

网络出版时间:2015-06-10 08:40

DOI:10.13207/j.cnki.jnwfufu.2015.07.019

网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20150610.0840.019.html

陕西省采矿业污染农田土壤中 Cd、Pb 的 释放特征

王 力^a,杨亚提^b,王 爽^a,李荣华^a,张增强^a,冯 静^a,
陈 雅^a,梁楚涛^c,麻乐乐^a,康雪婧^a

(西北农林科技大学 a 资源环境学院,b 理学院,c 生命科学学院,陕西 杨凌 712100)

[摘 要] **【目的】**研究陕西省采矿业污染农田土壤中 Cd、Pb 的分布及其释放特征。**【方法】**以采自陕西凤县、潼关、洛南某铅锌矿区污染农田土壤(FX、TG、LN)为研究对象,测定不同粒径土壤中 Cd、Pb 的总量和有效态量,并对不同农田土壤中 Cd、Pb 的化学形态进行了探讨,采用批处理法对 FX、TG、LN 土壤中 Cd 和 Pb 的释放动力学特征进行了分析。**【结果】**3 个矿区污染农田土壤 Cd 总量均严重超标,TG 和 LN 土壤 Pb 总量也达超标水平,FX、TG 和 LN 土壤中 Cd、Pb 总量分别达到了 107.84,218.62,179.29 mg/kg 及 208.93,2 216.61,1 046.24 mg/kg。3 种土壤不同粒径土样中 Cd、Pb 总量均随着土壤粒径减小而增加,3 种土壤 Cd、Pb 有效态量从大到小依次为 TG>LN>FX。FX、TG、LN 土壤中 Cd 有效态量分别为 11.59~16.73,21.10~23.07,16.01~16.73 mg/kg;Pb 有效态量分别为 18.30~25.05,140.22~210.59,25.81~44.06 mg/kg。化学形态分析表明,在 3 种土壤中 Cd、Pb 均以碳酸盐结合态和硫化物态为主,水溶态所占比例较小;在 FX 土壤中未检测到水溶态 Cd 和 Pb,在 LN 土壤中未检测到水溶态 Pb。在污染土壤中水溶态 Cd、Pb 的释放基本在 12 h 以后达到平衡,其释放过程分为快速释放、慢速释放和动态平衡 3 个阶段,其释放规律符合准二级动力学过程。**【结论】**陕西省采矿业已经造成严重的农田土壤重金属污染,FX、TG 和 LN 3 种污染土壤中 Cd、Pb 的释放与土壤粒径以及重金属污染物的来源密切相关,水溶态 Cd、Pb 的释放过程是复杂的非均相扩散过程。

[关键词] 铅锌矿区;土壤;Cd;Pb;粒径效应

[中图分类号] X825

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2015)07-0192-09

Release characteristics of Cd and Pb from mining contaminated farmland soil in Shaanxi

WANG Li^a, YANG Ya-ti^b, WANG Shuang^a, LI Rong-hua^a, ZHANG Zeng-qiang^a,
FENG Jing^a, CHEN Ya^a, LIANG Chu-tao^c, MA Le-le^a, KANG Xue-jing^a

(a College of Natural Resources and Environment, b College of Science,

c College of Life Science, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: **【Objective】** This study investigated contents and release behaviors of Cd and Pb in soil polluted by mining industry in Shaanxi. **【Method】** Soils were collected from fields near mining sites in Fengxian (FX), Tongguan (TG) and Luonan (LN). The total and available contents and speciation of Cd and Pb were tested according to particle size. Besides, the release behaviors of Cd and Pb were investigated using batch experiments. **【Result】** Soil was seriously polluted in these areas. More specifically, the total contents

[收稿日期] 2014-01-09

[基金项目] 西北农林科技大学 2012 年大学生科技创新项目国家重点项目;2012 年中央重金属污染防治专项;西北农林科技大学博士科研启动基金项目(2013BSJJ120)

[作者简介] 王 力(1988—),男,陕西西安人,硕士,主要从事污染环境修复研究。E-mail:wl15829719707@163.com

[通信作者] 李荣华(1977—),男,陕西洛南人,博士,讲师,主要从事污染环境修复研究。E-mail:rh.lee@nwsuaf.edu.cn

of Cd and Pb in 3 soil samples were 107.84, 218.62, 179.29 mg/kg and 208.93, 2216.61, 1 046.24 mg/kg, respectively. The total contents of Cd and Pb increased with the decrease of particle size, and the availability was in a decreasing order of $TG > LN > FX$ for both Cd and Pb. The available contents of Cd ranged 11.59–16.73 mg/kg, 21.10–23.07 mg/kg, and 16.01–16.73 mg/kg for FX, TG and LN, respectively. The available contents of Pb ranged 18.30–25.05 mg/kg, 140.22–210.59 mg/kg, and 25.81–44.06 mg/kg for FX, TG and LN, respectively. Cd and Pb were mainly dominated by carbonate bounded species and sulfide species, while the water-soluble fraction was small. The release of Cd and Pb was complete within 12 h before reaching the equilibrium. The release process can be divided into 3 steps: quick-release, slow-release and dynamic equilibrium, belonging to pseudo second order kinetics. 【Conclusion】 Soil was polluted seriously by the mining industry in all the three sites, and the release of Cd and Pb was strongly influenced by soil particle size and source of pollutants. In addition, the release of water soluble Cd and Pb was a complex heterogeneous diffusion process.

Key words: lead-zinc mining areas; cropland soil; cadmium; lead; scale-dependent effect

矿山开采所产生的大量矿山酸性废水和废矿渣是主要的自然环境重金属污染源之一, 矿山周边土壤环境中的重金属随着矿山开采年份的延长不断积累, 造成土壤重金属污染现象日趋严重^[1]。当前, 我国受重金属污染的土壤约有 2×10^9 hm^2 , 约占耕地总面积的 17%, 其中以 Cd 和 Pb 污染较为严重^[2]。2011 年国务院批复的《重金属污染综合防治“十二五”规划》, 为我国的重金属污染防治工作迈出了坚实的一步。而由环境保护部牵头制定的《全国土壤环境保护“十二五”规划》也已进入国务院审批程序阶段, 表明我国土壤重金属污染问题已正式成为国家层面关注的重点。

重金属进入土壤后, 主要通过沉淀溶解、氧化还原、吸附解吸、络合、胶体形成等一系列物理化学过程进行迁移转化, 最终以一种或多种形态长期驻留在土壤中, 造成永久性的潜在危害。这一过程几乎都是在水-土界面进行, 受到水体和土壤中重金属形态、水质条件、土壤组成及环境因素的影响。目前, 大多数相关研究集中在对土壤颗粒表面的重金属吸附特征、分布规律、形态分析和修复技术的探讨上^[3-7], 而对于不同粒径土壤中重金属的分布和迁移性仍缺乏深入研究。因为就修复重金属污染土壤的稳定化/固化技术而言, 人们不仅关心重金属在土壤中的富集特征, 更关心其在土壤颗粒内部的富集。因此, 对污染土壤中的重金属污染分布特征及其化学形态进行研究, 明确重金属粒径分布规律, 了解其在水体和土壤之间的迁移转化机制与规律, 对评价矿业活动对土壤生态环境的潜在影响及矿区土壤环境污染的防治具有重要意义。

秦岭山脉是我国主要的矿藏储库之一, 分布在

陕西省境内的一些矿区自开采以来, 矿业活动已对周边农田土壤造成了严重的重金属污染。目前, 关于陕西采矿业污染农田土壤中 Cd、Pb 释放特征的研究还较少, 本试验以陕西省境内受矿山开采重金属污染的农田土壤为研究对象, 通过连续萃取法分析土壤中重金属 Cd、Pb 的形态分布特征, 探讨不同粒径土壤中 Cd、Pb 的分布特征以及 Cd、Pb 的释放动力学特征, 旨在为陕西省矿区重金属污染土壤的修复提供必要的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要试剂 HCl、 HClO_4 、 HNO_3 均为优级纯, NaOH 为分析纯, Cd 和 Pb 标准物质为光谱纯。

1.1.2 主要仪器 主要仪器包括 PHS-3C 型 pH 计(上海雷磁)、DDS-307 型电导率仪(上海雷磁)、离子色谱法 ICS-90 型离子色谱仪(美国戴安)、Agilent 7700 型 ICP-MS 仪(美国安捷伦)。

1.1.3 研究区域概况及样品采集 供试 3 种土样(FX、TG、LN)分别采自陕西省凤县、潼关县和洛南县三地的某铅锌矿区周边受污染的多年废弃旱地农田。其中, 土样 FX 所在研究区域为面积约 0.3 hm^2 的长方形田块, 距研究区中心($\text{N}33^\circ 56' 51.09''$, $\text{E}106^\circ 31' 40.30''$) 东北面约 1.0 km 处为锌精炼厂; 土样 TG 所在研究区域为面积约 0.2 hm^2 的长方形田块, 距研究区中心(地处 $\text{N}34^\circ 36' 6.79''$, $\text{E}110^\circ 14' 9.55''$) 北面约 0.4 km 处为铅锌精炼厂; 土样 LN 所在研究区域为面积约 0.3 hm^2 的梯形田块, 距研究区中心($\text{N}34^\circ 01' 45.72''$, $\text{E}110^\circ 03' 3.26''$) 北面约 0.5 km 处为铅锌矿精选厂。研究区域所有

田块地势平坦,进行土壤样品采集时,用 GPS 定位,采用网格法(10 m×10 m)均匀布点,采样深度均为 0~20 cm,每 5 份土壤样品组成 1 个混合样,四分法

留取约 15 kg 带回实验室,将土样剔除碎石、动植物残体后自然风干备用。采用《土壤农化分析》^[8]的方法对土样基本理化性质进行测定,结果见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of soil samples

指标 Index	FX	TG	LN
有机质/(g·kg ⁻¹) Organic matter	9.54	10.00	8.73
总氮/(g·kg ⁻¹) Total nitrogen	1.80	1.52	1.42
碳酸钙/(g·kg ⁻¹) CaCO ₃	66.60	26.98	48.01
活性铁/(mg·kg ⁻¹) Fe	3.42	55.64	49.27
pH	8.07	7.27	7.97
总 Cd/(mg·kg ⁻¹) Total Cd	107.84	218.62	179.29
总 Pb/(mg·kg ⁻¹) Total Pb	208.93	2 216.61	1 046.24
≥0.30~<1.00 mm 粒径分布/% Particle size distribution	32.90	16.42	24.90
≥0.15~<0.30 mm 粒径分布/% Particle size distribution	26.08	16.99	29.36
≥0.10~<0.15 mm 粒径分布/% Particle size distribution	15.07	32.93	19.40
<0.10 mm 粒径分布/% Particle size distribution	25.95	33.67	26.33

1.2 方 法

1.2.1 土壤溶液的制备 为了探讨真实环境条件下污染土壤中 Pb 和 Cd 的释放特征,试验采用批处理法进行,并将采集自当地未污染农田的土壤样品,剔除杂物后自然风干,木棒压碎至粒径小于 2 mm,然后按照 Liu 等^[9]的方法提取土壤溶液。具体方法

表 2 3 种供试未污染土壤溶液中常见离子的质量浓度
Table 2 Contents of common ions in different soil solutions

土壤 Soil	pH	Na ⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	K ⁺	Fe ³⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻
FX	8.07	18.37	0.015	32.86	13.00	0.101	1.98	0.012	0.59	0.99	1.19	13.79	0.45	0.24
TG	7.27	13.82	0.023	31.76	12.98	0.105	1.75	0.018	0.53	0.93	0.78	12.96	0.37	0.27
LN	7.97	15.36	0.018	30.73	12.31	0.103	7.88	0.015	0.58	0.84	1.07	22.79	0.42	0.25

1.2.2 Pb 和 Cd 的释放特征研究 由于按照标准土壤粒径分级法制备不同粒径土壤时存在重金属的水淋溶损失,因此在进行土壤污染物释放研究时宜根据实际情况进行^[9]。本研究先称取约 2 kg 风干土样,在陶瓷研钵中研磨,并过不同孔径的尼龙筛,留取≥0.30~<1.00 mm,≥0.15~<0.30 mm,≥0.10~<0.15 mm 及<0.10 mm 粒径的土壤样品。然后称取 30.0 g 不同粒径的土样于 500 mL 聚乙烯中,按照 $m(\text{土}):V(\text{水})=1:10$ 的比例加入 300 mL 去离子水,持续磁力搅拌,于 1/60,1/30,1/13,1/6,0.5,1,3,6,12 和 24 h 吸取悬液 8 mL 并过孔径 0.22 μm 滤膜,测定滤液中 Cd、Pb 离子的质量浓度。试验设置 3 个重复。按下式计算 Cd、Pb 释放量:

$$w_t=\frac{w\times V}{m}\times10^3。$$

(1)

为:在 1.0 L 去离子水中,按照 $m(\text{土}):V(\text{水})=1:10$ 加入土壤 100.0 g,持续通入空气 7 d,使 CO₂ 饱和,期间定期补充去离子水以保证液体体积恒定,静置 24 h 后用孔径 0.1 μm 尼龙滤膜过滤,收集滤液,此即土壤溶液,其化学组成见表 2。

式中: w_t 为 t 时刻土壤 Cd、Pb 的释放量(mg/kg), w 为 t 时刻溶液中 Cd、Pb 离子的质量浓度(mg/L), V 为溶液体积(L), m 为土样质量(kg)。

1.2.3 数据处理 在描述重金属的释放特征时采用常见的准一级方程(式(2))、准二级方程(式(3))和双常数方程(式(4))进行数据分析处理。

$$\ln(w_e-w_t)=\ln w_e-k_1t,$$

(2)

$$\frac{t}{w_t}=\frac{1}{k_2w_e^2}+\frac{t}{w_e}。$$

(3)

式中: k_1 为准一级释放速率常数(h⁻¹), k_2 为准二级释放速率常数(kg/(mg·h)), w_t 为 t 时刻 Cd、Pb 的释放量(mg/kg), w_e 为释放过程达动态平衡时 Cd、Pb 的释放量(mg/kg)。

$$w_t=at^b。$$

(4)

式中: a 为初始释放速率常数,mg/(kg·h); b 为释放速率系数。

1.2.4 测试指标及方法 采用浓 HCl-HNO₃-HClO₄ 电热板消解法测定土壤中 Pb、Cd 的总量;按照 Sposito 连续提取法^[10]进行土壤 Pb、Cd 的形态分析,连续提取对应的 Pb、Cd 化学形态依次为水溶态、可交换态、有机物结合态、碳酸盐结合态(包含铁锰氧化物结合态)、硫化物态和残渣态。土壤 Pb、Cd 的有效态量用 EPA 推荐的醋酸淋洗法(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)^[11]提取。所有试验均设置 3 个重复。用 SPSS 18.0 进行数据显著性检验。

2 结果与分析

2.1 污染农田土壤中 Cd、Pb 的总量及有效态量

污染农田土壤中 Cd、Pb 的总量及有效态量的分析结果见图 1。由图 1 可见,FX、TG、LN 3 种土壤中的 Cd 以及 TG、LN 土壤中的 Pb 总量均超出了我国现行土壤质量标准(GB 15618—1995)中规定的三级土壤 Cd、Pb 限值标准(pH>6.5 土壤中 Cd

含量不超过 1.0 mg/kg,土壤中 Pb 总量不超过 500 mg/kg),可见 3 种土壤 Cd 均严重超标,Cd 总量比标准限高出上百倍;3 种土壤中,FX 土壤 Pb 未超标。比较不同粒径土壤中 Cd 总量的分布可见,土壤中 Cd 总量基本随着土壤粒径的减小而逐渐增加,当土壤粒径由≥0.30~<1.00 mm 减小到小于 0.1 mm 时,Cd 总量在 FX、TG 和 LN 土壤中分别增加了 0.84,0.82 和 0.58 倍,除粒径≥0.30~<1.00 mm 农田污染土壤中 Cd 总量呈显著性差异外,Cd 总量在其余粒径农田污染土壤间差异并不显著。Pb 的总量在 3 种土壤中的分布规律与 Cd 类似。当土壤粒径由≥0.30~<1.00 mm 减小到小于 0.1 mm 时,FX、TG 和 LN 土壤中 Pb 的总量分别增加了 0.41,0.55 和 1.06 倍,除粒径在≥0.30~<1.00 mm LN 污染土壤 Pb 总量呈显著性差异外,Pb 总量在其余农田污染不同粒径土壤中差异并不显著。可知,不同粒径土壤中 Cd、Pb 总量总体上随土壤粒径减小而升高。

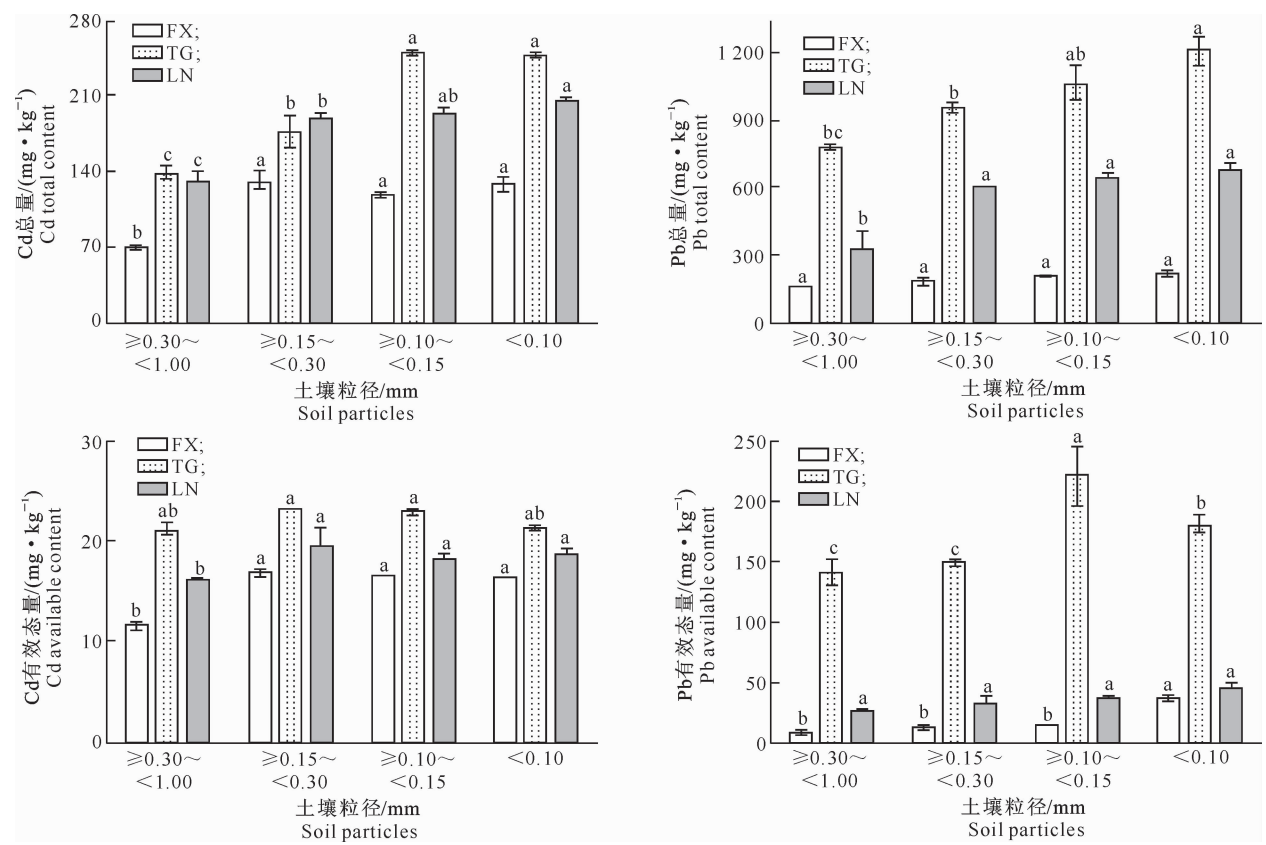


图 1 陕西采矿业污染农田土壤中 Cd、Pb 的总量及有效态量
图柱上标不同字母者表示同一土壤不同粒径之间差异显著($P<0.05$)
Fig.1 Total and available contents of Cd and Pb in mining contaminated farmland soil in Shaanxi
Different letters indicate significant difference by Duncan's multiple range test ($P<0.05$)
由图 1 还可见,3 种土壤中 Cd、Pb 有效态量从大到小依次为 TG>LN>FX。对于不同粒径土壤

而言,FX 土壤中 Cd 有效态量为 11.59~16.73 mg/kg,TG 土壤中 Cd 有效态量为 21.10~23.07 mg/kg,LN 土壤中 Cd 有效态量为 16.01~18.73 mg/kg。3 个污染农田土壤中总体以粒径小于 0.10 mm 土壤中 Cd 有效态量最高,除了 $\geq 0.30 < 1.00$ mm 粒径土壤以外,Cd 有效态量在其余粒径土壤中差异并不显著。与 Cd 相比,3 个地区不同粒径污染土壤有效态 Pb 含量差异较大,FX 土壤 Pb 有效态量在 18.30~25.05 mg/kg,TG 土壤 Pb 有效态量在 140.22~210.59 mg/kg,LN 土壤 Pb 有效态量在 25.81~44.06 mg/kg。总体而言,Pb、Cd 有效态量变化在 3 种土壤中有一定差异。

2.2 污染农田土壤中 Cd、Pb 的化学形态

重金属在土壤环境中的迁移能力和生物效应与其含量和化学形态有关,3 种土壤中 Cd、Pb 的化学形态分布比例见图 2。由图 2 可知,3 种土壤中,不

同化学形态 Cd 所占比例大小顺序为碳酸盐结合态>硫化物态>残渣态>有机物结合态>交换态>水溶态,不同化学形态 Pb 所占比例大小顺序为碳酸盐结合态>硫化物态>残渣态>交换态>有机物结合态>水溶态,可知 Cd、Pb 6 种化学形态中,基本均以碳酸盐结合态为主,其分别占 Cd、Pb 总量的 67.88%~70.07%和 59.77%~68.56%;Cd、Pb 硫化物态分别占其总量的 4.70%~6.24%和 4.34%~4.87%;3 种土壤中 Pb 的交换态所占比例为 3.59%~7.60%,而 Cd 的交换态各自所占比例为 1.13%~2.10%。TG 和 LN 土壤中水溶态 Cd 分别为 0.545%和 0.248%,而 FX 土壤中没有检测到水溶态 Cd;同样 TG 土壤中水溶态 Pb 为 0.108%,而 FX 和 LN 土壤中均未检测到水溶态 Pb。

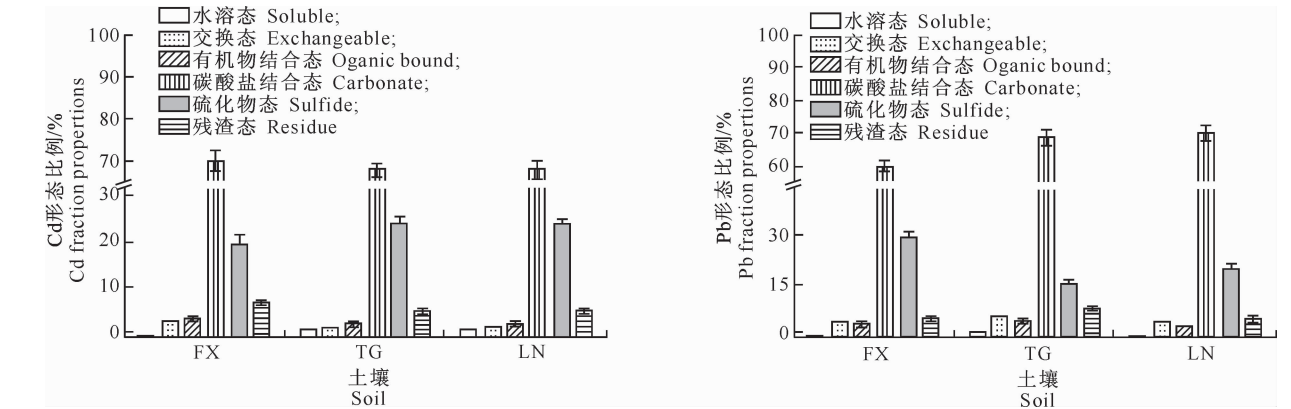


图 2 陕西采矿业污染农田土壤中不同化学形态 Cd、Pb 所占比例

Fig. 2 Chemical speciation of Cd and Pb in mining contaminated farmland soil in Shaanxi

2.3 Cd、Pb 在污染农田土壤溶液体系中的释放动力学特征

污染农田土壤中 Cd、Pb 的释放过程如图 3 所示。由前文研究结果可知,FX 污染土壤中 Cd、Pb 以及 LN 污染土壤中 Pb 水溶性均较差,Cd、Pb 释放量远低于 ICP-MS 的仪器检出限,未能检出,因此没有列出。由图 3 可见,Cd、Pb 在污染土壤中的释放量随着时间的延长而增大,并于 12 h 后基本达到平衡。Cd、Pb 的释放过程可分为快速释放阶段、慢速释放阶段和动态平衡阶段,在试验开始 3 h 之前,Cd、Pb 释放量随着时间的延长增长较为迅速,这一阶段可以看作是快速释放阶段;在 3~12 h,Cd、Pb 释放量增长缓慢,这一阶段可以看作是慢速释放阶段;在 12~24 h,Cd、Pb 释放量增幅较缓,趋于平衡,这一阶段可看作是动态平衡阶段。将污染土壤 Cd、Pb 释放量试验数据用式(2)、式(3)和式(4)进行

拟合,可了解实际的释放特征。

表 3 为污染土壤中 Cd、Pb 的释放动力学方程拟合结果。由表 3 可知,准二级动力学方程的相关系数 $R^2=0.995\ 1\sim 0.999\ 4$,明显高于准一级动力学方程($R^2=0.947\ 7\sim 0.985\ 9$)和双常数方程($R^2=0.588\ 5\sim 0.992\ 6$)的相关系数,且 w_{exp} 与以准二级动力学方程得到的 w_e 相一致。这表明与准一级动力学和双常数模型相比,准二级动力学模型能较好地描述 Cd、Pb 在污染土壤中的释放过程。

3 讨论

3.1 污染土壤中 Cd、Pb 的化学形态

本研究结果显示,3 种土壤中 Cd、Pb 的化学形态以碳酸盐结合态、硫化物态和残渣态等无机形态为主,与 Torri 等^[12]的研究结果一致;3 种土壤中 Cd、Pb 水溶态所占比例较小,这也与孙西宁等^[13]和

Calvet 等^[14]在用 Sposito 法进行重金属顺序提取形态分级研究中的结果相似。根据周建民等^[15]的研究可知,沉积物土壤 pH、碳酸盐、铁铝含量愈高,碳

酸盐结合态重金属含量就愈高。本研究中,3 种土壤中 Cd、Pb 碳酸盐结合态所占比例较高,进一步验证了周建民等^[15]的研究结论。

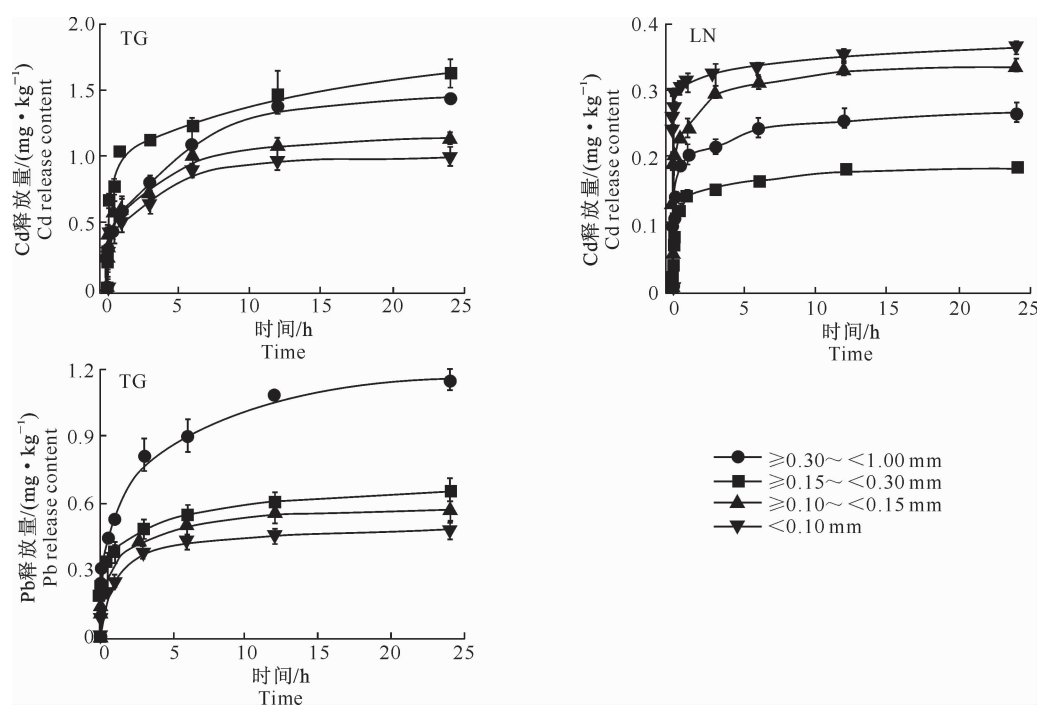


图 3 陕西采矿业不同粒径污染农田土壤中 Cd、Pb 的释放动力学曲线

Fig. 3 Release curves of Cd and Pb with different particle sizes in mining contaminated farmland soil in Shaanxi

表 3 陕西采矿业污染农田土壤中 Cd、Pb 释放的准一级、准二级及双常数方程中的动力学参数

Table 3 Kinetics parameters of pseudo-first order, pseudo-second order and two constant rate equations in mining contaminated farmland soil in Shaanxi

指标 Index	土壤 Soil	粒径/mm Size	准一级动力学参数 Pseudo-first order equation			准二级动力学参数 Pseudo-second order equation				双常数方程 Two constant rate equation		
			R^2	$k_1/$ (h^{-1})	$w_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	R^2	$k_2/$ ($\text{kg} \cdot \text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$)	$w_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$w_{\text{exp}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	R^2	$a/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	b
Cd	TG	$\geq 0.30 \sim < 1.00$	0.985 9	0.29	0.918 0	0.999 1	2.45	1.43	1.52	0.974 1	0.92	0.202 8
		$\geq 0.15 \sim < 0.30$	0.968 3	0.29	0.818 7	0.999 1	2.45	1.43	1.49	0.951 8	0.94	0.196 7
		$\geq 0.10 \sim < 0.15$	0.972 9	0.26	0.773 6	0.995 1	2.13	1.25	1.28	0.907 5	0.86	0.106 1
		< 0.10	0.953 6	0.25	0.439 3	0.999 4	6.05	0.91	0.92	0.933 0	0.63	0.159 6
	LN	$\geq 0.30 \sim < 1.00$	0.961 4	0.24	0.319 4	0.998 8	6.40	0.63	0.63	0.952 9	0.44	0.143 2
		$\geq 0.15 \sim < 0.30$	0.969 1	0.24	0.309 7	0.998 2	6.53	0.71	0.71	0.932 9	0.54	0.088 5
		$\geq 0.10 \sim < 0.15$	0.971 0	0.24	0.430 4	0.998 2	4.80	0.83	0.81	0.992 6	0.56	0.125 5
		< 0.10	0.947 7	0.24	0.481 2	0.996 2	3.03	0.91	0.89	0.925 8	0.62	0.114 3
Pb	TG	$\geq 0.30 \sim < 1.00$	0.970 8	0.24	0.419 8	0.997 1	3.47	0.67	0.66	0.923 3	0.40	0.179 7
		$\geq 0.15 \sim < 0.30$	0.985 5	0.27	0.956 2	0.995 9	1.20	1.11	1.16	0.988 9	0.54	0.269 6
		$\geq 0.10 \sim < 0.15$	0.977 4	0.26	0.403 3	0.998 9	2.93	0.59	0.58	0.588 5	0.20	0.576 1
		< 0.10	0.983 2	0.25	0.364 4	0.999 0	3.47	0.48	0.48	0.606 7	0.16	0.562 9

注： w_{exp} 为准二级动力学试验测得的释放过程达动态平衡时 Cd、Pb 的释放量。

Note: w_{exp} stands for the equilibrium solution concentration of Cd and Pb.

3 种土壤中 Cd、Pb 的有机物结合态所占比例较低,这与 Guo 等^[16]的研究结果一致。另外,FX 土壤中 Cd、Pb 以及 LN 土壤中 Pb 水溶性均较差,在形态分析中均未能检出,这与 2 种土壤的 pH、化学组

成以及重金属的化学特性等因素有关^[7,17-19]。首先,本研究中 FX 和 LN 土壤的 pH 均较 TG 土壤高,而较高的 pH 会导致重金属的水溶性减弱^[20-21];其次,土壤中的共存离子也会影响重金属离子的存

在形式。因为从无机化学角度来看, CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 在溶液中容易与 Pb^{2+} 发生反应形成难溶化合物 PbCO_3 和 PbSO_4 , 而 PO_4^{3-} 在溶液中则容易与 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 发生反应形成难溶化合物, 溶解度较低 ($k_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 8 \times 10^{-43}$, $k_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2) = 2.53 \times 10^{-33}$)^[22]。本研究中, FX 和 LN 土壤溶液中 CO_3^{2-} 含量较高。另外, 受污染土壤 pH 也会影响重金属离子的淋溶特征。一般而言, pH 值与水溶性重金属离子的含量之间呈负相关^[23]。本研究中, FX 土壤的 pH 较高, 故其水溶性 Cd 和 Pb 低于 ICP-MS 的检测限而未被检测出。但总体而言, 土壤中重金属离子的溶解是一个十分复杂的过程, 与土壤的 pH、化学组成、土壤胶体物质、氧化物、颗粒粒径、有机质含量、陪伴阴离子含量和重金属污染物的来源等因素密切相关^[7, 17-19, 24]。

3.2 污染农田土壤中 Cd、Pb 总量及有效态分布特征

本研究结果表明, 3 种污染农田土壤中, 不同粒径土壤 Cd、Pb 总量均呈现随土壤粒径减少而升高的趋势。李朝丽和周立祥^[7]在研究我国几种典型土壤不同粒级组分对镉吸附行为影响时发现, 土壤粒径是决定重金属离子吸附量的决定性因素之一, 随着土壤粒径的减小, 重金属吸附量显著增加; 王丽平等^[25]指出, 在重金属污染土壤过程中, Pb、Cd、Cu 和 Zn 等被优先吸附和固定在比表面积较高的细颗粒中, 重金属呈现出向细颗粒土壤富集的明显特征。

本试验中, 3 种污染农田土壤是碳酸盐含量较高的石灰性土壤, Cd、Pb 的化学形态以碳酸盐结合态为主, 会被醋酸等弱酸溶解而释放。将不同粒径土壤 Cd、Pb 有效态量与其各自对应总量相比可知, Cd 有效态量占其总量的比例为 8.13%~16.76%, Pb 有效态量占其总量的比例为 6.48%~17.97%, 且 Cd、Pb 有效态量占其总量的比例基本随土壤粒径的减小而降低。王芳等^[4]在研究中发现, 黄土对 Cd 等重金属离子的吸附量随着土壤粒径的减小而增加, 但重金属离子的解吸量则随着粒径的减小而减小。这说明土壤颗粒能保存部分的外源重金属, 土壤对重金属离子有固持能力, 且这种固持能力随着土壤粒径的减小和比表面的增加而增强^[4]。本研究结果也进一步证明了这一观点。

3.3 污染农田土壤 Cd、Pb 的释放动力学特征

物质在土壤颗粒界面的吸附-释放过程是自然界重要的物理化学过程之一^[24], 当重金属离子被土壤吸附时, 重金属的吸附量会随着土壤颗粒粒径的

减小而增加^[7, 16], 但土壤中重金属离子的释放过程则是复杂的非均相扩散过程, 常受控于土壤胶体物质、氧化物、颗粒粒径、有机质含量、陪伴阴离子含量和重金属污染物的来源等诸多因素^[7, 24]。本研究中, 除了粒径为 $\geq 0.15 \sim < 0.30$ mm 土壤外, TG 土壤中 Cd、Pb 的释放量随着土壤粒径的减小而减小; 而 LN 土壤中 Cd 的释放量则随着土壤粒径的减小而增加。这是由于污染土壤的母质不同, 故重金属污染物的释放过程也不尽相同^[3, 21-24]。本研究调查发现, 3 种实际污染农田土壤中, FX 和 TG 土壤的重金属污染物主要来自锌铅精炼过程的烟尘; 而 LN 污染土壤的金属污染物主要来自于铅锌矿精选过程所排放的废弃矿渣。王丽平等^[25]在研究不同来源重金属污染土壤的重金属释放特征时指出, 在内源重金属污染土壤(含重金属的原生成土母质矿物)中, 重金属的释放量均随土壤颗粒的变小而增加, 是由于土壤经过磨细后与原生矿物结合的重金属(特别是粗粒径颗粒中的重金属)暴露于表面, 增加了与提取剂接触的机会所致; 而外源重金属污染土壤(不含原生的成土母质重金属矿物)中, 重金属的释放量随着土壤颗粒的变小而减少, 并认为是由于外源重金属污染土壤中含有较多的胶体物质, 颗粒变细会促进胶体物质对重金属的吸持, 从而减少了粒径过小的土壤条件下重金属的释放量。这与本研究中 TG 土壤 Cd、Pb 的释放规律相一致, 也和 LN 土壤中 Cd 的释放规律相一致。

本研究表明, 污染农田土壤中 Cd、Pb 的释放量随着时间的延长而增大, 并逐渐趋于平衡, 其释放过程可分为快速释放阶段、慢速释放阶段和动态平衡阶段, 这与前人的研究结果^[26-27]相似。释放动力学曲线的快速反应阶段对应于静电吸附态重金属的释放, 而慢速反应阶段主要对应于专性吸附态重金属的释放。但许超等^[27]发现, 双常数方程为描述污染土壤中 Cd、Pb 释放动力学特征的最佳模型; 而本研究则发现, 土壤中 Cd、Pb 的释放特征更符合准二级动力学模型。究其原因, 可能是由于许超等^[27]在其研究中未考察准二级动力学模型的应用效果, 仅探讨了双常数模型、Elovich 模型和准一级动力学模型效果。另外, 本研究对污染农田土壤中 Cd、Pb 释放特征的动力学模拟结果与刘霞等^[28]、Ma 等^[29]及 Bao 等^[30]研究的污染塿土、水稻土和黄褐土中重金属的释放特征的研究结果一致, 说明实际污染土壤中重金属的释放机制是非均相扩散控制的过程。

4 结 论

1)3 种矿区农田土壤 Cd 均严重超标,TG 和 LN 土壤 Pb 也达到超标水平,FX 土壤 Pb 未超标。

2)Cd、Pb 在 3 种土壤中均以碳酸盐结合态和硫化物态为主,水溶态所占比例较小,FX 土壤中未检测到水溶态 Cd,FX 和 LN 土壤中均未检测到水溶态 Pb。

3)3 种污染农田土壤中,不同粒径土壤中 Cd、Pb 总量总体上随着土壤粒径的减小而升高,而 Cd、Pb 有效态量占土壤 Cd、Pb 总量的比例基本随土壤粒径的减小而降低。

4)污染农田土壤中,水溶性 Cd、Pb 的释放与土壤粒径以及重金属污染物的来源密切相关,其释放规律符合准二级动力学过程,说明土壤中重金属离子的释放过程是复杂的非均相扩散过程。

[参考文献]

[1] Vries W,Lofts S,Tipping E D,et al. Impact of soil properties on critical concentrations of cadmium, lead, copper, zinc, and mercury in soil and soil solution in view of ecotoxicological effects [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology,2007,191:47-89.

[2] Stoliker D L,Liu C,Kent D B,et al. Characterizing particle-scale equilibrium adsorption and kinetics of uranium(VI) desorption from U-contaminated sediments [J]. Water Resources Research,2013,49(2):1163-1177.

[3] Maskall J,Whitehead K,Thornton I. Heavy metal migration in soils and rocks at historical smelting sites [J]. Environmental Geochemistry and Health,1995,17(3):127-138.

[4] 王 芳,李恋卿,潘根兴. 黄泥土不同粒径微团聚体对 Cd²⁺ 的吸附与解吸研究 [J]. 环境科学,2006,27(3):590-593.

Wang F,Li L Q,Pan G X. Sorption and desorption of Cd²⁺ by size fractions of micro-aggregates from a paddy soil [J]. Environmental Science,2006,27(3):590-593. (in Chinese)

[5] 董长勋,熊建军,李 园. 土壤微团聚体基本性质及其对重金属吸附的研究进展 [J]. 土壤通报,2009,40(4):972-976.

Dong C X,Xiong J J,Li Y. Study progress of basic properties and heavy metal adsorption in micro-aggregates of soils [J]. Chinese Journal of Soil Science,2009,40(4): 972-976. (in Chinese)

[6] Ding Z H,Hu X,Wu X,et al. Metal contents and fractionation in contaminated soil after column leaching using [S,S]-EDDS [J]. Chemical Speciation and Bioavailability,2010,22(4):247-255.

[7] 李朝丽,周立祥. 我国几种典型土壤不同粒级组分对镉吸附行为影响的研究 [J]. 农业环境科学学报,2007,26(2):516-520.

Li C L,Zhou L X. Adsorption of Cd(II) by particle-sized fractions of four typical soils in China [J]. Journal of Agro-Envi-

ronment Science,2007,26(2):516-520. (in Chinese)

[8] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 3 版. 北京:中国农业出版社,2000.

Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis [M]. 3rd ed. Beijing:China Agriculture Press,2000. (in Chinese)

[9] Liu C X,Zachara J M,Qafoku N P,et al. Scale-dependent desorption of uranium from contaminated subsurface sediments [J]. Water Resources Research,2008,44(8): W08413, DOI: 10.1029/2007WR006478.

[10] Amir S H,Mohamed M. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge [J]. Chemosphere,2005,59(6):801-810.

[11] USEPA. Wastes-hazardous waste-test methods [EB/OL]. [2014-01-09] <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>.

[12] Torri S I,Lavado R S. Dynamics of Cd,Cu and Pb added to soil through different kinds of sewage sludge [J]. Waste Management,2008,28:821-832.

[13] 孙西宁,张增强,张永涛,等. 污泥堆肥过程中重金属的形态变化研究:Sposito 浸提法 [J]. 农业环境科学学报,2007,26(6):2339-2344.

Sun X N,Zhang Z Q,Zhang Y T,et al. Changes of heavy metal forms in sludge during the composting process; Sposito method [J]. Journal of Agro-Environment Science,2007,26(6):2339-2344. (in Chinese)

[14] Calvet R,Bourgeois S,Msaky J J. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry,1990,39(1):31-45.

[15] 周建民,党 志,蔡美芳,等. 大宝山矿区污染水体中重金属的形态分布及迁移转化 [J]. 环境科学研究,2005,18(3):5-10.

Zhou J M,Dang Z,Cai M F,et al. Speciation distribution and transfer of heavy metals in contaminated stream waters around Dabaoshan mine [J]. Research of Environmental Sciences,2005,18(3):5-10. (in Chinese)

[16] Guo G L,Zhang Y,Zhang C,et al. Partition and characterization of cadmium on different particle-size aggregates in Chinese Phaeozem [J]. Geoderma,2013,200/201:108-113.

[17] Luo X S,Zhou D M,Liu X H,et al. Solid/solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing City, China [J]. Journal of Hazardous Materials,2006,A131:19-27.

[18] De Vries W,Lofts S,Tipping E,et al. Impact of soil properties on critical concentrations of cadmium, lead, copper, zinc, and mercury in soil and soil solution in view of ecotoxicological effects [J]. Review of Environmental Contamination and Toxicology,2007,191:47-89.

[19] Bradl H. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2004,277:1-18.

[20] 李忠义,张超兰,邓超冰,等. 铅锌矿区农田土壤重金属有效态空间分布及其影响因子分析 [J]. 生态环境学报,2009,18

(5);1772-1776.

Li Z Y,Zhang C L,Deng C B,et al. Analysis on spatial distribution of soil available heavy metals and its influential factors in a lead-zinc mining area of Guangxi,China [J]. Ecology and Environmental Sciences,2009,18(5):1772-1776. (in Chinese)

[21] Zeng F R,Ali Shafaqat,Zhang H T,et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants [J]. Environmental Pollution,2011,159(1):84-91.

[22] 武汉大学. 分析化学 [M]. 5 版. 北京:高等教育出版社,2000. Wuhan University. Analytical chemistry [M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press,2000. (in Chinese)

[23] Acosta J A,Jansen B,Kalbitz K,et al. Salinity increases mobility of heavy metals in soils [J]. Chemosphere,2011,85(8): 1318-1324.

[24] Tipping E,Rieuwerts J,Pan G,et al. The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales [J]. Environmental Pollution,2003,125: 213-225.

[25] 王丽平,章明奎. 不同来源重金属污染土壤中重金属的释放行为 [J]. 环境科学研究,2007,20(4):134-138.

Wang L P,Zhang M K. Release behaviors of heavy metals from polluted soils with heavy metals of different sources [J]. Research of Environmental Sciences,2007,20(4): 134-138. (in Chinese)

[26] Shi Z,Di Toro D M,Allen H E,et al. A general model for kinetics of heavy metal adsorption and desorption on soils [J]. Environmental Science & Technology,2013,47(8):3761-3767.

[27] 许超,夏北成,林颖. EDTA 对 中 低 污 染 土 壤 中 重 金 属 的 解吸动力学 [J]. 农业环境科学学报,2009,28(8):1585-1589.

Xu C,Xia B C,Lin Y. Desorption kinetics of heavy metals in medium and slight pollution loaded soils with EDTA [J]. Journal of Agro-Environment Science,2009,28(8):1585-1589. (in Chinese)

[28] 刘霞,邓红侠,张萌,等. 不同解吸剂对污染壤土铜铅的解吸动力学研究 [J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2011,39(12):159-165.

Liu X,Deng H X,Zhang M,et al. Kinetics of copper and lead desorption from Lou soil as affected by different desorption agents [J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition,2011,39(12):159-165. (in Chinese)

[29] Ma L,Xu R,Jiang J. Adsorption and desorption of Cu(Ⅱ) and Pb(Ⅱ) in paddy soils cultivated for various years in the subtropical China [J]. Journal of Environmental Sciences,2010,22(5):689-695.

[30] Bao Y,Wan Y,Zhou Q,et al. Competitive adsorption and desorption of oxytetracycline and cadmium with different input loadings on cinnamon soil [J]. Journal of Soils and Sediments,2013,13(2):364-374.

(上接第 191 页)

[20] Gupta G N,Deb D L. Effect of chelating agents on zinc diffusion in two soils [J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science,1984,147:533-539.

[21] 李祖荫,吕家珑. 旱地小麦磷肥施用方法的探讨 [J]. 干旱地区农业研究,1991(3):21-28.

Li Z Y,Lu J L. The method of P fertilizer application to dryland wheat [J]. Agricultural Research in the Arid Areas,1991(3):21-28. (in Chinese)

[22] 易建华,孙在军,贾志红. 烤烟根系构型及动态建成规律的研究 [J]. 作物学报,2005,31(7):915-920.

Yi J H,Sun Z J,Jia Z H. Configuration and dynamic formation of root system in flue-cured tobacco [J]. Acta Agronomica Sinica,2005,31(7):915-920. (in Chinese)

[23] 刘晓燕,何萍,金继运. 我国小麦最佳养分管理研究进展 [J]. 高效施肥,2010(1):2-16.

Liu X Y,He P,Jin J Y. The optional nutrient management progress of wheat in China [J]. Better Crops China,2010(1): 2-16. (in Chinese)

[24] Wang Z W,Shan X Q,Zhang S Z. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils [J]. Chemosphere,2002,46:1163-1171.

[25] Strobel B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution: A review [J]. Geoderma,2001,99:169-198.

[26] 胡学玉,李学垣,谢振翅. 不同青菜品种吸锌能力差异以及与根系分泌物的关系 [J]. 植物营养与肥料学报,2002,8(2): 234-238.

Hu X Y,Li X Y,Xie Z C. Differences of Zn uptake in various pakchoi cultivars and relationship between Zn uptake and root exudates [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science,2002,8(2):234-238. (in Chinese)

[27] Marschner P,Crowley D,Yang C H. Development of specific rhizosphere bacterial communities in relation to plant species, nutrition and soil type [J]. Plant and Soil,2004,261:199-208.

[28] 张开明,黄苏珍,原海燕,等. 铜污染的植物毒害、抗性机理及其植物修复 [J]. 江苏环境科技,2005,18(1):4-9.

Zhang K M,Huang S Z,Yuan H Y,et al. Progress in copper toxicity of plant, resistance mechanism and phytoremediation [J]. Jiangsu Environmental Science and Technology,2005,18(1):4-9. (in Chinese)

[29] 林蕾,陈世保. 土壤中锌的形态转化、影响因素及有效性研究进展 [J]. 农业环境科学学报,2012,31(2):221-229.

Lin L,Chen S B. Transformation and influence factors of speciation of zinc in soils and its effect on zinc bioavailability: A review [J]. Journal of Agro-Environment Science,2012,31(2):221-229. (in Chinese)