

土壤重金属元素迁移模拟方法在矿集区适用性比较

乔鹏伟^{1,2}, 周小勇¹, 杨 军¹, 陈同斌¹, 雷 梅¹

QIAO Peng-wei^{1,2}, ZHOU Xiao-yong¹, YANG Jun¹, CHEN Tong-bin¹, LEI Mei¹

1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

1. *Institute of Geographic Science and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China;*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

摘要:选择合适的模拟方法预测重金属的迁移对于防治重金属污染具有重要意义。介绍土壤重金属的垂向迁移和水平迁移2种方式,比较了垂向迁移中的经验模型、分相模型和整体模型,以及水平迁移中的SWAT模型、随风迁移模型的优缺点及其影响因素,探讨了这些模型在矿集区重金属迁移模拟中的适用性,为矿集区选择合适的土壤重金属迁移模拟方法提供了科学依据。

关键词: 矿集区; 土壤; 重金属; 迁移; 模拟

中图分类号: X142 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2014)08-1121-11

Qiao P W, Zhou X Y, Yang J, Chen T B, Lei M. The comparison of simulation methods for soil heavy metal movement in the ore concentration area. *Geological Bulletin of China*, 2014, 33(8):1121-1131

Abstract: It is very important to choose a proper simulating method to predict transformation and migration process of heavy metals in soil so as to prevent and remediate pollution of heavy metals. The authors investigated vertical migration and lateral transfer of heavy metals, and analyzed the advantages and disadvantages of such models as the empirical model, the facies-separation model and the holistic model in vertical migration as well as SWAT and the migration model with the wind in lateral transfer, with a discussion on their suitability in the ore concentration area. The results obtained by the authors provide a theoretical foundation for the choice of the simulation method for soil heavy metal movement in the ore concentration area.

Key words: ore concentration area; soil; heavy metals; movement; simulation

矿集区是指一个地区聚集一种或一组特定金属,反映大量矿床(点)的密集和自然分布趋向^[1]。矿集区分为多金属矿集区(如德兴矿集区)和矿种类型较少或单一的矿集区(如西成矿集区)^[2]。由于不合理开发导致的矿集区土壤重金属污染比较突出,矿区及周边农田土壤受到严重污染^[3],如突尼斯西北部矿区的Cd、Pb和Zn污染^[4],云南个旧锡矿集区土壤中的As、Cd、Zn等污染^[5],德兴铜矿集区下游几千顷良田变为荒地,甚至波及到鄱阳湖的底泥^[6],尤溪矿集区土壤As、Cd、Cr等的富集直接影响当地

稻米质量安全^[7],这些都是矿集区内粗放经营导致的恶果,严重威胁农产品质量和人体健康。因此,矿集区土壤重金属污染问题亟待解决。

由于矿集区土壤重金属具有空间分异性和分布不均匀性,导致重金属迁移模拟过程较为复杂。为了研究矿集区重金属的迁移规律,需要获得区域内详细的重金属分布信息,因此,需要调查大量采样点的重金属含量。但由于技术、经费和时间的限制,只能根据部分采样点的重金属含量模拟其迁移规律,因此,模拟方法的选择非常重要,直接关系到

收稿日期:2014-01-20;修订日期:2014-06-20

资助项目:国土资源部公益性行业科研专项(编号:201111020)和国家自然科学基金项目(批准号:41271479)

作者简介:乔鹏伟(1989-),女,在读硕士生,从事重金属风险评价研究。E-mail: qiaopw.11s@igsnrr.ac.cn

通讯作者:周小勇(1976-),男,博士后,从事土壤重金属修复研究。E-mail: zhouxxy@igsnrr.ac.cn

模拟结果的准确性。因此,针对矿集区重金属污染特点选择适宜的迁移模拟方法是准确掌握重金属污染动态的重要手段。

模拟矿集区土壤重金属污染的现状和发展趋势,是防控区域内重金属污染的基础。由于土壤的异质性,其中重金属迁移过程较为复杂,了解其运动过程也比较困难。为了较好地预测土壤重金属对下游下层土壤及地下水的影响程度、迁移范围,目前建立了多种模拟方法。本文介绍了8种具体的重金属迁移模拟方法,并对这些方法的优缺点、适用性及影响因素进行比较,以期对不同矿集区土壤重金属的迁移过程和规律研究提供合适的方法,为矿集区土壤重金属污染防治提供依据。

1 土壤重金属迁移方式

从空间分布来看,土壤重金属迁移的方式可以分为垂向迁移和水平迁移2种。垂向迁移是指重金属经过土壤空隙向土壤下层迁移,污染下层土壤甚至地下水。水平迁移包括3种:①土壤重金属经过垂向迁移进入地下水后沿地下水向下游的迁移;②表层土壤的重金属在雨水、河流侧向力等外力作用下向下游迁移;③土壤颗粒作为载体在研究区主风向的作用下将重金属颗粒带到下风向。

在垂向迁移过程中,溶解态重金属随水流的运动可以存在于土壤的空隙和内部,如基质流中;而其非溶解态主要存在于大孔隙土壤中^[8]。但是,由于土壤中水分含量有限,溶解态重金属含量较低,所以重金属的垂直迁移中主要以胶体形式进行。表征垂直迁移强度的指标可以用细粘粒和总粘粒的比值表示,比值越大,粘粒淀积程度越高^[9]。目前对土壤重金属垂向迁移的研究主要集中在降雨、灌溉和重力作用下重金属向土壤迁移的速度和深度,以及重金属对地下水污染程度的模拟上,如陈松^[10]的 Visual Modflow 三维地下水流动与污染物运移模拟软件,曹玉清等^[11]的多相、多矿物、多组分化学平衡,毛小敏等^[12]的 PHREEQC 软件,李斌等^[13]的 Aqua3D 软件等。

土壤重金属水平迁移途径有水、大气和固体颗粒迁移,情况较为复杂。土壤重金属可以在雨水冲刷下沿地面径流向下游迁移,也可以随水土流失进入河道,污染下游,在污染区域,风吹起地面带有重金属的土壤颗粒,污染下风向地区。

无论垂向迁移还是水平迁移,其污染分布都有一定的规律可循。垂向迁移随着土层加深,重金属含量呈现明显减少的趋势;水平迁移,离污染源越远,污染程度越小^[14]。

2 土壤重金属迁移模型

2.1 垂向迁移模型

目前,对土壤重金属垂向迁移的研究较多,模型也相对较为成熟,常用的有经验模型、分相模型和整体模型。

(1) 经验模型

经验模型根据经验公式表达土壤中重金属迁移量和影响因素之间的关系,通过实测资料确定方程的系数,并验证方程的有效性和准确性^[15]。国外常用的经验模型包括 TELEMAC 2D-SUBIEF-MICROPOL 模型^[16-17]、STUMP(The Stormwater Treatment Unit Model for Micropollutants)模型等^[18-19]。前一种模型中的沉积物子模型可以用来计算微粒沉积物在河床中的迁移^[20]。STUMP 模型主要用于微污染物如重金属的模拟^[21],可以模拟颗粒物、溶解态及以其他形式存在的微粒行为,该模型与 Matlab 和 WEST 软件集成,可以形成一个大規模、多媒介的模型^[22]。此外,STUMP 模型能够预测不同性质重金属对迁移影响的大小,通过模型找到影响迁移程度最大的因素^[9],这对于有效控制重金属迁移、减少对下游的危害具有重要意义。STUMP 模型计算公式主要分为沉淀、再悬浮、吸附和解析过程,公式分别如下:

$$\text{沉淀: } \frac{v_{\text{sed}}}{d_m} \left(1 - \frac{\tau_b}{\tau_{\text{crit, sed}}} \right) X_{\text{MP}};$$

$$\text{再悬浮: } E_0 \left(\frac{\tau_b}{\tau_{\text{crit, res}}} - 1 \right)^n \cdot \frac{A_b}{M_s} X_{\text{MP}};$$

$$\text{吸附: } k_{\text{sor}} \frac{X_{\text{TSS}}}{V} S_{\text{MP}}; \quad \text{解析: } \frac{k_{\text{sor}}}{k_d} X_{\text{MP}};$$

公式中, A_b 为水域表面积(m^2), d_m 为水平面位置(m), S_{MP} 为微粒污染物溶解的质量(g_{MP}), τ_b 为底部切力, n 为侵蚀力, $\tau_{\text{crit, sed}}$ 为沉淀临界切应力(Pa), k_d 为颗粒污染物固液分配系数($\text{m}^3/\text{g}_{\text{ss}}$), X_{MP} 为颗粒污染物中微粒的质量(g_{MP}), V 为单位体积(m^3), E_0 为侵蚀常数($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$), $\tau_{\text{crit, res}}$ 为再悬浮临界切应力(Pa), v_{sed} 为微粒平均沉降速率(m/d), k_{sor} 为颗粒污染物吸附速率($\text{m}^3/\text{g}_{\text{TSS}} \cdot \text{d}^{-1}$), M_s 为底部沉降的固体颗

粒质量(g), X_{TSS} 为区域内沉降固体总量(g_{TSS})。其中,沉淀和再悬浮分别属于沉积相和悬浮相,解析属于水相,吸附后属于悬浮相或者沉积相。

由公式可以看出,STUMP模型可以将重金属按不同存在形态如水相、悬浮相和沉积相分别进行模拟,不同形态之间的比例决定最终的模拟结果。此外,模型中的参数如 E_0 (侵蚀常数)与土壤质地等有关, S_{MF} (微粒污染物溶解的质量)与重金属种类、土壤有机质、pH值等有关。

经验模型的优点在于应用方便,适用于大范围长时间尺度的模拟,对尺度较大的矿集区重金属迁移模拟有一定的适用性,尤其是STUMP模型对于大部分矿集区都具有适用性。但是,经验模型对实测数据的依赖性很强,适应性较差,在缺乏资料的情况下很难进行模拟^[23],因此经验模型适用于研究基础较好、重金属调查和监测数据较多的矿集区。此外,矿集区内重金属依赖土壤颗粒的迁移量受重金属元素种类、土壤理化性质、植物等众多因素的影响,迁移途径和迁移量的模拟都较为复杂,而经验模型难以描述重金属的迁移和土壤颗粒之间的复杂关系。

(2)分相模型

重金属迁移转化动力学分相模型将污染物分为水相、悬浮相和沉积相3类。将重金属污染物分为不同类别^[24]导致模拟过程更为复杂,国内对分相模型运用较好的是水质模型和三维形式分相模型^[25]。由于分相模型研究不多,理论研究较为匮乏,还没有统一的公式,需要根据实际应用建立相应模型,应用限制较多。在矿集区中重金属元素都存在形态之间的转换,因此,分相模型的使用不受矿集区重金属种类及其分布地域的影响。

分相模型可以按照重金属形态进行分类模拟,这为土壤重金属迁移模拟提供了条件,也可以提高模拟精度,因此,重金属形态对于分相模型的研究具有重要意义。在深入研究分相模型理论的同时,结合相对成熟的水沙模型,可以使模型更为合理。

(3)整体模型

整体模型在重金属迁移模拟中应用较多,常用的有对流—弥散模型(Convective-Dispersive Model)和随机模型。

对流—弥散模型是最常用的解析、数值模型^[26],一维模型应用较多,对非饱和、受植物吸收的迁移

研究则较少。模型公式为:

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + S\rho \frac{\partial S}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} - \mu(x)\theta C,$$

其中, $S = K_d(x)C$

式中, θ 为土壤体积含水量(cm^3/cm^3); ρ 为土壤干容重(g/cm^3), D 为水动力弥散系数(cm^2/d); v 为土壤水的平均孔隙流速(m/s); C 为土壤中溶质浓度(g/L); S 为溶质吸附浓度(g/L); t 为时间(d); x 为溶质运移距离(cm),取垂直向下为正, K_d 为常数, $\mu(x)$ 是降解系数。

由上述公式可以看出,土壤性质如含水量 θ 、容重 ρ 、孔隙度 v 等对模拟结果影响较大。其中,容重 ρ 与含水率有关,孔隙度 v 与土壤粒度即土壤质地有关。因此,该模型受土壤含水率、土壤地质的影响较大。

此外,对流—弥散模型还分别对水体中溶解态重金属和吸附态重金属进行了描述,溶解态重金属迁移公式如下:

$$\frac{\partial(HC_d)}{\partial t} + \frac{\partial(pC_d)}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(HD \frac{\partial C_d}{\partial x} \right) = H(S_o^d + S_i^d)$$

$$\frac{\partial(HC_d)}{\partial t} + \frac{\partial(pC_d)}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(HD \frac{\partial C_d}{\partial x} \right) = H(S_o^d + S_i^d)$$

式中, C_d 为溶解态重金属浓度(mg/L); S_o^d 为溶解态重金属的外源汇项(mg); S_i^d 为从泥沙颗粒吸附到水体中的重金属(mg), D 为水动力弥散系数(cm^2/d); H 为溶解态重金属浓度(mg/L), p 为颗粒态重金属浓度(mg/kg)。

吸附态重金属迁移方程为:

$$\frac{\partial(HPC_{SPM})}{\partial t} + \frac{\partial(pPC_{SPM})}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left[HD \frac{\partial(PC_{SPM})}{\partial x} \right]$$

$$= H(S_o^p + S_i^p) + S_b^p$$

式中, C_{SPM} 为水体中的悬浮浓度(mg/L); S_o^p 为吸附态重金属的外源汇项(mg); S_i^p 为从水体中吸附到泥沙颗粒上的重金属(从溶解态转化为吸附态的重金属)(mg); S_b^p 表示随泥沙颗粒沉入底泥中的重金属或随底床起悬的泥沙中进入水体中的重金属(mg); P 为吸附在泥沙颗粒上的重金属浓度(mg/L), H 为溶解态重金属浓度(mg/L), p 为颗粒态重金属浓度(mg/kg)。因此,该模型将重金属的形态也分为水相和沉积相。

水体中重金属的总迁移量是溶解态和吸附态的综合。由于溶解态和吸附态重金属之间的转化

相当复杂, S_i^d 和 S_i^p 较难确定, 2 个方程叠加后可以较为简单地得到总量, 而不用考虑影响形态转换因素的变化。

该模型在实际模拟中将土壤水分设为常数, 增加了模拟误差, 且对于矿集区有多种离子化学反应的重金属迁移过程难以进行准确模拟。矿集区与其他地区土壤中重金属迁移特征不同的是, 矿集区矿种和元素种类众多, 导致土壤中重金属的迁移相当复杂, 在迁移的同时还伴随有重金属离子之间的相互作用和转化, 这种复杂的变化难以用一维模型准确模拟。因此, 该模型在多金属矿集区的适用性受到限制; 同时, 土壤中重金属空间和时间变异性很大, 土壤处于非均质状态, 将土壤水分设为一个常数不符合实际情况, 且模型的尺度效应影响重金属运移预测的可靠性^[27-28]。因此, 对流—弥散模型在矿集区土壤重金属的模拟中存在很大的局限性。其他的数值模型(在 Linux 操作系统中执行)结合 GIS 虽可取得一定的成效, 但是大量的输入和输出数据仍然使模型的应用存在一定的局限性^[29]。

相对于确定性值的对流—弥散模型, 随机模型更适合土壤内不稳定过程的模拟^[30]。PROTER-RA-S 模型对 Cd、Zn 等重金属的传输进行了研究, 变化方程如下:

$$\frac{\Delta M_{ij}}{\Delta t} = I_{\text{Atm}} + I_{\text{Ar},ij} - Q_L$$

式中, M_{ij} 为在区域点 i 、 j 的重金属浓度 (g/hm^2); t 为时间 (a); I_{Atm} 为区域回归的大气沉降重金属输入通量 ($\text{g}/\text{hm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$); $I_{\text{Ar},ij}$ 为由于农业活动引起的重金属输入通量 ($\text{g}/\text{hm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$); Q_L 是重金属渗流通量 ($\text{g}/\text{hm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$)。

由上式可以看出, 大气沉降和农业活动均会对重金属的迁移造成影响, 土地表面植被覆盖类型和覆盖度不同的地区, 相同的农业活动对土壤中重金属的累积和迁移影响大小也不同。因此, 植被覆盖对于随机模型的应用具有较大影响。该模型虽然涉及到大气沉降, 但没有进行系统的研究, 这是该模型可以继续改进的方向。

该模型对于研究大范围、宏观尺度上的土壤重金属迁移具有非常重要的作用^[15], 适合区域尺度上土壤重金属迁移模拟的研究^[31-33]。不同矿集区土壤性质(如含水量)不同, 其土壤处于不稳定状态, 因此, 利用随机模型模拟矿集区土壤重金属迁移具有一定的可行性, 对大多数矿集区都有一定的适用性。此外, 随机模型具有输入数据少、应用方便、模拟方便快捷的优点, 但该模型相应简化了边界, 仅仅由模型中限制的少量输入数据难以准确模拟矿集区中复杂的迁移过程。

3 种土壤重金属的垂向迁移模拟方法的优缺点和适用性对比如表 1 所示。

2.2 土壤重金属水平迁移模型

目前对于重金属在水平方向上迁移规律的研究较少, 仅限于受河流侧向压力导致的重金属水平迁移。但在实际情况中, 土壤表层重金属的迁移过程还有随土壤流失、地表径流和主风向进行的迁移, 但这种水平迁移方式影响因素较多, 情况较为复杂, 难以追踪。

水土流失和地表径流的过程是表层重金属迁移的 2 种主要途径, 对这 2 种方式进行研究是解决表层土壤重金属水平迁移的关键因素, 土壤重金属随主风向的迁移在短时间内效果不明显, 但是在长

表 1 土壤重金属垂向迁移模拟方法的优缺点和适用性比较
Table 1 Comparison of the merits and demerits and the feasibilities
of soil heavy metal vertical migration models

方法	经验模型	分相模型	整体模型	
			对流—弥散模型	随机模型
优点	应用方便	分相模拟, 提高精度	一维模型可扩展到二维和三维模型	输入数据少, 方便快捷
缺点	依赖实测资料, 适应性差; 难以模拟重金属迁移和泥沙量之间的关系	理论匮乏, 没有统一公式	土壤水分设为常数和尺度效应影响预测可靠性	理论基础相对较弱, 难以模拟复杂的迁移过程
适用条件	大范围、长时间尺度	重金属随河流迁移	饱和土壤、稳定流的重金属迁移	大范围、大尺度、不稳定重金属的迁移

期风力的作用下具有较为明显的效果。

(1) 土壤重金属随水土流失和地表径流的迁移

水文模型在一定程度上可以模拟土壤重金属随水土流失和地表径流的水平迁移过程。目前用于模拟重金属迁移的水质模型主要有:CE-QUAL-R1模型(Confirmation of the Water Quality One-dimensional model),可用于水库等水质的评估^[34];EFDC(Environmental Fluid Dynamics Code)模型^[35],评估河流下游的水质情况;MIKE是由丹麦水动力研究所(DHI)开发的,属于商业软件;POM模型是一种较为成熟的三维河口海洋数值模型,用于水质情况模拟^[36];WASP(The water quality analysis simulation program,水质分析模拟程序),用该程序对美国卡罗莱纳州的重金属污染进行了模拟^[37]。其中,EFDC的功能较为完善,但前后处理需通过其他软件完成。并且,较高的输入数据要求对现行的检测体系提出了新要求,操作难度较大^[38];WASP被称为万能水质模型,经简化的WASP常用模型如下:

$$\frac{\partial}{\partial t}(AC) = \frac{\partial}{\partial x}(-U_x AC + E_x A \frac{\partial C}{\partial x}) + A(S_i + S_b) + AS_k$$

式中, C 为污染物浓度(mg/L); t 为时间(s); A 为横截面积(m^2); U_x 是纵向速度(m/s); E_x 是纵向弥散系数(m^2/s); S_i 、 S_b 、 S_k 是弥散负荷率($\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{s})$),边界负荷率($\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{s})$),总动力输移率($\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{s})$)。

由对流—弥散方程可知, E_x (纵向弥散系数)、 S_i (弥散负荷率)、 S_b (边界负荷率)和 S_k (总动力输移率)对于结果影响较大,这些因素又与土壤有机质、pH值等土壤理化性质,以及降雨量等天气因素有关。因此,土壤理化性质和天气数据是影响WASP模拟精度的重要因素。

WASP程序对于流速低的径流模拟不够精确^[39],且模拟空间网络不能取得过大。但是,矿集区重金属污染空间尺度一般较大,相应空间网格也会相对较大,对于面积较小的矿区也可以使用。

以上常用的水质模型在模拟重金属迁移方面都存在一定的局限性,需要对模型进行改进,提高模拟精度。水质模型中有一个应用较为成熟的流域尺度模型—SWAT模型,该模型在模拟重金属迁移方面具有一定的潜力。

SWAT模型是美国农业部开发的流域尺度模型,用于模拟具有多种土壤、土地利用方式和管理条件的复杂流域内污染物的变化,预测长期土地管

理措施对水、泥沙和农业污染物的影响^[38-42]。模型包括营养物质输移模块、杀虫剂输移模块、泥沙模块、植物等,每个模块都有相应模拟公式,在此不一一列举。该模型对于土壤重金属迁移的模拟应用较少,但已有研究证明利用该模型得出的重金属迁移系数较为符合实际情况^[43]。

SWAT模型处理数据精度较高。模型中成熟的土壤流失模型(RUSLE和USLE)与GIS软件紧密联系,充分发挥了ArcGIS数据处理的能力。此外,模型中划分较为明确的模块(营养物质和杀虫剂输移模块、细菌传输模块、土壤侵蚀模块等)、营养物质输移模拟时划分5个不同库,以及数据运算时划分的水文单元都能够有力提高模拟精度。SWAT模型同样受土壤理化性质和天气数据的影响,这2种因素是制约该模型的主要因素。

与EFDC和SWSP模拟方法相比,SWAT模型的优点在于适用于地形起伏大、空间尺度大的矿集区。因此,SWAT模型对于矿集区土壤重金属迁移的模拟具有很强的借鉴意义。但由于该模型的理论基础主要依靠河网中水流运动对泥沙和重金属污染物进行搬运和迁移,不适用于垂直方向较短距离的迁移和西北干旱少雨矿集区的应用。

(2) 土壤重金属随主风向的迁移

目前对土壤重金属随主风向迁移的研究较少。由于重金属在土壤扬尘中的形态等较为复杂,难以用其他已经存在的风向模型进行模拟。已有的重金属风向模型在重力作用模型的基础上,添加主风向影响因素,不仅考虑迁移浓度的变化,还考虑了边界条件的变化,陈国丽^[44]建立的主风向重金属迁移模型如图1和图2所示。

$$p_0 = p_i \cdot \sin \alpha, p_1 = p_i \cdot \cos \alpha$$

式中, α 为风向与土壤水平线的夹角(度), p_i 为常数。1~7分别为定义的边界。其中,边界3和边界7的压力设置为 p_0 ,添加控制因子常年主导风向时边界6处压力设置为 p_1 。陈国丽^[44]的研究结果表明,在只有风向影响的条件下,经过100多年才能在主导风方向迁移中有明显的效果。因此,主导风向对土壤重金属迁移虽然有一定效果,但不是迁移的主要方式。在模拟中可以作为重力、水土流失和径流的一个辅助因素来考虑。

因此,重金属随风迁移模型受风力大小影响,是模拟效果显著与否的决定性因素。

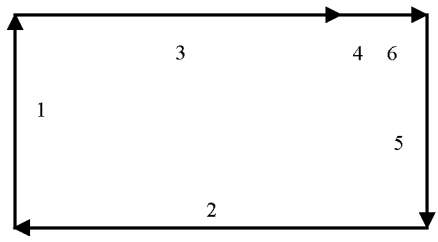


图 1 对称模型简略图^[44]
Fig. 1 The thumbnails of symmetric model

EFDC、WASP、SWAT 模型和随风迁移模型在模拟矿集区重金属水平迁移时的优缺点比较如表 2 所示。

3 土壤重金属迁移影响因素

对以上垂向模型中的经验模型、分相模型和整体模型,以及水平迁移模型中的 WASP、SWAT 和随风迁移模型的分析认为,这 6 种模型的模拟结果主要受重金属种类、重金属形态、土壤理化性质、植被覆盖和天气因素的影响。其中,重金属形态又大致分为溶解态(水相)、吸附态(悬浮态和沉积态),土壤理化性质主要包括有机质、pH 值、土壤质地、含水率等。

因此,主要从重金属种类、重金属形态、土壤理化性质、植物累积效应及天气因素分析对模拟结果的影响。

3.1 重金属种类的影响

不同重金属元素在水平方向上的迁移能力存在一定差异,如 Cd 的迁移能力强于 Zn 和 Pb^[45],其污染区域明显大于 Pb 和 Zn,相同条件下迁移距离更远。同时,重金属随着与河流距离的增加均呈明显的减少趋势,但变化趋势有所不同,如图 3 所示,Cu 横向迁移方向呈现明显的递减趋势,但有起伏,As

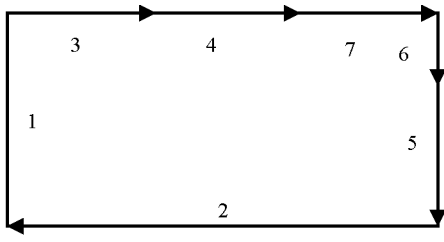


图 2 整个区域模型简略图^[44]
Fig. 2 The thumbnails of the whole area model

是一种波浪式递减趋势,Zn 的含量很低且含量曲线近趋平滑,基本不变^[46]。另外,As、Zn 和 Cu 之间存在着相关性,在水平方向上的扩散存在相互促进或制约关系^[47]。

WASP、SWAT 等水文模型在模拟重金属水平迁移时,主要根据不同重金属在水和泥沙中的比例来进行计算,即依赖于土壤和重金属本身的性质。

重金属种类对垂向迁移影响也较大,Cd 和 Zn 存在的土壤深度可达到 2m,Pb 的迁移能力相对较弱^[48],而有些重金属的变化规律较为特殊,如 As 的含量变化在各土壤剖面中并不一致,可能与土壤性质的变化有关^[49]。在模拟过程中,为了更好地区分不同重金属的迁移,对流—弥散模型模拟时考虑的重金属种类比较单一,只针对一种重金属种类的特点进行模拟,不受其他因素影响。

在多金属矿集区,由于元素种类较多,在选择模型时需要避开对流—弥散模型,并且在选择其他模型时需考虑土壤性质等因素择优选择模型。

3.2 重金属形态的影响

重金属形态可分为价态、化合态、结合态和结构态 4 种^[50],各形态用于表征重金属在土壤中的迁移能力^[51]及土壤污染程度^[52]。这表明,重金属形态是模拟重金属迁移转换规律、预测污染变化趋势的

表 2 土壤重金属水平迁移模型的优缺点和适用性比较
Table 2 Comparison of the merits and demerits and the feasibilities
of soil heavy metal lateral transfer models

方法	优点	缺点	适用条件
EFDC、WASP 模型	EFDC 功能完善,有实际应用	EFDC 数据要求较高,WASP 模拟尺度较小,对流速低的径流模拟精度较低	WASP 适合空间尺度较小,径流流速较高的矿集区
SWAT 模型	方法成熟,应用方便,模拟精度较高	缺少重金属污染模拟的模块,不适于干旱少雨的矿集区的模拟	空间尺度大、地形起伏较大且可以形成径流的矿集区
随风迁移	考虑因素更全面	短时间内迁移效果不明显	干旱少雨,风力较大的矿集区

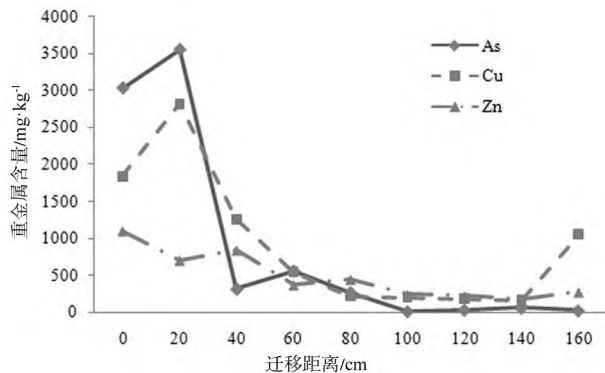
图3 Cu、Zn和As的变化规律^[46]

Fig. 3 The varying pattern of Cu, Zn and As

有效指标^[53]。本文主要从重金属的溶解态和吸附态分析其对迁移的影响。鉴于重金属形态的重要性,STUMP中的 S_{MP} (微粒污染物溶解的质量)和 X_{MP} (颗粒污染物中微粒的质量),每增加1倍,吸附量和沉淀量相应增加1倍;分相模型更是注重污染物形态的模拟,对流弥散模型中 C_d (溶解态重金属浓度)和 C_{SPM} (水体中的悬浮浓度)也都与溶解态和吸附态重金属量成微分关系;水文模型中的溶解态、沉积物等均对重金属形态进行了不同程度的模拟。对于主要依靠水体流动进行重金属迁移的矿集区,重金属的形态也是模拟的关键因素。

溶解态溶解于水中,可随着水流的移动发生迁移,如土壤中 Cr^{3+} 易于迁移,在水平方向上迁移距离较远^[52]。而吸附态会使吸附在土壤颗粒上的重金属含量增加,这些重金属必须依靠土壤颗粒的运动才能进行迁移,速度较为缓慢,迁移距离相对较近(如Pb)。

将重金属形态按一定标准分类后,根据不同形态之间性质的差别分别进行模拟,尤其是STUMP和分相模型,可以较为准确地模拟重金属的迁移能力。

3.3 土壤基本理化性质的影响

(1)土壤有机质含量。土壤中有有机质(如腐殖质)具有很强的还原能力,能很快地将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ,易于重金属迁移^[54-56],此时,重金属具有很强的迁移能力。但是,有机物质能够通过提高土壤pH值的方式使重金属形成难溶性沉淀^[57]来降低重金属的迁移能力,例如不同类型有机肥的施用会促使交换态Cd向吸附态转化,明显降低迁移能力^[58]。此

外,丰富的有机质能够增加重金属的富集效应(如Hg)^[59],在重金属的高富集区,随着水流和土壤颗粒进行垂向迁移和横向迁移的量就会相应增加。

在经验模型中,土壤有机质每增加1倍, S_{MP} (微粒污染物溶解的质量)的值相应提高1倍,即会提高吸附态的含量,因此,有机质含量与吸附态成正比关系。

(2)土壤pH值。土壤pH值在金属移动过程中有着重要作用^[60],同一元素在不同pH值环境中迁移能力不同。对于重金属离子(如 Pb^{2+}),pH值越低越能促进重金属溶出向活性形态转化^[61],Pb在中性或碱性土壤中移动较为缓慢,但随着pH值降低,Pb的移动速率加快^[62]。同时,pH值对不同元素的迁移能力影响程度不同,Pb、Zn和Cd在自然环境下的迁移率和潜在生物有效性与土壤的pH值有很强的关系,受pH值影响程度大小不同^[63]。因此,土壤pH值与重金属水平迁移有着密切关系。此外,土壤pH值对重金属垂向迁移也有很大影响,pH值降低可以促进碳酸盐结合态进入水相,增加重金属的下渗和淋溶量。如当pH值降低时,Cd、Pb、Cu和Zn都有向下层土壤中迁移的趋势,使重金属在土层中迁移更深。

经验模型中, S_{MP} (微粒污染物溶解的质量)的大小与pH值成反比关系,pH值越高,溶解态越低。

(3)土壤质地。较大颗粒容易沉降,较细颗粒则能长距离扩散,即土壤质地越粘重,持留性越大,相反,土壤质地砂粒含量越多,淋失率越高^[64]。砂土颗粒孔隙大,小孔隙少,通透性良好,所以重金属离子在砂土中容易发生迁移,粉壤土孔隙较小,通气透水性较差,迁移能力较差,即土壤砂粒含量越高,吸附的重金属元素越容易随水流入渗到土壤深处或沿水平方向进行迁移^[65],如As容易吸附在较重的土壤颗粒中,则其衰减速度大于Sb和Pb,迁移距离较近。同时黏粒中吸附较多重金属,使交换态含量较低,重金属依靠土壤颗粒在水中的悬浮进行迁移扩散,但黏粒较轻,相对于较重的土壤颗粒其迁移距离相对较远。土壤质地对不同重金属的吸附能力存在差异,Pb、Cd和Hg在土壤中吸附能力为 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Hg^{2+}$,水平移动和垂直移动都较困难^[66],解吸能力正好相反,即重金属离子在土壤中的吸附能力越强,解吸能力反而越小。因此,模拟重金属的迁移需要考虑模拟区域土壤质地的差别。

整体模型中,孔隙度 v 的计算与土壤密度有关,土壤密度越小,对孔隙度的影响越大,反之,孔隙度接近于1时,不受土壤密度的影响。

(4)含水率。土壤中含水率越高,水流的紊动强度越大,加快了重金属离子的运动速度,提高重金属的解析,有利于重金属随水流的迁移。

整体模型中,容重 ρ 与孔隙度 v 都与土壤的含水率有关,含水率高,容重和孔隙度小,这都对模型的模拟结果有较大影响。

土壤的质地、pH值和有机质含量、含水率,以及氧化还原电位(Eh)、阳离子交换量(CEC)、土壤微生物、作物根际环境等因素对重金属元素活性的影响较为普遍^[61]。不同区域土地利用类型、土壤质地不尽相同,对重金属的迁移能力影响很大,STUMP中的 n (侵蚀力)与再悬浮量成对数关系,分相模型中泥沙颗粒中沉积的重金属量与重金属残渣态成正比关系;对流弥散模型中的 θ (土壤体积含水量)、 ρ (土壤干容重)与模拟结果成正比关系, v (土壤水的平均孔隙流速)与结果成反比关系;水文模型中的CLAY(粘粒含量)、SOL_EC(土壤电导率)等参数都强调了土壤基本理化性质中的某项,使模型的模拟结果更加接近实际情况。

3.4 植物累积效应的影响

植被覆盖度不同,土壤表面重金属含量和迁移情况不同。由于裸地中土壤颗粒缺少植被的固定,水土流失和产流产沙相当严重,吸附在土壤颗粒中的重金属元素随泥沙运动速度加快,且扩散范围较广。刘晓辉等^[68]指出,Zn、Pb、Cu三种元素在裸地中的全量高于有植被覆盖的地区,即重金属的活性

部分含量较多。因此,裸地中重金属的迁移较为严重。

在有植被覆盖的地区,不同植物对同一重金属元素的吸收能力即累积效应不同。如荒草地、苜蓿地和绿豆地对Cu的累积顺序依次减少^[67],蔬菜、乔木和灌木对重金属的累积能力依次减少^[68]。不同植被对重金属的吸收累积程度与其活性比例有关^[69],会影响重金属元素的迁移能力。植物吸收Cd、Pb和Zn三种元素的能力大小依次为Cd>Pb>Zn,植物中Zn达到一定量后,就不会再被动吸收,而Cd进入土壤后被植物主动吸收,Pb在植物中的量超过植物的吸收能力后,吸收方式由主动变为被动,因此,从植物累积特性看,Cd的迁移距离较近,垂直方向的渗入更浅^[45, 70]。

随机模型(PROTERR-S)对植被影响进行了考虑,SWAT模型中通过加载土地利用方式数据,可以得到研究区域的植被覆盖情况。

3.5 其他影响因素

土壤重金属除受以上因素影响外,还受大气降雨量、蒸发量、风速等的影响,降雨量越大,蒸发量越小,含水率越高,水土流失量越大,重金属迁移量越大;风速越大,主风向常年一致的地区,重金属沿主风向迁移距离较远。

这些因素主要与水文模型的应用有关,如SWAT模型中的天气数据就考虑到了模拟区域雨水的输入量和输出量。同时,随风迁移模型重金属受风速和风向的影响最大,风速越大,迁移距离越远。4种因素对重金属迁移能力的影响比较如表3所示。

表3 影响重金属迁移能力的因素比较
Table 3 Comparison of the influence factors of soil heavy metal transfer capabilities

影响因素	迁移方式	对迁移能力的影响
重金属种类	垂向迁移	Cd和Zn迁移深度可达到2m,Pb的迁移能力较弱 Cd的迁移能力和污染区域强于Zn和Pb
	水平迁移	
重金属形态	垂向迁移	溶解态易随水迁移,吸附态随土壤颗粒进行迁移
	水平迁移	
土壤理化性质	有机质	有机质含量增加,溶解态含量增加,随水迁移的能力增强
	垂向迁移	
	水平迁移	对于除As以外的大部分重金属,pH值越低越能促进重金属溶出,向活性形态转化
	垂向迁移	
土壤质地	水平迁移	砂粒土壤的迁移能力强;空隙越大,重金属越容易随土壤颗粒向下迁移 颗粒越小,越容易沿水流向下游迁移
	垂向迁移	
植物累积效应	垂向迁移	裸地比有植被覆盖的地方重金属迁移量较多;对重金属累积效应较强的植被降低重金属的迁移能力;容易被植被吸收的重金属其迁移能力受到限制
	水平迁移	

表 4 土壤重金属迁移模型的敏感性影响因素

Table 4 Analysis of the sensibility influence factors of soil heavy metal migration models

迁移方式	模拟方法		模型中的敏感性影响因素							气候因素
			重金属性质			土壤理化性质		植被性质		
			种类	形态		有机质、pH 值、质地、含水率		累积效应		
				影响程度	影响参数	影响程度	影响参数	影响程度	影响参数	
垂向迁移	经验模型		+	+++	S_{MP}, X_{MP}	+	n	/	/	/
	分相模型		+	+++	待定	+	待定	/	/	/
	整体模型	对流弥散模型	/	+++	C_d, C_{SPM}	++	θ, ρ, v	/	/	/
		随机模型	+	/	/	/	/	+	I_{Arij}	+
水平迁移	SWAT 模型		++	++++	径流和泥沙中重金属	+++	CLAY、SOL_EC 等	+++	土地利用方式数据	+++

注:因重金属种类和气候因素对模型的影响是普遍性的,影响机理也基本相同,在此表中不一一列举。另外,表中“+”代表影响程度大小,是定性值,“/”代表无影响

4 土壤重金属迁移模型敏感性和适宜性分析

由上可知,重金属迁移(垂向迁移和水平迁移)目前已存在一些相对成熟的模型,并对影响土壤重金属迁移的因素进行了分析,但不同模型对这些影响因素的敏感性不同,只有了解每个模型对不同影响因素的影响程度才能更好地应用,提高模拟精度,表 4 给出了各影响因素对模拟结果的影响程度及影响因素。

5 研究展望

(1)目前,对矿集区土壤重金属迁移特点的研究较少,针对矿集区建立的模型也寥寥无几。因此,选择合适的模拟方法预测矿集区土壤重金属迁移是重金属污染防治的迫切需要。

(2)土壤重金属迁移和扩散路径的研究主要针对垂直迁移方向,国内外学者已进行了大量的研究,但水平方向迁移的研究较少。矿集区由于地形复杂、地势变化大等特点,在水平方向迁移造成的危害可能更大,影响的范围更广。因此,在研究垂向迁移的基础上,应加强对水平方向迁移的研究。此外,对于降雨量少、土壤重金属迁移动力主要为风力的矿集区,应加强对随风迁移模型的研究。

(3)垂直迁移中的经验模型、分相模型和整体模型,以及水平迁移中的 SWAT 模型、随风迁移模型在模拟矿集区土壤重金属迁移方面都具有较好的应用潜力。垂向迁移模型适用于以岩溶地貌为主的矿集区,水平迁移中的水文模型适用于降雨量较大的矿集区,随风迁移模型适用于干旱地区但风

表 5 土壤重金属迁移模型的适宜性

Table 5 Analysis of the feasibility of soil heavy metal migration models

模型类型			适宜矿集区类型	
垂向迁移	经验模型	STUMP	适用于大尺度、观测时间较长,资料齐全的矿集区,如德兴矿集区	
	分相模型	—	不受矿集区地域和类型限制	
	整体模型	对流—弥散模型	适用于单一重金属种类矿集区,如西成矿集区	
		随机模型	适用于宏观尺度流域	
水平迁移	水文模型	SWAT	适用于大空间尺度和地形起伏较大的矿集区	适用于以水平迁移为主,降雨量较大的矿集区,如尤溪矿集区

力资源又相对丰富的矿集区。但各模型的应用都具有一定的限制性,经验模型应增加自动模拟功能,减少对实测资料的过度依赖,分相模型的理论应更加完善,整体模型应充分考虑土壤水分的随机变化和矿集区重金属的复杂性,SWAT模型可以在源代码中加入重金属迁移模块,随风迁移模型的建立也应更加具有针对性。

参考文献

- [1]王少怀. 紫金山铜金矿集区大比例尺成矿预测研究[D]. 中国地质科学院博士学位论文, 2007.
- [2]徐勇. 浅谈矿集区的资源潜力与勘探评价[J]. 中国地质, 2002, 29(3): 263–270.
- [3]康亚莉, 齐永安, 张炎忠. 矿区土壤重金属污染现状与对策[J]. 山西建筑, 2006, 32(1): 326–327.
- [4]Mlayah A, Ferreira E da Silva, Rocha F, et al. The Oued Mellègue: Mining activity, stream sediments and dispersion of base metals in natural environments, North-western Tunisia[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2009, 102(1): 27–36.
- [5]雷梅, 岳庆玲, 陈同斌, 等. 湖南柿竹园矿区土壤重金属含量及植物吸收特征[J]. 生态学报, 2005, 25(5): 1146–1151.
- [6]陈翠华, 倪师军, 何彬彬, 等. 江西德兴矿集区土壤重金属污染分析[J]. 地球与环境, 2007, 35(2): 134–141.
- [7]邱海源. 矿集区农业土壤剖面地球化学元素分布特征研究[J]. 北方环境, 2011, 23(4): 170–171.
- [8]张明奎. 污染土壤中重金属的优势流迁移[J]. 环境科学学报, 2005, 25(2): 192–197.
- [9]Harter R D, Naidu R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils[J]. Advances in Agronomy, 1995, 55(3): 219–263.
- [10]陈松. 尾矿库重金属的污染机理及其数值模拟研究[D]. 中南大学硕士学位论文, 2011.
- [11]曹玉清, 胡宽璐, 胡忠毅, 等. 水文地球化学综合模拟的数值模拟——以大同麻峪口地区为例[J]. 世界地质, 2000, 19(3): 240–247.
- [12]毛小敏, 刘翔. PHREEQC在地下水溶质反应——运移模拟中的应用[J]. 水文地质工程地质, 2004, (2): 20–24.
- [13]李斌, 王刚, 王开章, 等. AQUA3D在傍河饮用水水源地地下水污染数值模拟中的应用[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2007, 38(2): 281–290.
- [14]刘剑锋, 谷宁, 张可慧. 土壤重金属空间分异及研究进展与展望[J]. 地理与地理信息科学, 2012, 28(2): 99–103.
- [15]Theo C M Yip, Daniel C W Tsang, Kelvin T W Ng, et al. Empirical modeling of heavy metal extraction by EDDS from single-metal and multi-metal contaminated soils[J]. Chemosphere, 2009, 74(2): 301–307.
- [16]Tong C F, Zheng J H. Salinity Response to the Runoff from Yangtze River Basin at Qingcaosha Reservoir area in Yangtze Estuary[C]// Proceedings of the ASME 2010 29th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering. Beijing: Ocean Press, 2010.
- [17]Ciffroy P, Moulin C, Gailhard J. A model simulating the transport of dissolved and particulate copper in the Seine river[J]. Ecological Modelling, 2000, 127(2/3): 99–117.
- [18]Vezzaro L, Eriksson E, Ledin A, et al. Quantification of uncertainty in modelled partitioning and removal of heavy metals(Cu, Zn) in a stormwater retention pond and a biofilter[J]. Water Research, 2012, 46(20): 6891–6903.
- [19]Vezzaro L, Eriksson E, Ledin A, et al. Dynamic stormwater treatment unit model for micropollutants (STUMP) based on inherent properties[J]. Water Science and Technology, 2010, 62(3): 622–629.
- [20]Ciffroy P, Moulin C, Gailhard J. A model simulating the transport of dissolved and particulate copper in the Seine river[J]. Ecological Modelling, 2000, 127: 99–1.
- [21]Vezzaro L, Eriksson E, Ledin A, et al. Dynamic stormwater treatment unit model for micropollutants (STUMP) based on inherent properties[J]. Water Science and Technology, 2010, 62(3): 622–629.
- [22]Vezzaro L, Eriksson E, Ledin A, et al. Quantification of uncertainty in modelled partitioning and removal of heavy metals (Cu, Zn) in a stormwater retention pond and a biofilter[J]. Water Research, 2012, 46: 6891–6903.
- [23]何用, 李义天. 重金属迁移转化模型研究[J]. 水科学进展, 2004, 15(5): 576–583.
- [24]Yin X S, Jun F J, Zhong F Y, et al. Geochemical behavior assessment and apportionment of heavy metal contaminants in the bottom sediments of lower reach of Changjiang River[J]. Catena, 2011, 85(1): 73–81.
- [25]姚保奎, 窦明, 梁永会. 河流重金属迁移转化分相模型研究[J]. 人民黄河, 2011, 33(4): 75–78.
- [26]Sylvain L, Christophe G, Jamal C. Analysis of the convective dispersive transport in porous media. Journal of Petroleum[J]. Science and Engineering, 2009, 66(1/2): 15–23.
- [27]Hammou H, Ginzburg I, Boulterhcha M. Two-relaxation-times Lattice Boltzmann schemes for solute transport in unsaturated water flow, with a focus on stability[J]. Advances in Water Resources, 2011, 34(6): 779–793.
- [28]Stéphanie S, Christophe A, Lionel D, et al. Effects of water content on reactive transport of ^{85}Sr in Chernobyl sand columns[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2008, 100(1/2): 47–57.
- [29]Sandy M Y Ng, Onyx W H Wai, Yok S L, et al. Integration of a GIS and a complex three-dimensional hydrodynamic, sediment and heavy metal transport numerical model[J]. Advances in Engineering Software, 2009, 40(6): 391–401.
- [30]Yin L, Chao K L, Jian J T, et al. Study on Spatial Distribution of Soil Heavy Metals in Huizhou City Based on BP-ANN Modeling and GIS[J]. Procedia Environmental Sciences, 2011, 10C: 1953–1960.
- [31]Fang S B, Jia X B, Yang Y D, et al. A method of identifying priority spatial patterns for the management of potential ecological risks posed by heavy metals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 237/238: 290–298.
- [32]Keller A, Schulin. Modeling heavy metal and phosphorus balances for farming systems[J]. Nutrient cycling in agroecosystems, 2003, 66: 271–284.

- [33]李航彬. 铬渣中Cr(VI)溶解释放及其在土壤中迁移规律研究[D]. 湖南: 中南大学硕士学位论文, 2011: 1-90.
- [34]Wlosinski J H, Collins C D. Evaluation of a water quality model (CE-QUAL-R1) using data from a small Wisconsin reservoir[J]. Ecological Modelling, 1985, 29, (1/4): 303-313.
- [35]Jeong S, Yeon K, Hur Y, et al. Salinity intrusion characteristics analysis using EFDC model in the downstream of Geum River [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(6): 934-939.
- [36]Liu H. Numerical simulation and tidal currents in Liaodong bay with POM[J]. Progress in Natural Science, 2005, 15(1): 47-55.
- [37]Tim A. Wool, Robert B, et al. Water Quality Analysis Simulation Program (WASP) Version 6.0 DRAFT: User's Manual[J]. Atlanta: US Environmental Protection Agency, MS Tetra Tech., 2001.
- [38]陈异晖. 基于EFDC模型的滇池水质模拟[J]. 云南环境科学, 2005, 24(4): 28-30.
- [39]廖振林, 林卫青, 徐祖信. WASP-5 系统及其述评[J]. 上海环境科学, 2001, 20(1): 3-6.
- [40]Neitsch S L, Arnold J G, Kiniry J R, et al. Soil and Water Assessment Tool Theoretical Documentation Version 2000[C]//Temple, Texas: Blackland Research Center, Texas Agricultural Experiment Station. GSWRL Report 02-01, BRC Report 02-05, TWRI Report TR-191. 2001.
- [41]Samira A, Jahangir A K, Sayed F M, et al. Abbaspour. Application of SWAT model to investigate nitrate leaching in Hamadan-Bahar Watershed, Iran[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2010, (4,15): 675-688.
- [42]Chantha O, Sabine S, José M S P. Assessment of hydrology, sediment and particulate organic carbon yield in a large agricultural catchment using the SWAT model[J]. Journal of Hydrology, 2011, 401 (3/4,3): 145-153.
- [43]徐淑新, 于光金. 山东省主要类型土壤重金属的径流迁移系数研究[J]. 资源环境与发展, 2010, (3): 24-27.
- [44]陈国丽. 硫铁矿冶炼废渣重金属污染环境危害及迁移扩散规律研究[D]. 重庆大学硕士学位论文, 2011.
- [45]程峰, 王星华, 莫时雄, 等. 金属矿山污染土壤的重金属迁移特性研究[J]. 有色金属(矿山部分), 2012, 64(3): 64-67.
- [46]张海秀, 贝容塔. 马关矿区河流沿岸土壤重金属迁移规律研究[J]. 陕西农业科学, 2008, (5): 82-83, 93.
- [47]项萌, 张国平, 李玲, 等. 广西铅锑矿冶炼区表层土壤重金属污染的分布规律[J]. 矿物学报, 2011, 31(2): 250-255.
- [48]Ettler V, Vane k A, Mihaljevic M, et al. Contrast ing lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy[J]. Chemosphere, 2005, 58: 1449-1459.
- [49]王晓春, 路国慧, 刘晓端, 等. 沈阳细河沿岸土壤中重金属垂直分布特征与形态分析[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 97-103.
- [50]汤鸿霄. 试论重金属的水环境容量[J]. 中国环境科学, 1985, (5): 38-43.
- [51]Christine G, Sylvaïne T, Michel S. Fractionation studies of trace Elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21 (6/7): 451-467.
- [52]Cho J, Chojnack A G, Recka H, et al. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. Science of the Total Environment, 2005, 337(1/3): 175-182.
- [53]Han C M, Wang L S, Gong Z Q, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. Chinese Journal of Ecology, 2005, 24(12): 1499-1502.
- [54]陈丽蓉, 陈小罗, 严志辉, 等. 土壤中重金属污染物铬的迁移转化及治理[J]. 科技创新导报, 2011, 33: 122-123.
- [55]王开峰, 彭娜, 王凯荣, 等. 长期施用有机肥对稻田土壤重金属含量及其有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2008, 22(1): 105-108.
- [56]刘景, 吕家珑, 徐明岗, 等. 长期不同施肥对红壤Cu和Cd含量及活化率的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3): 914-919.
- [57]关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. 土壤通报, 2011, 42(2): 503-513.
- [58]孙花, 谭长银, 黄道友, 等. 土壤有机质对土壤重金属积累、有效性及形态的影响[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2011, 34(4): 82-87.
- [59]李平, 冯新斌, 仇广乐. 贵州省务川汞矿区汞污染的初步研究[J]. 环境化学, 2008, 27(1): 96-99.
- [60]Fernandez-Turiel J L, Acenolaza P, Medina M E, et al. Assessment of a smelter impact area using surface soils and plants[J]. Environ. Geochem Health, 2001, 23: 65-78.
- [61]张晶, 胡宝群, 冯继光. 某铀矿山尾矿坝周边水土的重金属迁移规律研究[J]. 能源研究与管理, 2011, 1: 27-29.
- [62]Israel R, Leticia C, Javiercastro, et al. Arsenic and Heavy Metal Pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate. Mining area in Mexico[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2004, 152(1/4): 129-152.
- [63]Christophe W, Christelle P, Henri C, et al. Effects of a phosphorus amendment and the pH of water used for watering on the mobility and phytoavailability of Cd, Pb and Zn in highly contaminated kitchen garden soils[J]. Ecological Engineering, 2011, 37(7): 1081-1093.
- [64]陈怀满, 朱永官, 董元华. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [65]王亚平, 王岚, 许春雪, 等. 土壤中Cd、Pb、Hg离子的地球化学行为模拟实验[J]. 地质通报, 2009, 28(5): 659-666.
- [66]杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(1): 102-107.
- [67]罗文林. 陕北矿区植被和施入PAM对坡面土壤铜元素的影响[D]. 西北农林科技大学硕士学位论文, 2008: 1-8.
- [68]刘晓辉, 吕宪国, 刘惠清. 沟谷地不同植被下土壤重金属纵向分异研究[J]. 环境科学, 2007, 28(12): 2766-2770.
- [69]赵颖弘, 胡明安. 鄂东南矿山环境评价指标体系[J]. 地质科技情报, 2005, 24(1): 91-94.
- [70]顾继光, 周启星, 王新. 土壤重金属污染的治理途径及其研究进展[J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, 11(2): 143-151.