.doc in alpha 豆丁

特别说明

此资料来自豆丁网(http://www.docin.com/)

您现在所看到的文档是使用下载器所生成的文档

此文档的原件位于

http://www.docin.com/p-177481609.html

感谢您的支持

抱米花

http://blog.sina.com.cn/lotusbaob

.doc in alpha 豆丁

矿物岩石地球化学通报
Bulletin of Mineralogy ,Petrology and Geochemistry
Vol. 22 No. 2 ,2003 Apr.

B 城近郊土壤柱状剖面中重金属元素分布特征研究

王亚平[1] ,裴　韬[2] ,成杭新[3] ,陈德兴[4]
1. 国家地质实验测试中心 ,北京 100037 ;2. 中国科学院 地理科学与资源研究所 ,北京 100101 ;
3. 中国地质科学院 地球物理地球化学勘查研究所 ,河北廊坊 065000 ;4. 中国地质大学 ,北京 100083

摘　要 :以 B 城地区土壤柱状剖面中主要重金属的含量水平、分布规律和赋存状态为基础 ,运用环境变化过程中的物质交换与循环理论 ,探索重金属污染物在土壤纵向剖面的传输途径、迁移特征及其聚集、释放机理 ,通过对土壤剖面中重金属形态的分析实验 ,研究了重金属各种形态在土壤剖面中的分布特征。对庑殿(WU) 土壤钻孔剖面的研究发现 ,在深度为 13.66～16.00 m 之间的土壤层 ,pH 剧烈变化 ,重金属元素含量明显增高 ,初步判断该层位是污染物的主要累积层位。

关　键　词 :土壤 ;重金属 ;赋存状态 ;分布特征
中图分类号 :X141　　文献标识码 :A　　文章编号 :1007-2802(2003) 02-0144-05

早在 1973 年 ,在对 B 城西郊环境质量评价研究中 ,就同时开展了表层土壤 7 种元素的背景值调查 ;1976 年在 B 城东南郊环境污染调查及其防治途径研究的同时 ,也曾对平原区土壤的耕作层中 7 种元素的背景值作过研究。1983～1985 年 ,由 B 城一研究协作组开展的平原农业土壤背景值研究被列入国家“六五”科技攻关项目“九省市经济自然区主要农业土壤及粮食作物中污染元素环境背景值研究”。同期 ,中国科学院土壤背景值协作组 (1978) 对比 B 城山地自然土壤剖面进行过 8 种元素背景值研究 ;中国科学院地球化学研究所负责的“京津渤区域环境演化、开发与保护途径”课题 ,其中对 B 城近郊农用土壤的污染状况作了调查研究。

20 多年过去了 ,B 城的经济有了巨大的发展 ,但其近郊土壤的重金属元素污染仍在发展 ,污灌使农田土壤的重金属增加 ,如个别区域 1997 年与 1978 年相比 ,20a 间 Cd 的含量急剧增加 ,且直接导致植物中 Cd 含量的升高。随着地下水水位的不断下降 ,土壤剖面中元素垂直分布状况也在改变 ;随着土地使用功能的转换 ,原土壤中的重金属元素也将会因其“生存”环境的改变而重新分布 ,进而影响新环境。这些问题都有待进一步调查研究 ,探索解决问题的方法及制定相关政策。

本次研究是在 B 城近郊土壤重金属元素的面分布调查的基础上开展的。B 城近郊地表土壤中重金属元素分布调查发现 ,城近郊土壤中存在 Hg、Cd、As、Pb 等重金属元素的局域性不均匀污染。为查明污染重金属元素在土壤中的累积层位、赋存状态、垂直迁移过程 ,进而探索其可能的转移对环境的潜在危害 ,选择农用土壤地表重金属 ,尤其是 Hg 污染较为严重的区域 ,结合第四纪地质特征 ,设计了两条贯穿包气带的土壤钻孔剖面。

1　土壤剖面的地质背景

两条土壤钻孔剖面分别是 B 城东南部近郊庑殿村(代号为 WU 剖面) 和西郊至四季青十王坟(代号为 ZX 剖面) 。两处在历史上均为大片农用土地 ,种植粮食作物和蔬菜 ,并都曾有过污灌、使用城市垃圾做肥料及施用农药的历史。现今两处均已改种果树(桃、葡萄和樱桃等) 和蔬菜 ,在果树间套种花生等

收稿日期 :2003-01-08 收到 ,03-25 改回
基金项目 :国家重点基础研究发展规划项目(G1999045707) 资助
第一作者简介 :王亚平(1956 —) ,男 ,研究员 ,博士 ,主要研究方向 :环境地球化学和分析测试 .

© 1995-2004 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

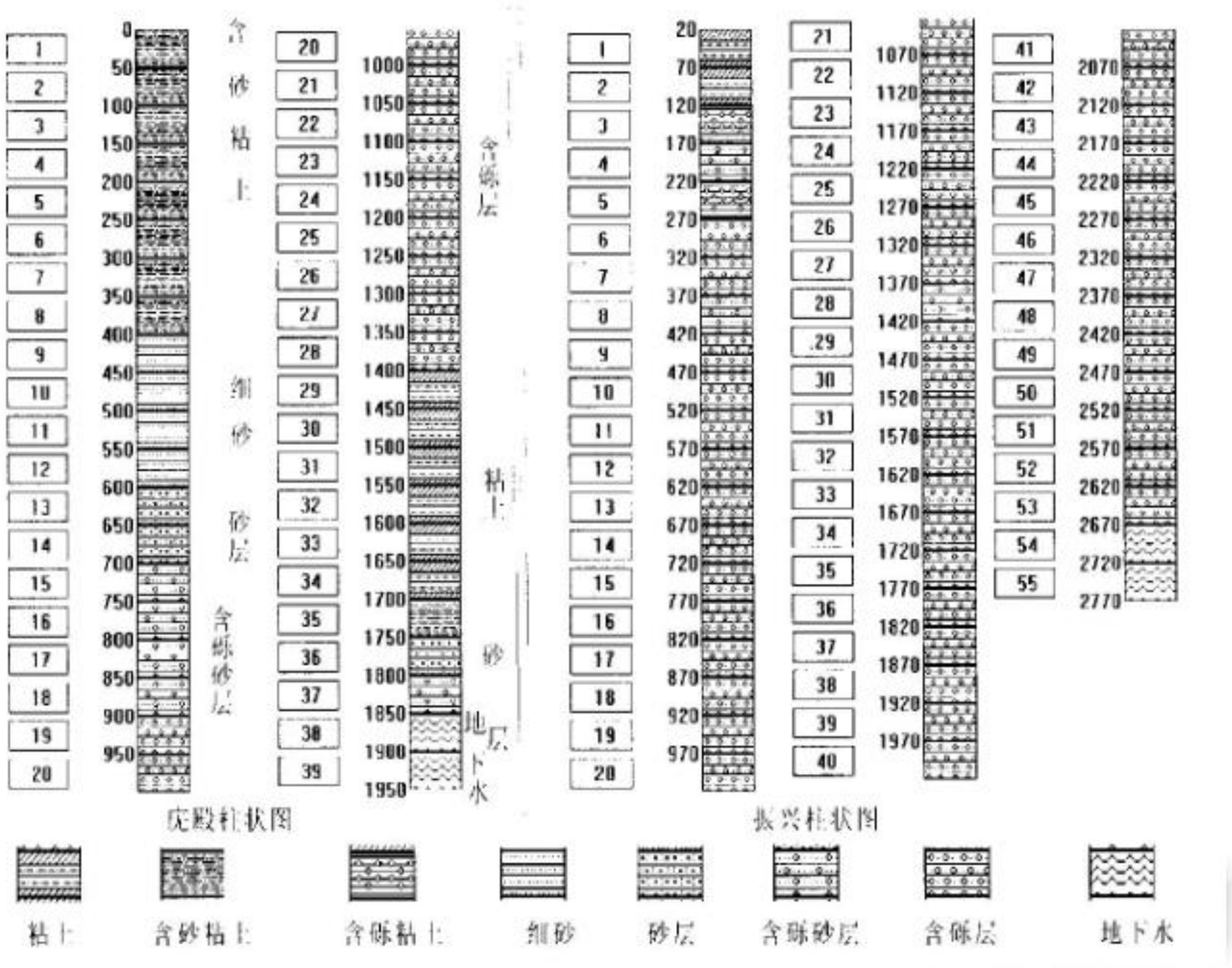


图 1 钻孔剖面柱状图

Fig. 1 Profile of well drilling

油料作物。图 1 是两条土壤剖面的地质岩性特征。

WU 钻孔剖面深为 18.50 m,地下水面为 17.50 cm深处,地下水 pH 为 7.77;ZX 钻孔剖面深为 26.50 m,地下水面位于 25.80 cm 深处,地下水 pH 为 7.33。

两条土壤剖面在物质构成上有一定的差异,在结构构造上有明显的差别,说明它们的沉积环境不同。ZX 剖面地表 250 cm 以下为巨厚砂砾层,反映一种动力学条件较强烈的环境中生成的河床沉积物;WU 剖面深部沉积物反映沉积相对较静的水动力学环境条件。这样的物质组织和结构构造各自控制着两地的重金属元素的空间分布规律。

2 土壤样品的采集、制备与分析

2.1 样品的采集

柱状土壤样品的采样长度间隔是依据钻孔附近的水文地质观测井的资料确定的,地下水位的主要控制因素(降水量与人工灌溉)垂向补给,侧向水平补给为次。ZX 剖面钻孔的地下水位基本上持续下降;WU 剖面 20 多年来地下水位也是呈下降趋势,在某些年份又有回升:1981～1986 年,地下水位持续下降(由埋深 8.03 m 降至 13.98 m),1986～2000 年间则有升有降,波动于 13.60～16.72 m 深度间。平均年降深 0.4 m 左右,考虑到地下水位对重金属元素迁移-沉淀的动力学因素,确定每 50 cm 长的钻孔若芯为一个土壤样品长度采样单元。样品经均匀化后,随机取 500 g,剔除砾石和植物根系。钻孔钻至地下水面以下 1 m 处终孔。同时取地下水水样作化学分析。

2.2 样品制备

土壤样品经阴干、无污染处理后进行理化分析。将土壤样品压碎,除去植物根、茎、叶等;室温下风干(防止阳光直射和尘土落入)。再碾碎后,过 2 mm 孔径筛,以除去砂砾和生物残体。反复按四分法缩分,留下缩分后的一半样品以备做有机成分和物理性质的测定。另一半样品磨细,过 160 目筛,混匀、装瓶,测定备用。

2.3 实验

同时测定重金属总量和重金属形态(水溶态、吸附态、碳酸盐态、有机态、铁锰氧化态和残渣态)。吸附态一般是指土壤中可以被中性盐类提取剂提取的部分。通常选用柠檬酸铵为提取剂。水溶态和吸附态在总量中所占比例不大,但由于重金属与植物有效态的关系比较密切(重金属对植物的污染主要是通过吸附态实现的),因此,它是形态分析中的重要部分。参照 Tessier (Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analysis Chemistry,1979,51:844)的分析方法,经笔者反复实验,确定土壤重金属形态分析方法如下:

(1) 水溶态:取土壤样 1.0000 g 于 10 mL 离心管中,加入二次去离子水 10 mL,在 18 ℃恒温水浴振荡器(SHA-C 型恒温水浴振荡器,江苏常州国华仪器厂)中以 200 次/min 速度振荡 1 h,在离心机上以(800 型离心沉淀器,武汉首义医疗仪器厂制造)以 4000 r/min 离心 30 min,将清液和沉淀分离,清液待测重金属元素,沉淀留在离心管中。

(2) 吸附态:在上述离心管中加入柠檬酸铵溶液 8 mL,于 18 ℃恒温水浴振荡器中以 200 次/min 速度振荡 1 h,以 4000 r/min 离心 30 min,将清液和沉淀分

© 1995-2004 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

离,清液待测重金属元素,沉淀留在离心管中。

(3)碳酸盐态:在原离心管中加入 NH_4Ac 8 mL,在 20 ℃恒温水浴振荡器中以 200 次/min 的速度振荡 1.5 h,后用速度至 100 次/min 振荡 16 h,用上述方法离心分离,清液待测,沉淀留在 10 mL 离心管中。

(4)有机态:将离心管中的沉淀转入另一支 25 mL 离心管中,加入焦磷酸钠,将样品稀释到 20 mL,20 ℃恒温水浴中静置 10 h,离心分离,清液待测,沉淀留在离心管中待处理。

(5)铁锰氧化态:在原 25 mL 离心管中用 NH_2OH HCl的 HAc 溶液 20 mL 在 96 ℃的恒温箱中保持 3 h(每隔 10 min 搅动一次)。离心分离,清液待测,沉淀留在离心管中。

(6)残渣态:将 25 mL 离心管中的沉淀转移到 30 mL 的聚乙烯坩埚中,用 HF、HCl、HNO_3 和 $HClO_4$ 混酸溶样。

重金属元素的总量分析采用上述残渣态的分析进行样品前处理。

以上所有形态分析的待测溶液及重金属元素的总量分析均用 ICP-AES、ICP-MS 和 ARF 测定含量。

3 剖面中重金属元素的垂直分布规律

3.1 近郊农业土壤重金属元素分布

B 城近郊土壤中重金属元素分布与前人研究成果见表 1。

表 1 B 城近郊表层土壤中重金属元素含量

Table 1 Concentrations of heavy metals in the WU profile

	本次工作				B 城东南郊污灌土壤②			
元素	地表	WU 孔	ZX 孔	区域土壤	菜地	大田	菜地	大田
	背景值	0~50cm	0~50cm	背景值①	(污泥)	(污泥)	(污水)	(污水)
Hg	0.055	0.266	0.251	0.018	2.736	1.090	0.583	0.302
As	8.05	7.6	8.5	8.7	9.4	9.6	7.5	7.8
Cd	0.14	0.087	0.086	0.15	1.058	0.428	0.175	0.155
Pb	22.10	29.3	24.6	18.78	50.01	43.3	54.5	30.4
Cr	69.54	65	84	59.2	106	83.9	56.2	63.5
Ni	24.60	28	31.1					
Cu	23.85	28.1	26.2	27.2	82.4	64.4	76.3	35.6
Zn	59.70	77	75	58.7	221	178	138	83.7
pH	7.75			碱性土壤		碱性土壤		

注:单位为 mg/kg;①中国环境科学学会(1986);②万国江等,京津渤区域环境演化、开发与保护途径,1989,科学出版社. 122

前人研究成果表明,直到上世纪 90 年代,由于污灌和施污泥导致 B 城东郊与东南郊的农用土壤表层受到了重金属的污染;就整个 B 城而言,污水灌溉及受其影响的耕地面积已占 B 城耕地总面积的 23 %,其中 70 %~80 %为轻度污染,5 %~10 %为中度污染。污染的危害已波及到种植作物。从 WU、ZX 剖面土壤重金属元素分布可看出重金属元素的累积层位(图 2),且因两条剖面间地质地球化学特征的差异,在重金属元素的垂向分布上也出现明显差异。另外,由于地下水位振荡,诱发土壤 pH 等参数的变化,重金属形态和迁移能力也发生相应变化,造成不同层位重金属含量的差异(图 2)。

3.2 剖面重金属元素的分布规律

两条剖面地质特征、物质成分及其组合上都有不同,因而重金属元素的空间分布既有共同之处(尤其在近地表地段),又存在差异(深部尤甚)。WU 剖面近地表有近 4 m 的粘土层,其下不同深度出现含砂粘土层(厚 3.75 m)或透镜状粘土;而 ZX 剖面近地表仅有 2.30 m 的粘土层,其下为巨厚的砂砾层。不同元素的分布各具特征。

(1) Hg、As、Cd、Pb 等在地表及近地表土壤层中累积富集,其中地表土壤中 Hg 含量达 265.9 ng/g (WU 剖面)和 251.0 ng/g(ZX 剖面),Cd 达 92 ng/g (WU 剖面)、102 ng/g(ZX 剖面),属污染型。

(2)近地表层的累积富集层位的深度,ZX 剖面为 2.30 m,即在 2.30 m 上下土壤层间的元素有明显的差异;在 WU 剖面,Hg 为 4 m,即在 4 m 上下土壤层之间该元素含量上有显著变化,而 Fe 族元素变化深度在 5.5 m 处。

(3) WU 剖面 14 m 深度处和 17.5 m 深度处上下土壤层间也有一个很明显的元素含量的变化。在 14 m 以上,土壤中 Hg、As、Cd、Pb 含量均明显低于其下层位,而在 17.5 m 深度(地下水位深度)以下,它们的含量又明显低于其上层位。但 ZX 剖面则不然:2.30 m 以下的土壤层中,所测元素的含量变化不大,Hg、Cd、Cu 在个别层位相对富集,地下水位上下土壤层间元素含量变化也不十分显著。从地质地球化学特征看,ZX 剖面 2.30 m 以下为巨厚层砂砾层,孔隙度大,有利于水气运移,从而带动元素迁移;而 WU 剖面 4 m 以下为含砾砂层,其间出现数层粘土夹层,元素含量明显增高,且有变化。

© 1995-2004 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

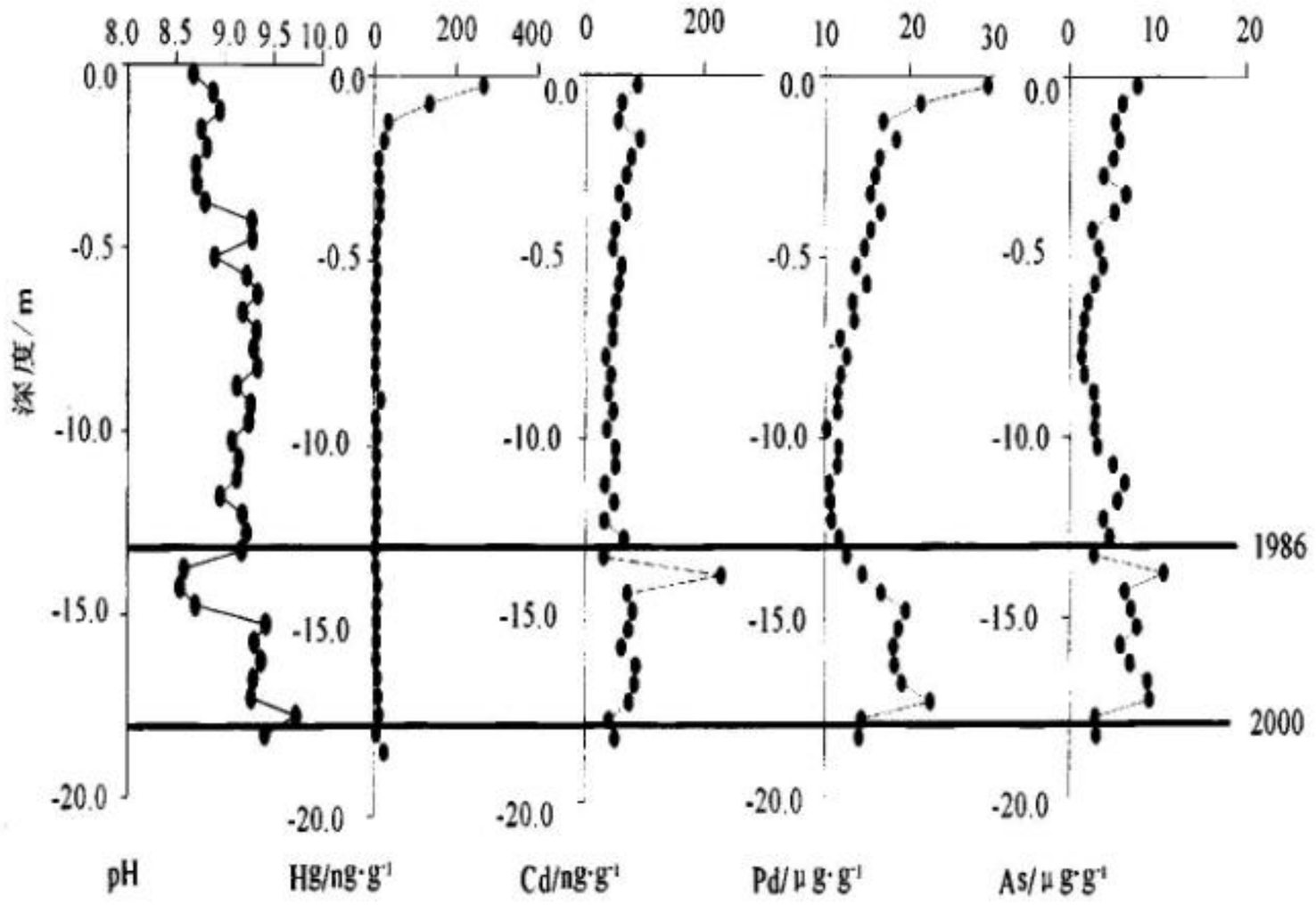


图 2　庑殿钻孔剖面中 pH 值和重金属元素分布及二者的关系

Fig. 2　The distribution and relationship of pH and heavy metals in the profile of well drilling

WU 剖面深度 13.66～16.00 m 的土壤层为历史上地下水位年度升降波及的范围(1986～2000 年),此层元素含量普遍增高,显然是与 15a 间地下水位的波动、重叠影响有关,说明地下水的活动可以影响土壤层中元素的含量。

(4) WU 剖面和 ZX 剖面近地表土壤层 Fe、Cr、V、Mn、Ni 的含量研究表明,后者普遍高于前者,这是一个污灌水源的记录,表明污灌水中有冶金工业排放的污水或污泥成分。

4　土壤中 Hg、As、Cd、Pb 的赋存状态和活动性

本次研究测定了水提取相、有机相、铁锰氧化物、吸附相和碳酸盐相,剩余的为硅酸盐相(或称残渣相)。一般来说,前四种相态是相对的活动态。这些相态中的重金属元素,在土壤环境热力学条件变动时就会发生活化转移,进而通过植物根系由植物吸收,或通过渗滤转移影响地下水水质,最终影响人类的健康。

Hg、As、Cd、Pb 元素在两剖面中活动相态所占比例见表 2 和表 3,由此可得出如下认识:

(1) 土壤的总量高的重金属元素,其活动态所占的比例相应也高;

(2) Cd 元素:调查显示,近郊有一定面积的土地遭到不同程度的 Cd 污染。在两个土壤剖面中,Cd 的活动态占 20 %～30 %,特别是 ZX 剖面近地表的个别层位,因总量特高,其活动相态可达 50 %～60 %。在其它的不同深度层中,不论其物质构成、结构构造上有多大差异,而 Cd 的活动相态所占比例基本相近。从具体的相态来看,两个剖面中均以碳酸盐相和有机相占主导地位。

土壤中的 Cd 对人体不构成直接危害,土壤 Cd 主要是通过植物的吸收而富集,再经由食物链进入人体,损害人体健康;另外,土壤的高 Cd 会破坏植物叶绿素结构而导致植物受损的作用。

(3) Hg:近郊部分土地受到不同程度的 Hg 污染,个别点位达重污染与严重污染程度。由 Hg 的活动相态统计可见,Hg 元素显得比较特殊,其活动相态大多低于 10 %,而以有机相态为主,次为铁锰氧化物相及水溶相态。

前人证实,每年可有约 10 %的土壤 Hg 挥发,因此,对有相当面积 Hg 污染的 B 城近郊来说,应该引起关注,进入深入研究。Hg 有抑制植物根系生长的作用;土壤 Hg 污染对果木的伤害应引起重视。

(4) As:活动相态占 20 %左右,其中以铁锰氧化物相为主,次为有机相及吸附相。土壤中 As 的活化转移程度与常量元素、pH、Eh、微生物及元素 P 等有关,从上述活动相态比例看,Eh 与 P 含量是主要的影响因素。B 城近郊土壤中 P 的污染也很明显,两个剖面近地表层土壤中 P 高达 1145 mg/kg(ZX 剖面)和 1141 mg/kg(WU 剖面),一般的规律是 P 高有利于 As 的活化迁移。

(5) Pb:B 城近郊受到一定程度的铅污染。分析表明,Pb 活动态占 20 %～50 %,并以铁锰氧化态和有机态为主。人体吸入过量的 Pb,明显有害健康,但土壤中的 Pb 对人体健康的影响是间接的,进入作物食物链的 Pb,对大部分 B 城的高铅人群贡献很小。近郊的碱性土壤以及表层土壤中的高磷有利于 Pb 形成相对稳定的磷酸盐而固定在表层土壤中。

© 1995-2004 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

表 2 WU 剖面主要重金属活动相态综合表

Table 2 Mobile forms of heavy metals in the WU profile

埋深/m	Cd/ng g^{-1}			Pb/μg g^{-1}			As/μg g^{-1}			Hg/μg g^{-1}		
	总量	活动态	%	总量	活动态	%	总量	活动态	%	总量	活动态	%
0～2.0	55～92	26～33	28～38	17～29	4.2～13	22～46	6.8	1.4	22.9	145	4.8	7.4
13.5～14	229	66.2	28.9	14.4	11.0	76.2	10.6	3.2	29.9	8.5	0.56	6.5
14～16	61～80	19～24	30～31	16～20	15.0	76.3	6.6	1.24	18.7	6.5	0.65	10.1
17～17.5	74	27.1	36.6	22.5	6.8	30.2	9	1.87	20.8	12.4	0.81	6.5
18～18.5	50	11.1	22	14.0	1.52	10.9	3	0.72	23.9	24.9	0.88	3.8

注:下划线数据为该剖面段的平均值,例如 6.8 表示埋深 0～2.0 m As 总量的平均值

表 3 ZX 剖面主要重金属活动相态

Table 3 Mobile forms of heavy metals in the WU profile

埋深/m	Cd/ng g^{-1}			Pb/μg g^{-1}			As/μg g^{-1}			Hg/ng g^{-1}		
	总量	活动态	%	总量	活动态	%	总量	活动态	%	总量	活动态	%
0～0.5	86	44.9	52.2	24.6	41.7	8.5	8.5	1.32	15.5	251	4.67	1.86
0.5～2.3	60～102	18～54	25～67	16～29	20～51	4～8.5	4～9	0.6～1.5	16～18	30～191	1.4～4	2.1～5.3
25～25.5	55	13.8	28.2	10.0	0.98	9.8	2.7	0.51	18.9	5.0	0.66	13.2
25.5～26	49	12.1	27.5	10.1	1.07	10.6	3.0	0.30	9.9	3.5	0.72	20.6

注:下划线数据为该剖面段的平均值,例如 6.8 表示埋深 0～2.0 m As 总量的平均值

Research on the Distribution Characters of Heavy Metals in Column Profile of Soil Within B City

WANG Ya-ping[1], PEI Tao[2], CHENG Hang-xin[3], CHEN De-xing[4]

1. *National Research Center of Geoanalysis, Beijing* 100037 *China*;2. *Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing* 100101 *China*;3. *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration CAGS, Langfang* 065000 *China*;4. *China University of Geosciences, Beijing* 100083 *China*;

Abstract:Based on the contents, distribution and existing states of heavy metals in the column profile of soil in B area, this paper discussed the rules of heavy metals on aspects of the transportation track, migration characters and mechanism of accumulating and dissipating in lengthways while applying the theory of mass transformation and circulation in the gradually changing process of environment. Based on the experiment on states of heavy metals, the distribution characters of each state in soil profile are studied. After surveying the soil bore in Wudian, we found that pH values changed dramatically and contents of heavy metals increased significantly in the soil stratum from 13.66 to 16.00 meters depth, which is deduced as the major cumulation stratum of contamination.

Key words:soil;heavy metal;existing state;distribution character

© 1995-2004 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.