

铅锌矿区不同土地利用类型铅污染特征及其影响因素

杨聪莉¹, 王百群^{1,2,3}, 申国婷⁴, 王梦珂⁴

(1. 西北农林科技大学 水土保持研究所, 陕西 杨陵 712100; 2. 西北农林科技大学
黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西 杨陵 712100; 3. 中国科学院
水利部 水土保持研究所, 陕西 杨陵 712100; 4. 西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨陵 712100)

摘要: 矿区周围土壤的重金属含量和形态分配特征是了解矿区土壤污染状况的重要前提, 找到其影响因素是关键。研究以陕西凤县银洞梁铅锌矿区不同土地利用类型土壤为研究对象, 基于欧共体提出的 BCR 三步法, 研究了该矿区不同土地利用类型土壤中 Pb 的化学形态及影响因素。结果表明: 该矿区不同土地利用类型土壤总 Pb 的含量差异显著, 其中农地 (410.1 mg/kg) > 林地 (315.9 mg/kg) ≈ 草地 (313.6 mg/kg); 且不论何种土地利用类型, 土壤中的 Pb 形态均以铁锰氧化物结合态为主, 其次是酸交换态、残渣态、有机硫化物结合态; 矿区土壤中各形态 Pb 含量存在明显的空间分异, 草地与林地土壤中的总 Pb 含量差异不显著, 但草地土壤中的酸交换态 Pb 的含量和分配系数占比要显著大于林地; 土壤中 Pb 的含量和形态分配各受土壤理化性质的影响, 铅总量主要受砂粒和黏粒的影响, 酸交换态仅与总量和土壤含水量有关; 铁锰氧化结合态与总量和 pH 值相关; 有机硫化物结合态和残渣态与总量、有机质以及当地气候因素有关。总体而言, 不同耕作方式、管理制度及矿山开采引起的人类活动对 Pb 的污染特征产生了重要影响。其中农地土壤中的 Pb 具有更高的潜在生物有效性, 当处于还原条件下时, 这些土壤可能存在重金属 Pb 的潜在危害。

关键词: 铅锌矿区; 土地利用类型; BCR 法; 形态; 影响因素

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2018)05-0351-07

DOI: 10.13869/j.cnki.rswc.2018.05.051

Pb Pollution Characteristics and Their Affecting Factors in Different Land Use Types in Lead-Zinc Mining Zone

YANG Congli¹, WANG Baiqun^{1,2,3}, SHEN Guoting¹, WANG Mengke⁴

(1. Institute of Soil and Water Conservation, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 3. Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Resources, Yangling, Shaanxi 712100, China; 4. College of Natural Resources and Environment, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Soil pollution by heavy metals was characterized in the mine tailing and surrounding farmland, woodland and grassland in an old Pb-Zn mining zone of Baoji. Thirty-eight soil samples were taken and the total Pb concentrations of soil samples were determined by acid digestion, and the chemical fractionation of Pb was analyzed with the modified BCR sequential extraction method. In the present study, it was found that the characteristics of soil Pb accumulation in different land use types were significant different, the contents of soil Pb decreased in the order: farmland (410.1 mg/kg) > woodland (315.9 mg/kg) ≈ grassland (313.6 mg/kg). At the same time, the results of sequential extraction showed that the most of Pb in soils was associated with Fe-Mn oxides faction, followed by acid-exchangeable faction and organic-sulfide faction, and residual faction was rather low. Additionally, the spatial distribution characteristics of total Pb concentration and fractions were significant different in three land use types. The soil total Pb concentration of woodland was no significant difference from that of the grassland, while the average percentage of acid-exchangeable

收稿日期: 2018-04-10

修回日期: 2018-05-23

资助项目: 国家自然科学基金重点项目 (41330852); 国家自然科学基金 (40301024); 西北黄土高原区水土流失防治成效评估 (KFJ-SW-YW029-05)

第一作者: 杨聪莉 (1993—), 女, 河南洛阳人, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属修复。E-mail: yangcongli20@163.com

通信作者: 王百群 (1968—), 男, 陕西渭南人, 博士, 副研究员, 从事土壤养分循环研究。E-mail: bqwang@ms.iswc.ac.cn

fraction of the grassland was significantly higher than that of the woodland. Meanwhile, the total Pb concentration and speciation characteristics were influenced by soil physical and chemical properties as well as land use types. There were positive correlations between soil Pb accumulation, sand particles, and pH in farmland and woodland, which were related to the anthropogenic activities such as mining and transport of metal ores. There were negative correlations between the contents of total Pb and sand particles in the grassland. There were positive correlations among the total Pb, clay particles, and Fe-Mn oxides fraction. It was related to mine soils and superficial geochemical forms. In general, the anthropogenic activities such as mining, cultivation practices and management approaches had the important impact on the Pb pollution characteristics in soils of the mining area.

Keywords: Pb-Zn mine; land use types; BCR extraction procedures; speciation; affect factors

矿山在开采、运输和矿石的冶炼过程中产生大量的固液气体废弃物包括尾矿、尾渣、粉尘颗粒等。研究表明,这些废弃物中通常含有高于环境背景的 Pb,随着长期而缓慢的释放,影响其周围土壤和水体中的 Pb 浓度^[1-3]。与此同时,由于人为因素的干扰,矿区周围不同的土地利用方式也会对土壤重金属积累产生明显的影响。胡清菁等^[4]就对广西某铅锌矿区不同土地利用类型土壤重金属污染进行了研究,结果表明三种土地利用类型下(玉米地、柑橘地、水稻田)土壤中的重金属分布有明显的空间分异性,此外 Fernández 等^[5]在进行铅锌矿区重金属研究时发现,3 种不同植被下的土壤重金属含量及各形态存在差异。土壤中重金属的总量分析是确定矿区土壤重金属污染水平及其环境容量的重要手段,但不同形态重金属的生物有效性或环境毒性迥异^[6],为了更好地了解矿区不同土地利用类型下土壤中 Pb 的环境行为和污染特征,同时鉴于不同分步提取方法可能使得形态分析结果存在的差异性,采用欧共体标准物质局提出的 BCR 三步连续提取法用来研究土壤中 Pb 的形态分布十分必要^[7-9]。有不少研究已经证实,可以被生物利用的酸交换态、铁锰氧化结合态和有机硫化物结合态在土壤中的吸附和解吸与土壤的物理化学性质有关,如土壤机械组成、pH 值、CEC、有机碳和 EC 等^[10-11]。重金属进入土壤后,在土壤理化性质的影响下,通过溶解、沉淀、氧化还原、拮抗、络合、吸附等形成不同化学形态,并表现出不同活性^[12]。银洞梁铅锌矿区不同土地利用类型土壤中重金属含量及形态与理化性质的关系如何还亟待研究。

陕西秦岭山区铅锌矿产资源丰富,现已探明矿床 33 个,其中特大型矿床 1 个,大、中、小型矿床分别为 7,13,12 个。仅以凤县为例,经地质部门勘探,现有铅、锌、金、银、铜、锑、镉、磷、铁等矿藏 20 余种。近年来,境内矿山企业发展迅速,凤县已成为陕西省五大矿产资源生产基地之一,矿业经济对全县地方财政收

入的贡献率高达 75% 以上^[13]。由于区内矿山企业规模小、分布广,人们片面追求经济收益现象普遍,环境保护意识差,环境治理措施滞后,导致环境污染事件时有发生,Pb 等重金属大量进入陆地表层生态系统,影响区域环境质量、粮食安全并威胁着矿区居民的生命健康^[14]。李立军等^[15]对宝鸡铅锌矿区的土壤重金属进行了分析研究但未根据矿区周围土地的利用情况进行有效分析,且重金属形态与土地利用类型、土壤理化性质的关系还尚未有研究说明,基于以上问题本实验以凤县铅锌矿区周围不同土地利用类型的土壤为研究对象,采用 BCR 法对重金属 Pb 进行形态分析,采用逐步回归方法对 Pb 形态与环境因子进行分析,探讨矿区不同土地利用类型下土壤 Pb 形态分布、污染特征及其影响因素,以期为开展矿区重金属污染特征与环境因子的相关性研究、矿区土地资源的合理利用与可持续发展提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

陕西省凤县银洞梁铅锌矿区位于陕西省凤县县城 SEE117° 方向 9 km 处,矿区中心点坐标东经 106°36'15", 北纬 33°52'35"。银洞梁矿区东西长 2 000 m,南北宽 820 m,总面积 1.64 km²。由于铅锌矿产资源丰富,工业价值较大,自 1979 年矿区开发以来,乡镇和个体采矿业飞速发展。铅锌矿床主要分布在银洞梁沟北侧山坡与山峰之下。

1.2 样品采集

本次采样根据矿区的地形特点、土地利用特点、植被覆盖特点以及铅锌冶炼厂的位置,从谭家河下游开始沿河道往上采用蛇形采样法采集土壤样品,共采集土壤样品 47 份,采样深度为 0—20 cm,相邻样点间距离约为 300 m。土壤样品用聚乙烯塑料袋封装保存,标明编号及相应记录。带回实验室后去除杂草和砾石然后在通风处自然风干,再用瓷研钵研磨过

60 目和 100 目尼龙筛,用自封袋封存处于干燥储备柜里备用。

1.3 样品分析

运用欧共体标准物质局提出的 BCR 三步连续提取法,将矿区土壤 Pb 区分为:酸交换态、铁锰氧化物结合态、有机硫化物结合态和残渣态 4 种形态。土壤总 Pb 采用 $\text{HNO}_3 : \text{HClO}_4 (v : v) = 4 : 1$ 消解, VARIAN-GTA120AA240FS 型火焰原子吸收分光光度计测定,各形态 Pb 的测定同采用火焰原子吸收分光光度计法。

土壤基本理化性质的测定:土壤的机械组成采用虹吸法测定,土壤 pH 值采用电位法测定(土液比为 1:2);土壤有机质采用容量法—外加热法测定;全氮采用半微量凯氏定氮法测定;全磷采用高氯酸—硫酸—钼锑抗比色法测定;土壤含水量采用烘干法在 105~110℃ 测定;容重采用环刀法测定;土壤电导率 EC 采用电导率仪测定(土液比为 1:2)^[16]。

1.4 数据处理与分析

描述性统计分析、方差性分析、相关性分析采用 SPSS 19.0 完成,相关性分析采用皮尔森法,方差分析采用 LSD 多重比较。

2 结果与分析

2.1 铅锌矿区土壤的理化性质

银铜梁铅锌矿区 3 种土地利用类型的土壤中 pH、有机质、黏粒、粉粒、砂粒、全氮、全磷、C/N、土壤含水量、容重、电导率 11 个因子的描述性统计特征见表 1。结果表明:3 种土地利用类型的土壤均属于中性偏碱性类型,且三者 pH 差异不显著;利用卡钦斯基制将其进行土壤质地分级,银铜梁铅锌矿区周围农地与林地的土壤质地属于壤土,草地的土壤质地属于细砂土;从土壤的物理性状来看,农地与林地的土壤孔隙度要显著高于草地,约为草地的 1.1 倍;土壤的含水量草地最大,其次为林地、农地。草地的含水量分别是农地、林地的 1.6, 1.4 倍;草地土壤的电导率要显著高于农地和林地,分别是农地和林地的 1.3, 1.4 倍;从土壤的养分含量来看,林地土壤的有机碳含量最高,农地次之,草地最低;林地与农地的全氮含量要高于草地,但差异不显著;农地土壤中的全磷含量要显著高于林地与草地;林地土壤的 C/N 要显著高于农地和草地。

表 1 铅锌矿区不同土地利用类型土壤理化性质

指标	农地		林地		草地	
	平均值	变异系数/%	平均值	变异系数/%	平均值	变异系数/%
pH	8.0±0.1a	1.3	7.9±0.05a	0.7	7.9±0.03a	0.4
黏粒/%	24.1±1.4a	5.5	23.5±3.5a	14.9	14.1±6.1b	42.6
粉粒/%	65.4±1.1a	1.6	64.6±1.7a	2.7	57.6±10.1b	17.6
砂粒/%	10.0±1.8b	18.2	11.9±4.8b	40.7	28.2±15.0a	53.3
有机碳/(g·kg ⁻¹)	11.2±1.5a	13.5	11.8±1.9a	16.8	10.8±2.6a	24.5
全氮/(g·kg ⁻¹)	1.2±0.1a	10.5	1.2±0.1a	15.2	1.1±0.4a	38.4
全磷/(g·kg ⁻¹)	7.6±0.7a	10.1	6.0±1.2b	21.0	6.1±1.0b	16.5
C/N	9.3±0.9b	10.6	16.1±2.4a	14.9	10.4±1.5b	15.0
含水量/%	16.6±2.0c	12.2	19.5±2.9b	15.1	27.2±7.0a	25.9
容重/(g·cm ⁻³)	1.2±0.09b	7.9	1.2±0.1b	10.8	1.3±0.1a	7.7
孔隙度/%	55.0±3.5a	6.5	55.1±4.8a	8.7	49.5±3.8b	7.9
电导率/(μS·cm ⁻¹)	182.3±48.3b	26.5	174.1±11.6b	6.7	242.8±73.0a	30.1

注:(1)铅锌矿区周围农地、林地、草地土壤的供试样本数分别为 21, 9, 8;(2)显著水平为 0.05,同一行间相同字母表示相互无显著差异;不同字母表示两者间有显著差异。

2.2 铅锌矿区土壤中总铅及各形态铅总量

铅锌矿区不同土地利用类型下土壤中 Pb 的含量特征见表 2。由表 2 可知,农地、林地、草地土壤 Pb 含量范围分别是 305.4~514.8 mg/kg, 250.1~381.7 mg/kg, 261.3~365.9 mg/kg, 平均值分别是 410.1 mg/kg, 315.9 mg/kg, 313.6 mg/kg。农地、林地、草地土壤中 Pb 的平均含量均高于世界、中国、陕西省土壤元素背景值,分别是世界土壤元素背景值的 11.7, 9.0, 8.9 倍,中国土壤元素背景值的 15.8, 12.1, 12.0 倍,陕西省土壤元素背景值的 19.2, 14.8, 14.7 倍。同时发现,农地土壤中总 Pb 含

量要显著高于林地和草地,且是林地、草地土壤总 Pb 含量的 1.3 倍左右。从变异系数来看,农地土壤中总 Pb 含量的变异系数较高于其他两种土地利用类型。

从表 2 可知,无论是农地、林地还是草地,土壤中 Pb 均以铁锰氧化物结合态为主,残渣态和酸交换态次之,有机硫化物结合态最少。但不同土地利用类型各形态 Pb 的分配系数有较大的差异,尤其是酸交换态与铁锰氧化物结合态。草地土壤中 Pb 的酸交换态占总量的 17.4%,显著高于林地(7.2%)、农地(5.9%),分别是林地、草地土壤的 2.4, 3.0 倍;矿区

农地土壤中 Pb 的铁锰氧化物结合态含量最高, 占总量的 69.7%, 而林地(67.8%)、草地(57.1%)次之; 3

种土地利用类型土壤中 Pb 的有机硫化物结合态和残渣态的占比偏低, 且差异不显著。

表 2 铅锌矿区不同土地利用类型土壤中总量 Pb 及各形态 Pb 含量

形态	参数	农地	林地	草地
酸交换态	含量/(g · kg ⁻¹)	24.6 ± 21.5b	23.0 ± 11.1b	52.8 ± 12.3a
	分配系数/%	5.9 ± 4.5b	7.2 ± 2.7b	17.4 ± 5.2a
	变异系数/%	87.6	48.5	23.4
铁锰氧化物结合态	含量(g · kg ⁻¹)	283.6 ± 75.5a	213.5 ± 60.8a	182.8 ± 56.3b
	分配系数/%	69.7 ± 12.3a	67.8 ± 13.5ab	57.2 ± 10.0b
	变异系数/%	26.6	28.5	30.8
有机硫化物结合态	含量/(g · kg ⁻¹)	17.5 ± 8.3a	9.2 ± 5.5b	11.3 ± 7.6b
	分配系数/%	4.5 ± 2.2a	3.2 ± 2.2a	3.9 ± 3.1a
	变异系数/%	47.7	59.5	67.6
残渣态	含量/(g · kg ⁻¹)	84.2 ± 62.0a	70.1 ± 46.0a	66.7 ± 29.2a
	分配系数/%	19.8 ± 12.2a	21.9 ± 12.9a	21.5 ± 9.8a
	变异系数/%	73.7	65.6	43.8
总量	含量/(g · kg ⁻¹)	410.1 ± 104.7a	315.9 ± 65.8b	313.6 ± 52.3b
	变异系数/%	25.5	20.8	16.7

注: (1) 铅锌矿区周围农地、林地、草地土壤的供试样本数分别为 21、9、8; (2) 显著水平为 0.05, 同一行间相同字母表示相互无显著差异; 不同字母表示两者间有显著差异。

2.3 铅锌矿区土壤中总铅及各形态铅与土壤理化性质的相关关系

银洞梁铅锌矿区不同土地利用类型土壤中各形态 Pb 含量与土壤理化性质的相关系数见表 3。由表 3 可见: 农地中, 土壤总 Pb 含量与土壤 pH 值、有机质、全磷含量呈显著正相关, 与电导率呈显著负相关, 并随土壤黏粒的增加而轻微降低, 随砂粒的含量而轻微增加; 各形态铅含量与土壤中总 Pb 呈正相关, 其中酸交换态的含量与总 Pb 含量呈显著正相关, 残渣态、有机硫化物结合态的含量同总 Pb 含量间表现为极显著正相关; 土壤酸碱度影响各形态 Pb 的含量, 在供试土壤的 pH 范围内, 各形态 Pb 的含量随土壤 pH 的升高而增加, 且酸交换态 Pb 与残渣态 Pb 含量随 pH 的变化显著; 除酸交换态 Pb 与黏粒的含量呈正相关外, 其余各形态 Pb 的含量均随黏粒含量的增加而减少, 随砂粒含量的增加而增加, 残渣态 Pb 与土壤中砂粒的含量呈负相关; 各形态 Pb 含量同土壤中有机碳含量呈正相关, 同电导率呈负相关, 其中铁锰氧化物结合态 Pb 与残渣态 Pb 随电导率的增加显著降低。

林地土壤中, 土壤总 Pb 含量与土壤含水量呈显著负相关, 与土壤容重呈显著正相关, 并随土壤 pH 的增加而轻微增加, 随土壤中黏粒含量的增加而降低; 除有机硫化物结合态 Pb 与总 Pb 含量呈负相关外, 土壤中的铁锰氧化结合态 Pb、酸交换态 Pb 与残渣态 Pb 都随总量 Pb 的增加而显著增加; 土壤酸碱度会影响土壤中各形态 Pb 的含量, 在林地土壤中, 各形态 Pb 的含量均随土壤 pH 值的升高而增加; 除

残渣态 Pb 外, 土壤中各形态 Pb 含量均与黏粒含量呈负相关; 在林地中除铁锰氧化物结合态外, 其他各种形态的 Pb 都与土壤饱和含水量呈显著的相关性, 酸交换态与残渣态与土壤饱和含水量呈负相关, 有机硫化物结合态与土壤饱和含水量呈显著正相关。

草地土壤中, 土壤中总 Pb 含量与黏粒含量呈极显著正相关, 与砂粒含量呈显著负相关, 并随土壤有机质、全氮、全磷的增加而增加, 随土壤 pH 值和 EC 值的增加而降低; 有机硫化物结合态 Pb 含量与土壤总 Pb 含量呈极显著正相关, 其余各形态 Pb 含量都随总 Pb 含量的减少而减少; 酸交换态 Pb 与有机硫化物结合态 Pb 同土壤有机质含量、全氮含量、全磷含量表现为正相关, 与 pH 值表现为负相关; 铁锰氧化物结合态 Pb 和残渣态 Pb 同土壤有机质含量、全氮含量、全磷含量表现为负相关, 与 pH 值表现为正相关; 酸交换态 Pb 和有机硫化物结合态 Pb 与土壤中砂粒含量呈正相关, 并随黏粒含量的增加而降低, 其余两种形态 Pb 随土壤砂粒含量的增加而降低, 随黏粒含量的增加而增加; 除有机硫化物结合态 Pb 与 EC 值表现为正相关外, 其他各形态 Pb 的含量都随电导率的增加而降低。

3 讨论

3.1 土壤中总铅含量与土壤理化性质的关系

银洞梁铅锌矿区土壤中总铅含量平均值分别为农地(410.1 mg/kg) > 林地(315.9 mg/kg) > 草地(313.6 mg/kg)。一方面是外源铅的加入, 铅锌矿在采矿、冶炼及利用过程中会产生大量的包括矿渣、烟

尘、污水在内的固液体废弃物,这些废弃物中所含有的 Pb 含量远高于土壤背景值,它们通过交通运输、大气沉降、农田灌溉等方式长期而缓慢地将重金属 Pb 释放,影响其周围土壤的 Pb 浓度^[17]。另一方面是土地利用类型的差异性,与林地、草地相比较,随着人类活动强度逐渐递增,农地利用方式表层土壤重金属总量相应提高,本研究结果与李清良等^[18]的研究结果一致;Li 等^[19]研究亦表明公园表层土壤重金属

总量随郊区到城镇的城镇化水平梯度递增;以上两个研究均表明不同土地利用类型土壤的人为干扰程度不同,导致土壤重金属含量的差异;与此同时, Das 等^[20]研究证实,土地利用类型对土壤中重金属水平有决定性作用,在其研究流域,土壤重金属总量呈现出矿区用地>农业用地>林地的趋势,这一结果更加证实本文的结果,表明不同土地类型不同,土壤中重金属的转化能力不同也会导致重金属含量的差异。

表 3 铅锌矿区土壤各化学形态 Pb 含量与土壤理化性质指标的相关系数

	Pb	pH	Clay	Silt	Sand	SOM	TN	TP	CN	SW	BD	EC
农地	F ₁	0.376*	0.577**	0.148	-0.047	-0.082	0.269	-0.061	-0.09	0.407*	-0.103	-0.178
	F ₂	0.767**	0.254	-0.214	0.097	0.102	0.276	0.291	0.727**	0.04	-0.356	0.129
	F ₃	0.235	0.046	-0.156	-0.002	0.117	0.426*	0.413*	0.148	0.097	-0.317	-0.034
	F ₄	0.600**	0.432*	-0.004	0.061	-0.032	0.134	0.017	0.152	0.142	-0.061	0.098
	Pb	1	0.562**	-0.129	0.098	0.038	0.366*	0.242	0.603**	0.201	-0.334	0.116
林地	F ₁	0.63	0.119	-0.023	-0.289	0.219	0.242	0.099	0.172	0.198	-0.874**	0.865**
	F ₂	0.715*	0.127	-0.732*	0.402	0.269	-0.512	-0.563	0.387	0.039	-0.217	0.237
	F ₃	-0.25	0.33	-0.275	-0.193	0.341	-0.068	0.218	0.559	-0.424	0.712*	-0.681
	F ₄	0.435	0.286	0.323	-0.132	-0.151	0.623	0.425	0.165	0.278	-0.709*	0.707
	Pb	1	0.35	-0.462	0.214	0.197	-0.008	-0.184	0.527	0.215	-0.736*	0.753*
草地	F ₁	-0.349	0.716*	-0.702*	-0.383	0.538	-0.384	-0.44	-0.38	0.347	0.257	-0.675*
	F ₂	0.935**	-0.209	0.715*	0.41	-0.562	0.718*	0.842**	0.074	-0.933**	-0.468	0.322
	F ₃	-0.384	0.634	-0.457	-0.76*	0.694*	-0.49	-0.299	-0.066	-0.036	0.371	-0.016
	F ₄	0.227	-0.82**	0.45	0.543	-0.546	0.369	0.231	0.405	0.14	-0.227	0.112
	Pb	1	-0.446	0.799**	0.563	-0.698*	0.828**	0.893**	0.221	-0.838**	-0.523	0.242

注:(1) 铅锌矿区周围农地、林地、草地土壤的供试样本数分别为 21,9,8;(2) F₁,F₂,F₃ 和 F₄ 分别为酸交换态、铁锰氧化物结合态、有机硫化物结合态和残渣态 Pb 含量;(3) ** 和 * 分别表示极显著相关($p<0.01$)和显著相关($p<0.05$)。

由表 3 可知:农地中,土壤总 Pb 含量与土壤 pH 值、有机质、全磷含量呈显著正相关,与电导率呈显著负相关;林地中,土壤总 Pb 含量与土壤容重呈显著正相关,与土壤含水量呈显著负相关;草地土壤中总 Pb 含量与黏粒含量呈极显著正相关,与砂粒含量呈显著负相关,以上结果表明银洞梁铅锌矿区不同土地利用类型土壤中总 Pb 含量受不同土壤理化性质控制。一般认为,土壤中 Pb 等微量元素的含量同土壤中黏粒的含量呈正相关,这是因为土壤中黏粒可以富集微量元素同时阻止它们的淋失^[21];同时 Wilcke 等^[22]研究指出,含量在正常范围以内,并与土壤黏粒含量呈显著正相关的重金属元素,主要来源于土壤母质其他元素则可能来源于人类活动。本研究农地、林地、草地土壤中 Pb 的平均含量均高于世界、中国、陕西省土壤元素背景值,分别是世界土壤元素背景值的 11.7,9.0,8.9 倍,中国土壤元素背景值的 15.8,12.1,12.0 倍,陕西省土壤元素背景值的 19.2,14.8,14.7 倍。由此可以推测出,草地、农地、林地中的 Pb 有可能是由于一系列的开矿、冶炼等人为活动,使得生态环境和

土壤性质变化而造成矿石中的这些重金属参与土壤、水文等循环逐渐富集累积于土壤粗颗粒中。

3.2 酸交换态铅与土壤理化性质的关系

酸交换态与土壤结合较弱,具有较大的可移动性和环境毒性。本文土壤中 Pb 的酸交换态占比为草地(17.4%)>林地(7.2%)>农地(5.9%)。原因与土壤酸交换态中的碳酸盐结合态的形成有关。研究区不同土地利用类型间土壤均属于中性偏碱性土壤。有研究表明在弱碱性条件下,土壤的重金属大部分以氢氧化物等形式被固定于土壤之中不易移动^[23-25]。但本研究的结果与胡宁静等^[25]不尽相同,土壤中的酸交换态 Pb 所占比例在 7%左右,相对李永华等的研究较高^[3],这可能与土壤酸交换态中的碳酸盐结合态的形成有关,钟晓兰等^[26]研究表明碱性条件有利于碳酸盐的形成,促使碳酸盐结合态的 Pb 在形态中占比增加。

其中草地中易被生物利用的酸交换态 Pb 的含量(52.8 mg/kg)要显著高于农地(24.6 mg/kg)、林地(23.0 mg/kg),土壤中 Pb 的酸交换态占比草地

(17.4%) > 林地(7.2%) > 农地(5.9%), 草地土壤酸交换态 Pb 的分配系数分别是农地、林地土壤的 2.4, 3.0 倍, 这一方面是由于草地土壤中的含水量要显著高于农地、草地, 使得草地土壤富含富里酸等物质, 从而 Pb 容易被活化^[27], 草地与林地土壤中总 Pb 含量虽差异不显著, 但草地土壤中酸交换态 Pb 的含量和形态占比要显著高于林地土壤, 也可能是因为林地中的杨树等根系深, 在表层土壤中的活化重金属能力不强。另外, 农地中酸交换态的含量与总 Pb 含量呈显著正相关, 这一结果与许嘉琳等^[28]的研究结果相一致。

3.3 铁锰氧化物结合态与土壤理化性质的关系

铁锰氧化物结合态主要为与易还原性铁、锰氧化物结合的部分, 在还原性条件下较易释放, 是具有潜在生物有效性的形态。矿区农地土壤中 Pb 的铁锰氧化物结合态含量最高, 平均占 69.7%, 林地(67.8%)、草地(57.1%)次之。原因与污染源矿物组成和 Pb 与铁锰氧化物结合有关。对于宝鸡矿区周边土壤重金属 Pb 的分配规律研究, 李立军等^[15]研究发现同样的规律, 土壤中 Pb 基本上以铁锰氧化物结合态为主, 残渣态次之, 酸交换态与有机硫化物结合态含量较低, 产生这一结果的原因一个方面可能与矿区矿石的组成以方铅矿、闪锌矿和角砾岩为主有关, 另一方面因为外源的 Pb 污染最初以不稳定的化学形态存在于土壤中, 随着外源 Pb 的不断累积形成沉积物以还原态的形式大量存在^[29]。

由表 3 可知, 铁锰氧化物结合态与总 Pb 含量呈显著正相关, 钟晓兰等^[26]有同样研究的结论, 由于土地利用类型和农业管理模式的不同, 重金属污染物总量和有效态的转化平衡影响因素复杂, 进而影响 Pb 的溶解、吸附、解吸和迁移等过程, 导致其生物毒害性和环境安全威胁性不同。农地、林地土壤中的铁锰氧化物结合态均与 pH 呈正相关, 而草地则呈负相关, 这表明土壤中的 pH 值对土壤铁锰氧化物含量具有一定的影响, 从而影响铁锰化合物对重金属的吸附, 土壤氧化铁锰胶体为两性胶体, 因此重金属铁锰结合态随 pH 值变化可能产生两种不同的结果^[4,26], 也说明草地与农地、林地间存在不同的铁锰氧化态形成机制。

3.4 有机硫化物结合态、残渣态与土壤理化性质的关系

有机硫化物结合态是具有潜在生物有效性的形态。3 种土地利用类型土壤中 Pb 的有机硫化物结合态的占比偏低, 且均差异不显著(表 2)。原因与有机活性基团和土壤 pH 值有关。一方面因为有机硫化物结合态是以 Pb^{2+} 为中心离子, 以有机活性基团为配为体的结合或者与硫离子结合的部分, 在强氧化条

件下可以释放, 另一方面有机质中的腐殖质中含有大量的官能团, 这些官能团在螯合物形成的过程中起到重要作用, 研究表明这部分被腐殖质螯合的重金属离子可牢牢地固定在土壤中, 可以减轻重金属对生态系统的危害^[30]。虽然在银洞梁矿区 3 种土地利用类型土壤中的有机硫化物结合态 Pb 差异不显著, 但农地、林地、草地土壤的有机硫化物结合态 Pb 都随土壤 pH 值的增加而增加, 这一结果与王昌全等^[31]研究结果一致, 这可能是因为土壤中的有机物随着 pH 值的增加而溶解度增加, 络合能力增强, 所以大量重金属被络合, 有机硫化物结合态 Pb 增加。

银洞梁铅锌矿区土壤中残渣态含量占比在 20% 左右。原因与土壤 pH 值有关。许绍娥等^[32]研究宝鸡矿区周围土壤结果表明残渣态 Pb 的分配系数为 60% 左右, 是矿区 Pb 的主要存在形态, 与本研究的结论不尽一致, 分析原因是因为该研究的区域土壤 pH 值要显著高于本研究区域, 有研究表明在弱碱性条件下, 土壤的重金属大部分以氢氧化物等形式被固定于土壤之中不易移动^[23-25], 银洞梁矿区属于典型山地气候特征的暖温带半湿润大陆性季风气候区土壤性状及气候条件, 为溶解、氧化等作用提供了有利条件, 促进了残渣态向其他活性态转化; 由表 3 可知, 残渣态 Pb 含量与总 Pb 呈正相关, 钟晓兰等^[26]也得出一致的结论, 因为残渣态主要表现为自然质地风化过程的结果, 因此在矿区只与总量 Pb 有关。

4 结论

(1) 银洞梁铅锌矿区不同土地利用方式土壤的重金属 Pb 的污染程度不同, 农地(410.1 mg/kg) > 林地(315.9 mg/kg) \approx 草地(313.6 mg/kg); 均超过陕西省土壤元素背景值;

(2) 不同土地利用类型土壤中各形态 Pb 占比总体表现为: 铁锰氧化结合态 > 有机硫化物结合态 > 酸交换态 > 残渣态, 草地土壤中的总 Pb 含量与林地中差异不显著, 但草地土壤中酸交换态 Pb 的含量及形态占比均显著高于林地;

(3) 铅总量主要受砂粒和黏粒的影响, 酸交换态仅与总量、土壤含水量有关; 铁锰氧化结合态与总量、pH 值相关; 有机硫化物结合态、残渣态与总量、有机质以及当地气候因素有关。总体而言, 不同耕作方式、管理制度及矿山开采引起的人类活动对 Pb 的污染特征产生了重要影响。其中农地土壤中的 Pb 具有更高的潜在生物有效性, 当处于还原条件下时, 这些土壤可能存在重金属 Pb 的潜在危害。

参考文献:

- [1] 滕应,黄昌勇,龙健,等. 铅锌银尾矿污染区土壤酶活性研究[J]. 中国环境科学,2002,22(6):551-555.
- [2] Duan C J, Fang L C, Yang C L, et al. Reveal the response of enzyme activities to heavy metals through in situ zymography [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018,156:106-115.
- [3] 李永华. 凤凰铅锌矿区土壤铅的化学形态及污染特征[J]. 农业环境科学学报,2012,31(7):1337-1342.
- [4] 胡清菁,张超兰,靳振江,等. 铅锌尾砂重金属污染物对不同土地利用类型土壤性质影响的典范对应分析[J]. 岩矿测试,2014,33(5):714-744.
- [5] Fernández-Ondoño E, Bacchetta G, Lallena A M, et al. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016,172:133-141.
- [6] Ure A M, Quevauviller P, Griepink B. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities [J]. *International Journal Environment Analysis Chemical*, 1993,51:135-151.
- [7] 曹会聪,王金达,张学林. BCR法在污染农田黑土重金属形态分布研究中的应用[J]. 水土保持学报,2006,20(6):163-166.
- [8] Oliver I W, Graham M C, Mackenzie A B, et al. Distribution and partitioning of depleted uranium in soils at weapon test ranges-investigations combining the BCR extraction scheme and isotopic analysis [J]. *Chemosphere*, 2008,72:932-939.
- [9] Liang Y, Cao X, Zhao L, et al. Biochar- and phosphate-induced immobilization of heavy metals in contaminated soil and water: implication on simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater [J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2014, 21(6):4665-4674.
- [10] Degryse F, Smolders E, Parker D R. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications: a review [J]. *Europe Journal of Soil Science*, 2009,60:590-612.
- [11] Abreu M M, Santos E S, Ferreira M, et al. *Cistus salvifolius* a promising species for mine wastes remediation[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 113:86-93.
- [12] 魏树和,周启星. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化措施探讨[J]. 生态学报,2004,23(1):65-72.
- [13] 侯恩科,薛喜成. 陕西省凤县矿山地质环境调查与保护规划报告[R]. 西安,2005.
- [14] 薛喜成. 秦岭典型矿山泥石流发育规律及环境效应研究[D]. 西安:西安科技大学,2008.
- [15] 李立军,卢新卫,荆淇,等. 宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染研究[J]. 农业环境科学学报,2012,31(2):325-330.
- [16] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:农业出版社,1990.
- [17] Tembo B D, Sichilongo K, Cernak J. Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia [J]. *Chemosphere*, 2006,63(3):497-501.
- [18] 李清良,吴倩,高进波,等. 基于小流域尺度的土壤重金属分布于土地利用相关性研究:以厦门市坂头水库流域为例[J]. 生态学报,2015,35(16):5486-5494.
- [19] Li H B, Yu S, Li G L, et al. Urbanization increased metal levels in lake surface sediment and catchment topsoil of waterscape parks [J]. *Science of the Total Environment*, 2012,432:202-209.
- [20] Das B, Nordin R, Mazumder A. Watershed land use as a determinant of metal concentration in freshwater systems [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009,31(6):595-607.
- [21] 余涛,杨忠芳,钟坚. 土壤重金属元素 Pb、Cd 地球化学行为影响因素研究[J]. 地学前言,2008,15(5):67-73.
- [22] Willeke W, Müller S, Kanchanakool N, et al. Urban soil contamination in Bangkok: heavy metal and aluminium partitioning in topsoils [J]. *Geoderma*, 1998, 86(3/4):211-228.
- [23] 骆永明. 土壤环境与生态安全[M]. 北京:科学出版社,2009.
- [24] Micó C, Recatalá L, Peris M, et al. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis [J]. *Chemosphere*, 2006,65(5):863-72.
- [25] 胡宁静,骆永明,黄朋,等. 碱性土壤对 Pb 的吸附特性:内圈吸附和形成沉淀的 XAFS 证据[J]. 光谱学与光谱分析,2011,31(2):560-564.
- [26] 钟晓兰,周生路,黄明丽,等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报,2009,18(40):1266-1273.
- [27] 熊田宫一,李庆容,孙铁光,等. 土壤有机质的化学[M]. 北京:科学出版社,1984.
- [28] 许嘉琳,杨居容. 陆地生态系统中国的重金属[M]. 北京:中国环境科学出版社,1995.
- [29] 齐文,侯满堂. 陕西铅锌矿类型及找矿方向[J]. 陕西地质,2005,23(2):1-20.
- [30] Benarie J. Complexation Reactions in Aquatic Systems [J]. *Science of Total Environment*, 1988, 77(2/3):298-299.
- [31] 王昌全. 成都平原城市化土壤重(类)金属演变及其环境效应研究[D]. 重庆:西南林业大学,2005.
- [32] 许绍娥,郝军亮,孟昭福,等. 宝鸡某冶炼厂周边土壤铅镉总量及形态空间分布特征[J]. 干旱地区农业研究,2014,32(4):202-208.