿; 重金属; 形态分析; 分布特征; 泚江流域

中图分类号: X131.3; P595 **文献标志码:** A **doi:** 10.3975/cagsb.2012.03.07

The Geochemical Characteristics of Heavy Metals in Agricultural Soils of the Bijiang Watershed in Yunnan Province

ZHAO Xiao-qing, LI Li-jiao, YANG Hong-hui, TAN Shu-cheng

School of Resource Environment and Earth Science, Yunnan University, Kunming, Yunnan 650091

Abstract: The Lanping lead-zinc ore district has the largest lead-zinc reserves in China's lead-zinc deposits. The upstream of the Bijiang River originates from the Lanping lead-zinc ore district. Therefore, the Bijiang River has been affected by mining activities of the Lanping lead-zinc ore district, and has become a river typically polluted by heavy metals. With the agricultural soils irrigated by the Bijiang River as the study object and according to the methods of field survey sampling, laboratory experiment and statistical analysis, the authors analyzed the content and the distribution of chemical constitutions of Pb, Zn, Cd, and As in the agricultural soils. Some conclusions have been reached: (1) Heavy metals have been highly concentrated in the agricultural soils of the Bijiang watershed. Examined on the basis of the National Soil Environmental Quality Standards (Class II), the concentrations of Pb, Zn, Cd, and As have respectively exceeded the set standards by 66.667%, 91.667%, 100% and 16.667%, and the contamination degrees of the heavy metals are in order of Cd > Zn > Pb > As. (2) Pb and Cd

本文由国家自然科学基金项目(编号: 40961031)、云南省应用基础研究面上项目(编号: 2009CD022)和云南大学“中青年骨干教师培养计划”专项项目(编号: 21132014)联合资助。

收稿日期: 2012-01-12; 改回日期: 2012-02-14。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 赵筱青, 女, 1969 生。博士, 副教授, 硕士生导师。主要从事生态环境与景观安全格局研究。通讯地址: 650091, 昆明市翠湖北路 2 号, 云南大学资源环境与地球科学学院。E-mail: xqzhao@ynu.edu.cn。

in soils mainly occur as the water-soluble state which is easy to migrate and can directly become part of the ecological cycle, and hence their environmental risks are serious. Zn and As mainly occur as Fe-Mn oxides binding state and the residual state, which are relatively stable and reluctant to migrate under the common conditions. The concentrations of environmental available states (the total content of the water-soluble state, the ion exchangeable state, the carbonate binding state, the humic acid binding state) of Cd and Pb are relatively high. There exists great potential danger to the eco-environment of agricultural soils once acid rain or acid mine drainage occurs. (3) The content distribution and chemical states of Pb, Zn, Cd, and As in soils tend to decrease with the distance from the Lanping Pb-Zn deposit. Their distribution curves are of single-peak shape and bimodal-peak shape. The chemical states distribution of Cd, Pb and Zn are similar to their content distribution, but the humic acid binding state and residual state content distribution of As is similar to its content distribution.

Key words: Pb-Zn deposit; heavy metals; morphologic analysis; distribution characteristics; Bijiang watershed

土壤重金属污染在一定时期内不表现出对环境的危害性, 当其含量超过土壤承受力或限度时, 或土壤环境条件变化时, 重金属有可能突然活化, 引起严重的生态危害, 有“化学定时炸弹”(Chemical Time Bombs, 简称 CTBs)的说法。其中 Hg、Cr、Cd、Pb、As 具有很强的毒性, 有人称之为“五毒”(李瑞萍等, 2009b; 李丽光等, 2004; 陈怀满等, 2002; 郑春荣等, 2004; 卢瑛等, 2003; 肖唐付等, 2001)。人体涉入过量的人体必需元素 Zn, 也会引起呕吐、腹痛、发热等(吴迪等, 2010)。

土壤-作物-人体系统中重金属的积累能力和生物毒性, 不仅与其总量有关, 更大程度上由其形态分布决定, 不同的形态产生不同的环境效应, 直接影响到重金属的毒性、迁移及在自然界的循环(韩春梅等, 2005; 鲁静等, 2006; 郑国璋, 2008; 代杰瑞等, 2011)。然而, 以往研究多集中于重金属含量污染状况和时空变化的分析(陈翠华等, 2008; 代杰瑞等, 2011), 对形态的研究十分匮乏, 且多关注土壤单一重金属元素的影响, 而忽视了多种重金属对环境的作用。

兰坪金顶铅锌矿位于云南省怒江州兰坪县金顶镇东 3.5 km, 是我国目前已经探明的最大的铅锌矿, 探明铅储量 2.53×10^6 t, 锌近 1.30×10^6 t, 镉 1.7×10^5 t, 伴生和共生的组分还有砷、硫、铁、铊、锑、银、钡等(李瑞萍等, 2009a)。80%以上可以露天开采, 露天造成废矿石、废水、尾矿、冶炼废渣等大量堆积地表(吴迪等, 2010); 金顶矿区地势陡峻, 易于汇水, 特别是在雨季, 大量富 Cd 废石、矿渣等随地表径流带入泚江, 重金属元素以悬移和底泥机械推移(搬运)为主要形式向下游迁移(乔庆霞等, 1999)。铅锌矿的累年开采、生产已经对周围环境造成了重金属污染, 严重阻碍农业的可持续发展和危害生物的健康(陈怀满等, 2002; 李航等, 2007; 周启星等, 2002)。因此研究泚江流域农田土壤重金属 Pb、Zn、Cd 和 As 的

含量、化学形态及分布特征, 不仅对了解铅锌矿开发对流域农田重金属污染状况、开展环境评价具有重要意义, 而且可对流域潜在的环境生态风险评价与重金属的污染防治提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 研究区概况

泚江位于滇西北“三江并流区”南部, 地处东经 $99^{\circ}13'—99^{\circ}36'$, 北纬 $25^{\circ}28'—26^{\circ}41'$, 是国际河流澜沧江上游的重要支流, 全长 150 km; 发源于清水郎山脉上青岩头山, 由北向南流经兰坪县金顶镇和云龙县, 在云龙县功果桥注入澜沧江(周鸿斌等, 2008)(见图 1)。泚江流域土地总面积 2447.14 km^2 , 多年平均径流量 11.4 亿 m^3 (云南省环境科学研究院,

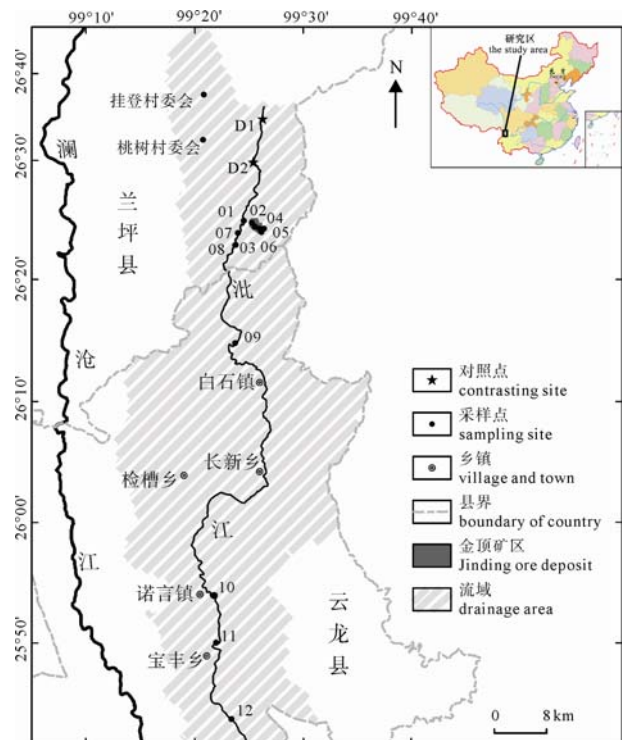


图 1 研究区域及采样点分布图

Fig. 1 Study area and distribution of sampling sites

2009)。土壤类型较多,以紫色土、暗棕壤、棕壤、黄棕壤为主。农田主要种植作物有水稻、小麦和玉米。气候类型为亚热带季风山地高原气候,年平均降水量为 1124.5 mm,主导风向为西南风,年平均气温 10.4~11.8℃,雨量多集中在 6—9 月,占年降水量的 74.2%,11 月至次年 5 月降水量仅占年降水量的 25.8%。温暖的气候、充沛的雨量,为矿床的一系列化学风化作用提供了有利条件。

1.2 样品采集、测试与数据分析方法

1.2.1 样品采集

调查对象为泚江流域农田土壤,采样时间为 2010 年 1 月(旱季)。由于泚江上游河谷相对平坦、宽阔,农田面积分布相对集中,而中下游河谷切割较深,农田仅分布在河流相对平缓地段,因此样点设计以河谷中的农田分布为准则,上游铅锌矿区周围土壤采样较密集,中下游(东西岸 200 m 以内)分散采样。共计采集土壤样品 14 个,其中 8 个样点分布在河流上游,即 01~08;4 个样点分布在中下游,即 09~12;以远离矿区河流上游的 D1 和 D2 样点作为对照点(见图 1)。样品按 10~20 cm 层次采集,从梅花形分布的五个坑中各取 1 kg 土样进行对角混合到剩余 1 kg 左右,装入样袋,注明采样信息,带回实验室置于通风处自然风干,风干后的土样经研碎、过筛、装袋备用。

1.2.2 样品测试

土壤样品送至国土资源部昆明矿产资源监督检测中心进行土壤的 Pb、Zn、Cd、As 元素全量及其形态检测分析,其中形态分析采用七步法(冯素萍等,2009),分析测定土壤元素的碳酸盐结合态、离子交换态、水溶态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态、残渣态等含量,元素全量和形态分析步骤均严格按照中国地质调查局(2005)《生态地球化学评价样品分析技术要求 DD2005-03(试行)》中的相关要求和规定,仪器采用 ICP-AES(IRIS Intrepid)电感耦合等离子体发射光谱仪;土壤 pH 值按照《中华人民共和国农业行业标准》(NY/T 1121.2—2006)采用 PHS-3C 精密 pH 值测试仪测定。

1.2.3 评价标准与方法

经过测定,研究区域土壤 pH<6.5 且均为旱地,所以选取《土壤环境质量标准》Ⅱ级标准(pH<6.5)作为国家标准值。

(1)用国家标准值与样点重金属含量进行比较,分析研究区土壤重金属污染程度。计算公式为:

$$G_{ij}=X_{ij}/g_i \quad (1)$$

式中: G_{ij} 表示第 i 种重金属元素的第 j 种量超过国家

标准值的倍数, X_{ij} 表示第 i 种重金属元素的第 j 种量的值, g_i 表示第 i 种重金属元素的国家标准值, i 指 As、Cd、Pb、Zn 元素, j 指各采样点重金属的含量、含量平均值、环境有效态。

(2)以对照点 D1 和 D2 的平均值作为区域背景值,与其它样点重金属含量进行对比,分析铅锌矿开发对土壤的污染状况。计算公式为:

$$B_{ij}=X_{ij}/D_i \quad (2)$$

式中: B_{ij} 表示第 i 种重金属元素的含量、含量平均值、环境有效态等超过背景值的倍数, D_i 表示第 i 种重金属元素的背景值, X_{ij} 表示同上。

(3)元素形态分析。7 种化学形态的活性由强到弱依次是水溶态>离子交换态>碳酸盐结合态>腐殖酸结合态>铁锰氧化物结合态>强有机结合态>残渣态(Tack et al., 1999; 郑喜坤等, 2002; 雷鸣等, 2007);其中碳酸盐结合态和腐殖酸结合态易转换为水溶态和离子交换态,而水溶态和离子交换态可以直接进入生态链的循环,因此把水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态等四种形态称为环境有效态(环境保护部环境工程评估中心, 2009)。根据重金属元素的化学形态含量,分析铅锌矿开发对流域农田土壤潜在危害程度。

1.3 数据处理

试验数据采用 Excel 2003 进行处理,通过 SPSS 17.0 统计软件的单因素方差分析(ANOVA)检验不同样点土壤重金属差异、变异系数的计算等($\alpha=0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 Pb、Zn、Cd、As 的含量与分布特征

2.1.1 土壤中 Pb、Zn、Cd、As 的含量特征

农田土壤 Pb、Zn、Cd、As 含量的超标情况计算结果如表 1 所示。

与国家标准值相比较,Pb、Zn、Cd、As 的超标率依次为 66.667%、91.667%、100.000%、16.667%,最大超标倍数依次为 38.00 倍、40.00 倍、400.00 倍、2.75 倍,平均值超标倍数依次为 4.760 倍、11.513 倍、150.056 倍、0.836 倍。其中 Cd 的超标率、最大超标倍数、平均值超标倍数均是最高的,其次是 Zn 和 Pb,最小是 As。

与背景值比较,Pb、Zn、Cd、As 的超标率依次为 100%、91.667%、83.333%、66.667%,最大超标倍数依次为 73.077 倍、28.571 倍、11.050 倍、7.804 倍,平均值超标倍数依次为 9.154 倍、8.223 倍、4.145 倍、2.373 倍。其中 Pb、Zn 的超标率、最大超标倍数、平均值超标倍数均较高,其次是 Cd,最小也是

表 1 泚江流域农田土壤重金属含量超标情况
Table 1 Exceeding-set-standard situation of heavy metal concentrations in agricultural soils of Bijiang watershed

采样点	含量超过国家土壤质量标准 II 级或超过研究区背景值的倍数(单位: 倍)							
	Pb		Zn		Cd		As	
	G _{Pb}	B _{Pb}	G _{Zn}	B _{Zn}	G _{Cd}	B _{Cd}	G _{As}	B _{As}
01	4.800	9.231	15.000	10.714	225.000	6.215	0.843	2.391
02	38.000	73.077	35.500	25.357	400.000	11.050	2.750	7.804
03	2.800	5.385	40.000	28.571	332.667	9.190	2.150	6.101
04	1.080	2.077	6.500	4.643	84.000	2.320	0.785	2.228
05	0.680	1.308	1.600	1.143	35.667	0.985	0.398	1.128
06	1.000	1.923	15.000	10.714	226.333	6.252	0.310	0.880
07	0.560	1.077	1.500	1.071	40.667	1.123	0.181	0.513
08	0.520	1.000	0.900	0.643	35.000	0.967	0.111	0.316
09	4.000	7.692	14.500	10.357	243.000	6.713	0.940	2.668
10	0.880	1.692	1.750	1.250	41.667	1.151	0.340	0.965
11	1.760	3.385	2.000	1.429	81.667	2.256	0.640	1.816
12	1.040	2.000	3.900	2.786	55.000	1.519	0.588	1.667
超标率	66.667%	100.000%	91.667%	91.667%	100.000%	83.333%	16.667%	66.667%
平均值超标倍数	4.760	9.154	11.513	8.223	150.056	4.145	0.836	2.373
环境有效态超标倍数	2.197		3.171		54.337		0.216	
背景值		Pb	Zn	Cd	As			
国家土壤质量标准 II 级		130.000	280.000	10.860	14.095			
		250	200	0.30	40			

单位: mg/kg

注: G_i表示采样点元素 i 含量超过国家土壤质量标准 II 级标准值的倍数; B_i表示采样点元素 i 含量超过研究区背景值的倍数; i 表示 Pb、Zn、Cd、As 元素。

As; 背景值中 Cd、Zn 含量超过国家标准值分别达 36.2 倍、1.4 倍, As、Pb 均低于国家标准值。相关研究也表明, 兰坪铅锌矿区周围原生矿镉含量 $w(\text{Cd})$ 范围在 $14 \times 10^{-6} \sim 2800 \times 10^{-6}$ (李航等, 2007)。所以 Cd 的高度富集不仅与矿业活动有关系, 而且与其较高的地质背景值有关系。

因此, 无论与国家标准值还是与背景值比较, 研究区农田土壤中的重金属累积现象已较为普遍, 蓄积量已经很大, 农田土壤已受到重金属的污染, 直接威胁作物安全和人体健康, 这些研究结果与其他作者研究结果一致(李瑞萍等, 2009a, b; 李航等, 2007; 周鸿斌等, 2008)。农田土壤污染程度为 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{As}$, 研究结果与周鸿斌等作者用磁测分析法研究结果 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$ 一致(周鸿斌等, 2008), 也与李瑞萍等作者分析出的 Cd 污染比 Zn 更严重这一结果一致(李瑞萍等, 2009b)。

2.1.2 土壤中 Pb、Zn、Cd、As 的含量分布特征

从图 2 可以看出:

(1)Pb、Cd、As 的最大值均出现在 02 号点, Zn 的最大值出现在 03 号点, 02、03 号点均位于泚江上游矿区核心区, 是研究区重金属含量最高的地方;

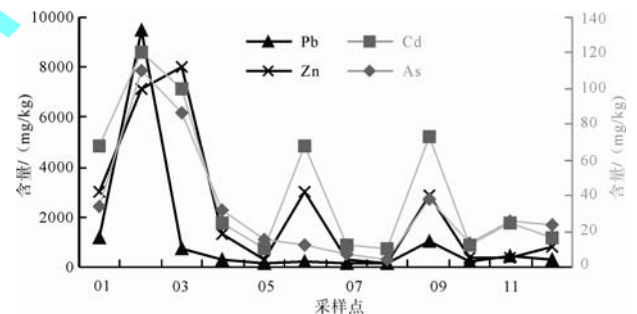


图 2 泚江流域农田土壤 Pb、Zn、Cd、As 含量分布图
Fig. 2 Distribution of Pb, Zn, Cd, As in agricultural soils of Bijiang watershed

最低值均出现在 08 号点, 除 Cd 外其它元素含量均低于国家标准值, 08 号点远离矿区, 农田主要用电站流出的水灌溉; 四种重金属元素的含量在云龙县 09 号点均又回升, 因为附近有冶炼厂, 其污水排入泚江增加了重金属的含量。

(2)Pb、As 的分布曲线呈明显的单峰状, 含量从最高点开始呈下降的趋势, 主要集中分布于泚江上游的兰坪铅锌矿附近; Zn 与 Cd 的分布趋势基本一致, 为双峰状, 呈很强的相关性, 与闪锌矿中赋存丰富的 Cd 有关, 同时也说明进入土壤后 Zn 与 Cd 分布形

状的相似性仍然保持一致。总体上土壤重金属的含量分布曲线可以分为两类, 一类是 Pb、As 为单峰状, 峰值出现在 02 号点; 另一类是 Zn、Cd 为双峰状, 峰值出现在 02、03、06、09 号点, 重金属污染主要集中在离矿区近的泔江上游, 与矿区的距离越远, 重金属含量呈降低的趋势。

2.2 土壤中 Pb、Zn、Cd、As 的化学形态含量及其分布特征

2.2.1 土壤中 Pb、Zn、Cd、As 的化学形态含量

重金属与环境中的各种液态、固态物质经物理化学作用而以各种不同的形态存在于环境中(薛含斌, 1985; Sims et al., 1991), 不同形态的重金属有不同的环境行为和生物效应, 往往只是重金属的某种形态或某几种形态才会被生物所吸收, 对生物造成危害。重金属的潜在危害程度取决于水-土壤、土壤-植物系统中环境有效态重金属含量(何江等, 2003), 因此在了解土壤重金属总量的基础上, 对重金属元素作进一步的地球化学形态分析, 是了解研究区农田土壤重金属污染状况的有效途径。

从表 2 可以看出流域土壤中 Pb、Zn、Cd、As 的化学形态含量:

(1)Pb 的化学形态含量顺序为: 水溶态>腐殖酸结合态>铁锰氧化物结合态>残渣态>强有机结合态>碳酸盐结合态>离子交换态。Pb 主要以水溶态为主, 平均值为 358.817 mg/kg, 占 Pb 全量的 42.697%, 水

溶态是土壤和沉积物中水溶性部分元素, 它们大多呈自由或游离状态, 能够比较容易被水溶出, 是土壤中最活泼而且对植物和环境的影响最直接的成分。另外 Pb 环境有效态(水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态之和)比例最高, 占全量的 65.353%, 说明 Pb 对环境威胁很大。按理说 Pb 的迁移应该比较远, 但是水溶态的迁移能力一方面受水流的影响, 另一方面受农作物的吸附作用及其它因素的影响, 因此 Pb 主要集中于矿区附近, 迁移范围不大, 分布曲线呈单峰状。

(2)Zn 的化学形态含量顺序为: 铁锰氧化物结合态>残渣态>水溶态>腐殖酸结合态>强有机结合态>离子交换态>碳酸盐结合态。Zn 主要以铁锰氧化物结合态为主, 平均值为 574.849 mg/kg, 占 Zn 全量的 30.848%。铁锰氧化物结合态在氧化还原电位(Eh)降低时易释放出来, 在一般的环境条件下较为稳定, 沉积后不易发生次生变化(周启星等, 2002; 顾继光等, 2005), 说明 Zn 迁移能力小, 对环境的影响范围小。Zn 的环境有效态较小, 占全量的 35.035%, Zn 对环境威胁较小。

(3)Cd 的化学形态含量顺序为: 水溶态>铁锰氧化物结合态>离子交换态>腐殖酸结合态>残渣态>强有机结合态>碳酸盐结合态。与 Pb 一样, Cd 也是以水溶态为主, 平均值为 9.181 mg/kg, 占全量的 34.731%。但是 Cd 的环境有效态比例很高, 占全量

表 2 泔江流域农田土壤 Pb、Zn、Cd、As 含量统计
Table 2 Statistics of Pb, Zn, Cd, As concentrations in agricultural soils of Bijiang watershed

项目	全量	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇
Pb								
均值/(mg/kg)	1190.000	3.244	3.065	358.817	184.083	162.008	22.955	106.198
占全量的百分比/%		0.386	0.365	42.697	21.905	19.278	2.732	12.637
变异系数	2.219	1.784	1.579	2.655	2.208	1.721	2.188	1.824
Zn								
均值/(mg/kg)	2302.500	8.600	23.806	374.633	227.192	574.849	205.167	449.250
占全量的百分比/%		0.461	1.277	20.104	12.192	30.848	11.010	24.108
变异系数	1.171	1.110	1.464	1.235	0.922	1.294	1.256	1.143
Cd								
均值/(mg/kg)	45.017	0.134	4.277	9.181	2.709	6.563	1.442	2.128
占全量的百分比/%		0.508	16.179	34.731	10.249	24.829	5.454	8.051
变异系数	0.862	1.352	1.107	1.307	1.031	1.503	1.105	0.825
As								
均值/(mg/kg)	33.448	0.271	0.051	0.052	8.250	2.415	1.829	14.026
占全量的百分比/%		1.007	0.189	0.192	30.677	8.980	6.802	52.154
变异系数	0.966	0.566	0.492	0.606	1.068	0.712	0.415	0.990

注: F₁ 为碳酸盐结合态; F₂ 为离子交换态; F₃ 为水溶态; F₄ 为腐殖酸结合态; F₅ 为铁锰氧化物结合态; F₆ 为强有机结合态; F₇ 为残渣态。

的 61.67%。其中水溶态和离子交换态比例占环境有效态的 82.56%。水溶态和离子交换态活性很强, 常被认为是土体中易移动的形态, 它们可以直接进入生态链的循环, 对环境危害较大, 给人类健康造成一定的威胁。由于 Cd 的迁移能力强, 分布曲线呈双峰状, 远离矿区一段距离之后再次达到峰值, 对环境影响范围大。

(4)As 的化学形态含量顺序为: 残渣态>腐殖酸结合态>铁锰氧化物结合态>强有机结合态>碳酸盐结合态>水溶态>离子交换态。As 以残渣态为主, 平均值为 14.03 mg/kg, 占全量的 52.15%。As 的环境有效态最小, 占全量的 32.065%。以残渣态形式存在的金属非常稳定, 对土壤中重金属的迁移和生物可利用性贡献不大, 迁移能力最弱, 对环境比较安全, 它的生物有效性较低, 但是当它遇到酸、微生物时, 还会进入环境对生态系统构成威胁。说明 As 迁移能力在四种元素中最小, 集中分布在矿区附近农田土壤中, 随着与矿区距离的增加而减少, 对环境影响范围最小。

总之, Cd、Pb 对环境危害最大, 其次是 Zn, 最小是 As。Pb、Zn、Cd、As 四种元素的环境有效态分别占其全量的 65.353%、34.034%、61.666%、32.065%, 与国家标准值相比较, 依次超标 2.197 倍、3.171 倍、54.337 倍、0.216 倍。Cd 和 Pb 的环境有效态含量较高, 对周围环境具有巨大的潜在危害, 研究结果与李瑞萍等作者(李瑞萍等, 2009a, b)一致, 其次是 Zn, 最低是 As。另外, 前人研究发现, 当土壤环境 pH 降低, 土壤中的活性态会大量增加。因此, 如果发生酸雨或酸性矿山废水的排出, 各元素的环境有效态还会大量增加, 对兰坪铅锌矿区周围农田具有巨大的潜在威胁。

2.2.2 土壤中 Pb、Zn、Cd、As 的化学形态分布特征

研究表明, 各形态含量变异系数越小, 其差异与离散程度越小, 分布越均匀; 反之, 则其差异与离散程度越大, 分布越不均匀。从表 2 可知, Pb 的离子交换态、Zn 的腐殖酸结合态、Cd 的残渣态、As 的强有机结合态变异系数最小, 说明这些形态含量的差异与离散程度最小, 分布最均匀。而 Pb 的水溶态、Zn 的离子交换态、Cd 的铁锰氧化物结合态、As 的腐殖酸结合态的变异系数最大, 说明这些形态含量的差异与离散程度最大, 分布最不均匀。较大的变异系数反应了泚江流域不同地点的农田土壤重金属元素污染有较大的差异, 这与自然背景以及铅

锌矿开发对矿区土壤化学成分产生影响有关。

从图 3a 可以看出, 流域农田土壤中: Pb、Zn、Cd、As 的碳酸盐结合态分布趋势基本一致, 呈单峰状, 峰值出现在 02 号点; Cd、Zn 的离子交换态分布趋势一致, 呈单峰状, 峰值分别出现在 03 和 06 号点。As、Pb 波动不大, 尤其是 As; Cd、Pb、Zn 的水溶态分布一致, 呈单峰状, 峰值出现在 02 号点; 四种元素的腐殖酸结合态和残渣态分布差异较大, 但基本上呈单峰状; Cd、Zn 的铁锰氧化物结合态和强有机结合态分布趋势一致, 呈单峰状, 峰值分别出现在 02 和 03 号点。

从图 3b 可以看出, 流域农田土壤中: As 的腐殖酸结合态和残渣态分布较规律, 呈单峰状, 峰值出现在 2 号点, 其余五种形态分布规律不明显; Cd 的离子交换态、水溶态、铁锰氧化物结合态分布较规律, 且水溶态与铁锰氧化物结合态分布趋势基本一致, 呈双峰状, 峰值出现在 02、06 号点, 其余四种形态分布差异较大; Pb 的水溶态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态分布较规律, 分布趋势基本一致, 呈单峰状, 峰值出现在 02 号点, 其余两种形态分布差异较大; Zn 的水溶态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态分布趋势基本一致, 呈双峰状, 峰值出现在 02、03、06 号点, 其余四种形态分布差异较大。但从泚江上游至下游, Pb、Zn、Cd、As 的各种化学形态含量总体呈现由高到低的分布趋势。

由图 2、图 3 可知, 形态的峰值与全量的峰值基本都在 02 号或 03 号点, 形态分布与全量有一定的关系。Cd、Pb、Zn 的化学形态分布与总量分布趋势基本一致, 与李瑞萍等(李瑞萍等, 2009b)研究结果一致。As 的腐殖酸结合态、残渣态与总量分布一致。

3 结论

以上分析表明: (1)流经兰坪铅锌矿区的泚江周围农田土壤中的重金属蓄积量很大, 无论是与国家标准值比较, 还是与选取的未受矿业活动污染的对照点比较, 土壤均受严重污染, 特别是 Cd、Zn 污染严重, 四种重金属元素污染程度为 $Cd > Zn > Pb > As$ 。矿业活动对农田土壤中 Pb、Zn、Cd、As 的影响是巨大的。(2)化学形态方面, Pb 和 Cd 的化学形态均以水溶态为主, 它们可以直接进入生态链的循环, 通过植物吸收进入食物链将给人类健康造成一定的威胁, 对环境危害很大。Zn 和 As 化学形态分别以铁锰氧化物结合态和残渣态为主, 它们在一般的环

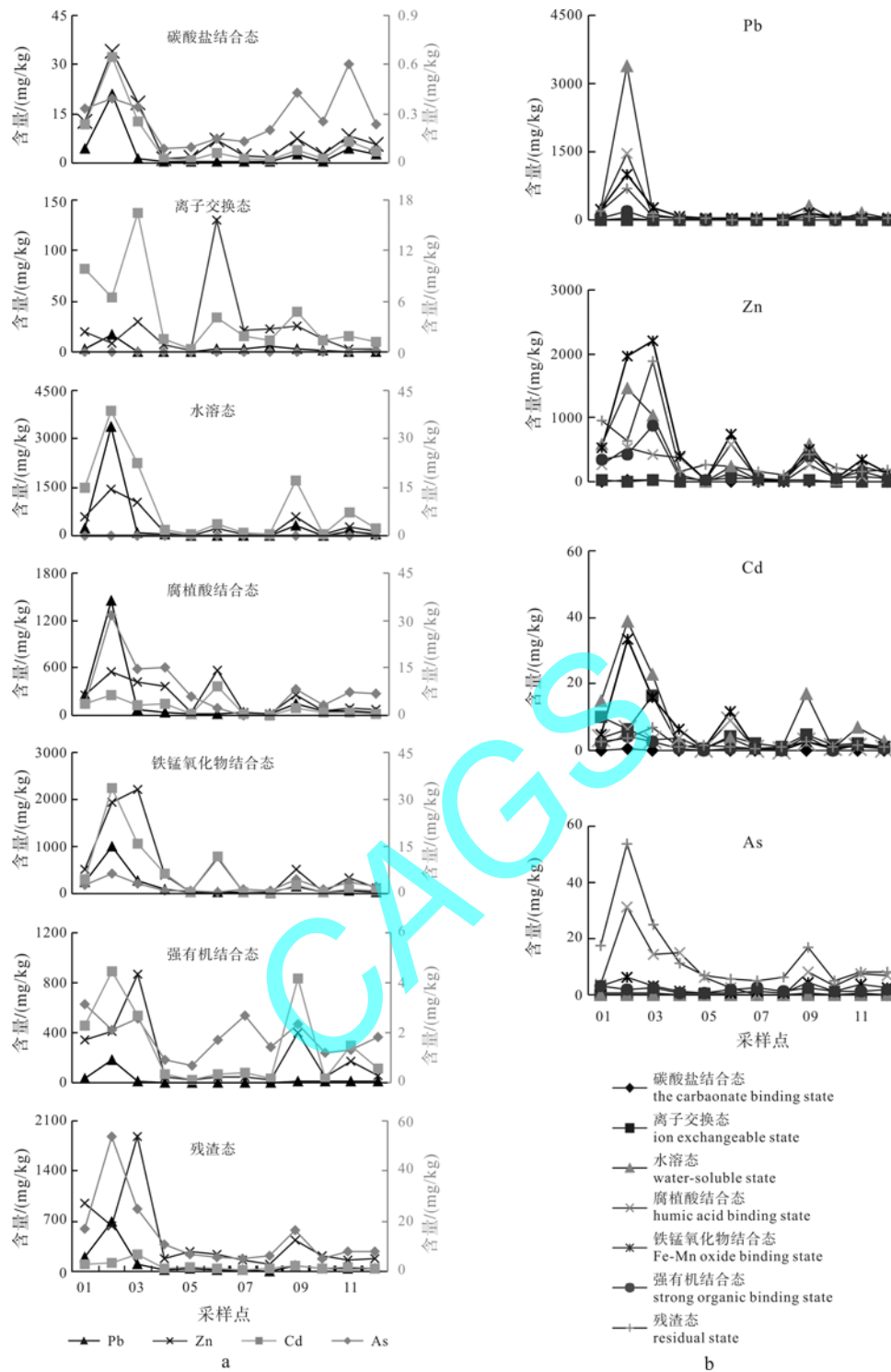


图 3 泚江流域农田土壤 Pb、Zn、Cd、As 形态分布
 Fig. 3 Distribution of Pb, Zn, Cd, As forms in agricultural soils of Bijiang watershed

境条件下较为稳定; Cd 和 Pb 的环境有效态(水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态之和)含量比较高, 如果发生酸雨或酸性矿山废水的排出, Cd、Pb 的环境有效态还会大量增加, 对农田土壤及周围环境具有巨大的潜在危害。(3)Pb、Zn、Cd、As 含量分布和化学形态分布, 整体上均随着与矿区的

距离增大, 含量降低的趋势。分布曲线大致可以分为两类, 一类是 Pb、As 为单峰状, 峰值出现在 02 号点; 另一类是 Zn、Cd 为双峰状, 峰值出现在 02、03、06 号点; Pb、Zn、Cd 的化学形态分布与总量分布趋势基本一致, As 的腐殖酸结合态、残渣态与总量分布一致。

致谢：感谢研究过程中云南大学资源环境与地球科学学院在各方面的资助。

参考文献：

- 陈翠华, 倪师军, 何彬彬, 张成江. 2008. 江西德兴矿集区水系沉积物重金属污染的时空对比[J]. 地球学报, 29(5): 639-646.
- 陈怀满, 郑春荣, 周东美. 2002. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社.
- 代杰瑞, 赵西强, 喻超, 王增辉, 庞绪贵, 孙彬彬. 2011. 青岛市生态地球化学预测与预警研究[J]. 地球学报, 32(4): 447-454.
- 冯素萍, 刘慎坦, 杜伟, 郭波, 赵祥峰, 刘海彬. 2009. 利用 BCR 改进法和 Tessier 修正法提取不同类型土壤中 Cu、Zn、Fe、Mn 的对比研究[J]. 分析测试学报, 28(3): 297-300.
- 顾继光, 林秋奇, 胡韧, 诸葛玉平, 周启星. 2005. 矿区重金属在土壤-作物系统迁移行为的研究——以辽宁省青城子铅锌矿为例[J]. 农业环境科学学报, 24(4): 634-637.
- 国家环境保护局, 国家技术监督局. 1995. 中华人民共和国国家标准——土壤环境质量标准(GB15618—1995)[S]. 北京: 标准出版社.
- 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 许华夏. 2005. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 24(12): 1499-1502.
- 何江, 王新伟, 李朝生, 孙卫国. 2003. 黄河包头段水-沉积物系统中重金属的污染特征[J]. 环境科学学报, 23(1): 53-57.
- 环境保护部环境工程评估中心. 2009. 环境影响评价技术方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社.
- 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 2007. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 16(5): 1551-1556.
- 李航, 叶霖, 肖唐付, 潘自平, 何立斌, 孙嘉龙, 宁增平, 彭景权. 2007. 云南金顶超大型铅锌矿区镉的地球化学特征及其环境效应[J]. 矿物学报, 27(2): 225-232.
- 李丽光, 何兴元, 曹志强, 陈玮. 2004. 土壤-作物系统中铅的研究进展[J]. 生态学杂志, 23(1): 78-82.
- 李瑞萍, 王安建, 曹殿华, 高兰, 耿诺, 赵以辛, 邹为雷, 修群业. 2009a. 兰坪金顶铅锌矿区土壤重金属 Zn、Cd 分布特征研究[J]. 地质论评, 55(1): 126-133.
- 李瑞萍, 王安建, 曹殿华, 耿诺, 高兰, 邹为雷, 赵以辛, 修群业. 2009b. 云南兰坪金顶铅锌矿区土壤中 Pb 分布特征[J]. 地球学报, 30(1): 72-78.
- 卢瑛, 龚子同, 张甘霖. 2003. 南京城市土壤中重金属的化学形态分布[J]. 环境化学, 22(2): 131-136.
- 鲁静, 李广玉, 叶思源. 2006. Pb、Zn、Cd 和 Cr 等元素的生物有效性研究——以胶州湾水生系统为例[J]. 地球学报, 27(6): 603-608.
- 乔庆霞, 黄小凤. 1999. 沱江表层底泥中重金属化学形态的研究[J]. 昆明理工大学学报, 24(2): 195-198.
- 吴迪, 李存雄, 邓琴, 秦樊鑫, 姜鑫, 吴坤, 郭文涛. 2010. 典型铅锌矿区土壤-农作物体系重金属含量及污染特征分析[J]. 安徽农业科学, 38(2): 849-851.
- 肖唐付, 洪水, 杨中华, 杨帆. 2001. 砷的水地球化学及其环境效应[J]. 地质科技情报, 20(1): 22-25.
- 薛含斌. 1985. 水环境重金属的化学稳定性及其吸附模式[J]. 环境化学, 4(3): 9-2.
- 云南省环境科学研究院. 2009. 云南省沱江流域水污染防治规划[R]. 昆明: 云南省环境科学研究院.
- 郑春荣, 孙兆海, 周东美, 刘凤枝, 陈怀满. 2004. 土壤 Pb、Cd 污染的植物效应——Cd 污染对水稻生长和 Cd 含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 23(5): 872-876.
- 郑国璋. 2008. 关中娄土剖面中重金属元素的垂直分布规律研究[J]. 地球学报, 29(1): 109-115.
- 郑喜坤, 鲁安怀, 高翔, 赵谨, 郑德圣. 2002. 土壤中重金属污染现状与防治方法[J]. 土壤与环境, 11(11): 79-84.
- 中国地质调查局. 2005. 生态地球化学评价样品分析技术要求 DD2005-03(试行)[S]. 北京: 中国地质调查局.
- 中华人民共和国农业部. 2006. 中华人民共和国农业行业标准(NY/T 1121.2—2006)[S]. 北京: 标准出版社.
- 周鸿斌, 角媛梅, 史正涛, 明庆忠, 王李鸿, 何兰兰. 2008. 云南沱江沿岸农田土壤磁测分析与重金属污染评价[J]. 农业环境科学学报, 27(4): 1586-1591.
- 周启星, 任丽萍, 孙铁珩, 宋玉芳, 王新. 2002. 某铅锌矿开采区土壤镉的污染及有关界面过程[J]. 土壤通报, 33(4): 300-302.

References:

- CHEN Cui-hua, NI Shi-jun, HE Bin-bin, ZHANG Cheng-jiang. 2008. Spatial-Temporal Variation of Heavy Metals Contamination in Sediments of the Dexing Mine, Jiangxi Province[J]. Acta Geoscientica Sinica, 29(5): 639-646(in Chinese with English abstract).
- CHEN Huai-man, ZHENG Chun-rong, ZHOU Dong-mei. 2002. Soil Chemical Substance Behavior and Environmental Quality[M]. Beijing: Science Press(in Chinese with English Summary).

- China Geological Survey. 2005. The technical requirements of Sample Analysis of Eco-Geochemical Assessment[S]. Beijing: China Geological Survey(in Chinese).
- DAI Jie-rui, ZHAO Xi-qiang, YU Chao, WANG Zeng-hui, PANG Xu-gui, SUN Bin-bin. 2011. A Study of Ecological Geochemical Early Prediction and Warning in Qingdao City[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 32(4): 447-454(in Chinese with English abstract).
- FENG Su-ping, LIU Shen-tan, DU Wei, GUO Bo, ZHAO Xiang-feng, LIU Hai-bin. 2009. Assessment of Cu, Zn, Fe, Mn Species in Different Soils by Modified BCR and Tessier Extraction Procedures[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 28(3): 297-300(in Chinese with English abstract).
- GU Ji-guang, LIN Qiu-qi, HU Ren, ZHUGE Yu-ping, ZHOU Qi-xing. 2005. Translocation behavior of heavy metals in soil-plant system-A case study from Qingchengzi Lead-Zinc mine in Liaoning province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 24(4): 634-637(in Chinese with English abstract).
- HAN Chun-mei, WANG Lin-shan, GONG Zong-qiang, XU Hua-xia. 2005. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 24(12): 1499-1502(in Chinese with English abstract).
- HE Jiang, WANG Xin-wei, LI Chao-sheng, SUN Wei-guo. 2003. Pollution character of heavy metals in the water-sediment system from Baotou section of the Yellow River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 23(1): 53-57(in Chinese with English abstract).
- LEI Ming, LIAO Bai-han, QIN Pu-feng. 2007. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation[J]. *Ecology and Environment*, 16(5): 1551-1556(in Chinese with English abstract).
- LI Hang, YE Lin, XIAO Tang-fu, PAN Zi-ping, HE Li-bin, SUN Jia-long, NING Zeng-ping, PENG Jing-quan. 2007. Geochemistry and environmental effect of cadmium in Jinding Pb-Zn deposit of Yunnan[J]. *Acta Mineral Sinica*, 27(2): 225-232(in Chinese with English abstract).
- LI Li-guang, HE Xing-yuan, CAO Zhi-qiang, CHEN Wei. 2004. Advances in studies on lead in soil-crop system[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 23(1): 78-82(in Chinese with English abstract).
- LI Rui-ping, WANG An-jian, CAO Dian-hua, GAO Lan, GENG Nuo, ZHAO Yi-xin, ZOU Wei-lei, XIU Qun-ye. 2009a. Research on the Distribution Characteristics of Zn, Cd in the Soil of Jinding Pb-Zn Deposit, Lanping County[J]. *Geological Review*, 55(1): 126-133(in Chinese with English abstract).
- LI Rui-ping, WANG An-jian, CAO Dian-hua, GENG Nuo, GAO Lan, ZOU Wei-lei, ZHAO Yi-xin, XIU Qun-ye. 2009b. Distribution of Pb in Soils of the Jinding Pb-Zn Deposit, Lanping, Yunnan Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 30(1): 72-78(in Chinese with English abstract).
- LU Jing, LI Guang-yu, YE Si-yuan. 2006. Bioavailability of Pb, Zn, Cd and Cr—Bioaccumulation in clam from aquatic ecosystem in the Jiaozhou bay[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 27(6): 603-608(in Chinese with English abstract).
- LU Ying, GONG Zi-tong, ZHANG Gan-lin. 2003. The Chemical Speciation of Heavy metals of Urban Soil in Nanjing[J]. *Environmental Chemistry*, 22(2): 131-136(in Chinese with English abstract).
- Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. 2006. The Agricultural Industry Standard of the People's Republic of China(NY/T 1121.2—2006)[S]. Beijing: Standards Press of China(in Chinese).
- QIAO Qing-xia, HUANG Xiao-feng. 1999. A Study of Heavy Metal Chemical Formations of Surface Sediment in Bijiang River[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 24(2): 195-198(in Chinese with English abstract).
- SIMS J T, KLINE J S. 1991. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge[J]. *Journal of Environmental Quality*, 20(2): 387-395.
- State Environmental Protection Administration, State Bureau of Technical Supervision. 1995. National Standard of the People's Republic of China—Environmental quality standard for soils(GB15618-1995)[S]. Beijing: Standards Press of China(in Chinese).
- TACK F M G, VERLOO M G. 1999. Single extraction versus sequential extraction for the estimation of heavy metal fractions in reduced and oxidized dredged sediments[J]. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 11(2): 43-51.
- The Environmental Protection Department of Environmental Engineering Assessment Center. 2009. Environmental impact assessment techniques[M]. Beijing: China Environmental Sci-

- ence Publishing House(in Chinese with English Summary).
- WU Di, LI Cun-xiong, DENG Qin, QIN Fan-xin, JIANG Xin, WU Kun, GUO Wen-tao. 2010. Research on the Content of Heavy Metal in Crop Planting System in Typical Lead-zinc Soil and its Pollution Characteristics[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 38(2): 849-851(in Chinese with English abstract).
- XIAO Tang-fu, HONG Shui, YANG Zhong-hua, YANG Fan. 2001. Hydrogeochemistry of Arsenic and its Environmental Effects[J]. Geological Science and Technology Information, 20(1): 22-25(in Chinese with English abstract).
- XUE Han-bin. 1985. The Chemical Stability of Heavy Metals in Water Environment and its Adsorption Model[J]. Environmental Chemistry, 4(3): 9-2(in Chinese with English abstract).
- Yunnan Institute of Environmental Science. 2009. Water Pollution Prevention Planning of the Bijiang River in Yunnan Province, China[R]. Kunming: Yunnan Institute of Environmental Science(in Chinese with English Summary).
- ZHENG Chun-rong, SUN Zhao-hai, ZHOU Dong-mei, LIU Feng-zhi, CHEN Huai-man. 2004. Plant Responses to Soil Lead and Cadmium Pollution II. Effects of Soil Cadmium Pollution on Wetland Rice Growth and Its Uptake of Cadmium[J]. Journal of Agro-Environment Science, 23(5): 872-876(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Guo-zhang. 2008. The Vertical Distribution Regularity of Heavy Metal Elements in Guanzhong Tier Soil Profile[J]. Acta Geoscientica Sinica, 29(1): 109-115(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Xi-kun, LU An-huai, GAO Xiang, ZHAO Jin, ZHENG De-sheng. 2002. Contamination of Heavy Metals in Soil Present Situation and Method[J]. Soil and Environmental Sciences, 11(11): 79-84(in Chinese with English abstract).
- ZHOU Hong-bin, JIAO Yuan-mei, SHI Zheng-tao, MING Qing-zhong, WANG Li-hong, HE Lan-lan. 2008. Magnetic Analysis and Assessment on Heavy Metal Contamination in the Farmland Soil Along Bijiang River in Yunnan Province[J]. Journal of Agro-Environment Science, 27(4): 1586-1591(in Chinese with English abstract).
- ZHOU Qi-xing, REN Li-ping, SUN Tie-heng, SONG Yu-fang, WANG Xin. 2002. Contaminative and interfacial processes of soil Cadmium in a Lead-zinc mining area[J]. Chinese Journal of Soil Science, 33(4): 300-302(in Chinese with English abstract).

第八期“地景沙龙系列报告会”顺利召开

2011年3月14日,由中国地质学会旅游地学与地质公园研究分会主办的主题为“地景年代学”的第八期“地景沙龙系列报告会”在首都师范大学顺利召开。来自国内众多科研院所和高校的知名专家、学者和学生代表等参加了此次报告会。会议由中国地质科学院陈安泽研究员、首都师范大学资源环境与旅游学院齐童副教授共同主持。

根据报告会的日程安排,首都师范大学资源环境与旅游学院魏明建教授首先做了题为“释光技术地学应用新进展”的报告。随后,受中山大学梁致荣教授和唐强教授的委托,中国科学院地理研究所的齐德利博士简要介绍了目前国内在热释光定年技术方面的几个误区。与会代表就这2个报告和此次会议的主题进行了认真热烈的探讨。

陈安泽研究员从旅游地学角度并结合上述报告对当前旅游地学中存在的问题和加强地学科学普及的必要性和现实意义向大家做了详细认真的阐述。北京大学崔之久教授、中国地质科学院地质力学研究所钱方教授等分别结合自己的研究领域,就目前测年技术中存在的问题发表了自己的观点和看法,并向与会的青年学者和学生提出许多中肯的建议。

此次沙龙为关心和应用释光技术的专家学者提供一个良好的研究和交流平台,对推动国内释光技术的健康发展、持续研究和应用具有一定的指导意义和重要的学术价值。