

上官宇先, 秦晓鹏, 赵冬安, 等. 利用大型土柱自然淋溶条件下研究土壤重金属的迁移及形态转化[J]. 环境科学研究, 2015, 28(7): 1015-1024.
SHANGGUAN Yuxian, QIN Xiaopeng, ZHAO Dong'an, *et al.* Migration and transformation of heavy metals in soils by lysimeter study with field condition[J].
Research of Environmental Sciences, 2015, 28(7): 1015-1024.

利用大型土柱自然淋溶条件下研究土壤重金属的迁移及形态转化

上官宇先^{1,2}, 秦晓鹏², 赵冬安³, 赵 龙², 王林权^{1*}, 侯 红^{2*}, 李发生²

1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100
2. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012
3. 屈家岭管理区管委会, 湖北 荆江 431821

摘要: 为研究不同重金属在土壤中的迁移和形态转化, 通过分层填装土柱, 在土柱 0~5 cm 深度范围内添加 Pb、Ag、Bi、In、Sb 和 Sn 等重金属污染土壤, 并在自然条件下淋溶 4 a, 分析各重金属在红壤、潮土、黑土和砂土中的迁移速率及其形态组成。结果表明: ①在 >30 cm 深度范围内, 红壤、潮土和黑土中各重金属质量分数与其相应本底值相比变化不大; 与试验前土壤相比, 砂土整个剖面中 6 种重金属质量分数均较高。②6 种重金属在 4 种土壤中的残留率表现为砂土 < 潮土 < 黑土 < 红壤; 对于 0~10 cm 土壤中 Pb 的残留率, 在潮土中大于 Ag 和 Sb, 在黑土中大于 Ag, 在红壤中大于 In, 在砂土中则大于 Sn。③模拟试验后残留在土柱中的重金属主要分布在土壤表层(0~30 cm), 而深层(>30 cm)较少; 6 种重金属在红壤、潮土、黑土和砂土中的残留率平均值分别为 98.0%、65.1%、65.9% 和 56.5%。④与添加污染土壤之前相比, 试验后土壤中残渣态等稳定形态重金属质量分数较低, 其中 Pb、In 和 Sb 均以碳酸盐结合态和有机金属络合态为主, Ag 和 Sn 分别以有机金属络合态、双氧水可提取有机结合态和有机金属络合态、无定形铁锰氧化物结合态为主, 而 Bi 则以碳酸盐结合态和双氧水可提取有机结合态为主。结果显示, 红壤中 Pb 的迁移风险较低, 潮土和黑土中 Ag、Sb 的迁移风险较高, 而砂土中 Sn 和 Sb 的迁移风险需要格外关注。

关键词: 大型土柱; 土壤; 重金属; 迁移; 形态

中图分类号: X53 文章编号: 1001-6929(2015)07-1015-10
文献标志码: A DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2015.07.01

Migration and Transformation of Heavy Metals in Soils by Lysimeter Study with Field Condition

SHANGGUAN Yuxian^{1,2}, QIN Xiaopeng², ZHAO Dong'an, ZHAO Long², WANG Linqun^{1*}, HOU Hong^{2*}, LI Fasheng²

1. College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China
2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
3. Management Committee of Qujialing District, Jingmen 431821, China

Abstract: The migration and chemical transformation of Pb, Ag, Bi, In, Sb and Sn in four soils were investigated using lysimeter experiments. The polluted soils were added to the soil surface and were exposed to the natural environment to ensure that they were at or close to field capacity for four years. The results showed that: 1) Compared with the background values, the six heavy metals did not increase significantly in deep soil layers (>30 cm) in Primosol, Isohumosol and Ferrosol after four years. The heavy metals were significantly increased in all the soil layers in Sand soil (0-135 cm). 2) The rates of the heavy metals retained in the lysimeters were in the following order: Sand soil < Primosol < Isohumosol < Ferrosol.

收稿日期: 2014-10-09 修订日期: 2014-12-15
基金项目: 国家自然科学基金项目(41271338); 国家重大科学仪器设备开发项目(2011YQ14014908)

作者简介: 上官宇先(1987-) 男, 河南三门峡人, 1987329002@sohu.com.

* 责任作者: ①王林权(1963-) 男, 陕西凤翔人, 教授, 博士, 主要从事农业土壤环境研究, linqunw@nwsuaf.edu.cn; ②侯红(1963-) 女, 山西太原人, 研究员, 博士, 主要从事土壤环境化学研究, houhong@craes.org.cn

3) Pb retained in surface soil (0-10 cm) was greater compared to Ag and Sb for the Primosol, Ag for Isohumosol, In for Ferrosol and Sn for Sand soil. Proportions of 98.0%, 65.1%, 65.9% and 56.5% of the added heavy metals remained in the lysimeters with the Ferrosol, Primosol, Isohumosol and Sand soil, respectively. 4) The immobility fractions of the heavy metals were

at low levels after leaching compared with background values. Pb, In and Sb in the soils after leaching were mainly associated with both carbonate-bound and metal-organic complex-bound, while Ag and Sn in the soils were mainly associated with metal-organic complex-bound, H_2O_2 extractable organic-bound and amorphous metal oxide-bound. Bi was mainly associated with carbonate-bound and H_2O_2 extractable organic-bound. Pb had greater migration risk than the other heavy metals in the Ferrosol, while the Ag and Sb had greater migration risk in the Primosol and Isohumosol. Sn and Sb were of much concern in the Sand soil.

Keywords: lysimeter; soil; heavy metal; migration; speciation

Pb 焊料广泛应用于现代工业中,产生的大量 Pb 及其他重金属垃圾废弃物会随降雨等进入土壤和水体^[1-3],进而影响人体健康。欧盟已于 2006 年禁止在电子产品中使用 Pb,美国也于 2014 年实行无铅化法案。随着 Pb 的使用进一步受到限制,其逐渐被 Ag、Bi、Sn、In 和 Sb 等所替代。但随着这些重金属的广泛应用^[4-5],其对环境造成的影响也得到了广泛关注,美国和英国已经公布了 In 的职业接触限值为 0.1 mg/m^3 (Pb 为 0.15 mg/m^3)。同时,US EPA(美国国家环境保护局)也将 Ag 和 Sb 指定为环境优先污染物。

目前,针对土壤中 Pb、Ag、Bi、In、Sb、Sn 等重金属的迁移、转化机理及规律已开展了大量研究,如 LIANG 等^[6]研究发现,增加溶液流速和钾离子浓度能够促进 Ag 纳米颗粒在小型土柱中的迁移;土壤中胡敏酸等有机物能与 Bi 相结合,进而影响 Bi 在土壤中的溶解性^[7];Sb 在不同土壤中的迁移速率差异较大^[8-9],并且铁的化合物能够与 Sb 相结合从而降低 Sb 的迁移速率^[10]。HOU 等^[11]发现,Ag、Bi、In、Sb 和 Sn 在日本的火山灰土(Andosol)中主要以残渣态为主,垂向迁移速率很低。土壤胶体对 Pb 的迁移具有促进作用^[12],而煤灰和泥炭则会减弱土壤中 Pb 的迁移能力^[13]。土壤中金属氧化物和有机质等是重金属在土壤中迁移的主要影响因素,此外,土壤 pH、含水量等环境因素也会起到较大作用。但是,对比研究 Pb 及其替代重金属(Ag、Bi、In、Sb 和 Sn)在土壤中的迁移和转化鲜见报道。

我国是世界上主要的电子产品生产国之一,每年产生的含 Pb 及其替代重金属的大量电子垃圾对环境造成了严重污染^[14]。但对于这些替代重金属对环境造成的影响尚缺乏研究。与室内试验相比,大型土柱试验条件更接近自然环境^[15],能反映实际情况下污染物的迁移转化。因此,该研究利用大型土柱模拟试验,研究 Pb、Ag、Bi、In、Sb、Sn 在我国 4 种土壤类型(潮土、黑土、红壤和砂土)中的迁移及形态转化,以期为我国土壤污染防治对策及建立相关环境标准提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤性质及试验装置

选择 4 种土壤——潮土、黑土、红壤和砂土作为研究对象。其中,潮土采自中国农业科学院北京昌平试验站($115^{\circ}50'17''\text{E}$ 、 $40^{\circ}02'18''\text{N}$),海拔 400 ~ 800 m,年降水量 550.3 mm;黑土采自中国科学院海伦农业生态试验站($126^{\circ}38'00''\text{E}$ 、 $47^{\circ}26'00''\text{N}$),海拔 240 m,年降水量 500 ~ 600 mm;红壤采自中国农业科学院湖南祁阳红壤试验站($111^{\circ}52'32''\text{E}$ 、 $26^{\circ}45'12''\text{N}$),海拔 100 ~ 300 m,年降水量 1 250 mm;砂土采自北京市来广营乡($116^{\circ}26'26''\text{E}$ 、 $40^{\circ}03'38''\text{N}$),其环境条件与潮土采样点类似。

对黑土、潮土和红壤均进行分层采集,采集深度为 0 ~ 130 cm,每 10 cm 为一层;砂土采集深度为 0 ~ 20 cm,不分层。将土壤样品用木棍压碎、翻动,拣出碎石、植物残体,并用木锤敲打,压碎、混匀、研磨,过 2 mm 筛,用于填装土柱,作为背景土壤,并可直接用于土壤 pH、阳离子交换量等土壤理化性质的测试分析。取其中一份进一步研磨,过 0.25 mm 筛,用于重金属的连续提取形态分析;取另一份进行研磨,过 0.15 mm 筛,用于土壤中各重金属质量分数的测试分析。

大型土柱长 1.0 m、宽 1.0 m、高 1.6 m,其中装填土壤总厚度为 135 cm。土柱材质为碳钢,内衬异丁烯橡胶,其底部可以自由排水。土柱填装方法见文献[16]:①填装背景土壤。分别按照采集分层标准和顺序(由深到浅)将背景土壤分层装入土柱,4 个土柱填装厚度均为 130 cm。②黑土、潮土和红壤分别取 0 ~ 10 cm 深度范围内的背景土壤,砂土取 0 ~ 20 cm 深度范围内的背景土壤,各 50 kg,并添加 AgNO_3 (3.94 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5.80 g)、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6.38 g)、 $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6.86 g)、 $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7.38 g) 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (4.00 g) [即 $w(\text{Ag})$ 、 $w(\text{Bi})$ 、 $w(\text{In})$ 、 $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Sn})$ 均为 50 mg/kg, $w(\text{Pb})$ 为 1 000 mg/kg],充分混匀,在温室中放置 1 个月使其达到完全平衡(保证土壤含水量为 40%)。然后将土壤风干、磨碎过 2 mm 筛后,分别覆盖到步骤①完成的相应土柱表面,厚 5 cm。2009 年 5 月土柱填装完毕,之后一直完全敞开在自然环境中,接纳自然降水;试验于 2013 年 5

月结束, 试验期间自然降水量为 2 436.8 mm.

试验结束后, 分层采集土柱剖面土壤: 0 ~ 20 cm 每 2 cm 一层, >20 ~ 45 cm 每 5 cm 一层, >45 ~ 135 cm 每 10 cm 一层. 将土壤样品冷冻干燥, 并用木锤敲打、压碎、混匀、研磨, 取其中一份过 0.25 mm 筛, 用于重金属形态分析; 取另一份研磨, 过 0.15 mm 筛, 用于土壤重金属质量分数分析.

1.2 分析测试方法

土壤 pH 采用电极法测定; w (有机质) 采用 $K_2Cr_2O_7$ 氧化法测定; 阳离子交换量采用批处理平衡法测定; 机械组成采用比重计法测定^[17]. 土壤样品采用湿式消解(HNO_3-HClO_4-HF)法^[10]进行前处理, 重金属质量分数采用 ICP-MS(电感耦合等离子体质谱仪, Agilent 7500c, USA)测定. 上述试验处理均重复 3 次, 每次做 2 个试剂空白. 试验土壤的基本理化性质如表 1 所示.

表 1 试验土壤的基本理化性质
Table 1 The physiochemical properties of the soils

土壤类型	土壤深度/cm	w (黏粒) /%	w (粉黏粒) /%	w (砂粒) /%	w (有机质) / %	pH	阳离子交换量/ (cmol/kg)
红壤	0 ~ 10	51.0	32.5	16.5	1.19	6.1	13.5
	> 10 ~ 20	47.2	29.1	23.7	0.68	5.9	18.1
	> 20 ~ 30	49.4	29.7	20.9	0.27	5.2	12.2
	> 30 ~ 50	49.8	22.6	27.6	0.27	5.2	11.4
	> 50 ~ 135	45.7	20.5	33.8	0.27	4.9	15.2
潮土	0 ~ 10	9.3	24.5	66.2	1.89	8.3	15.2
	> 10 ~ 20	15.7	16.6	67.6	1.00	8.7	13.7
	> 20 ~ 30	20.9	36.3	42.9	1.26	8.5	31.1
	> 30 ~ 50	21.8	36.7	41.5	1.14	8.4	36.2
	> 50 ~ 135	17.2	32.5	50.5	0.81	8.2	33.2
黑土	0 ~ 10	10.5	28.5	61.0	5.35	7.3	63.7
	> 10 ~ 20	16.8	32.6	50.6	5.21	7.8	65.2
	> 20 ~ 30	32.1	32.9	35.0	2.81	8.3	52.3
	> 30 ~ 50	30.4	42.1	27.5	1.00	8.1	55.0
	> 50 ~ 135	32.2	44.5	23.3	0.61	8.0	47.4
砂土	0 ~ 135	4.4	4.6	91.0	0.02	9.1	2.9

重金属残留率与迁移速率计算公式:

$$R = (w_1 - w_0) \times M_0 / M_1 \times 100\%$$
$$V = (w_1 - w_0) \times M_0 / (S \times T \times M_1)$$

式中: R 为重金属残留率, %; w_1 为模拟试验后土壤中重金属质量分数, mg/kg; w_0 为试验前土壤中重金属质量分数, 作为本底值, mg/kg; M_0 为土壤质量, kg; M_1 为重金属添加质量, mg; V 为土柱中重金属迁移速率, g/(g·m²·a); S 为土柱截面面积, 取 1 m²; T 为自然淋溶时间, 该研究中为 4 a.

参照文献[18]将土壤重金属形态分为 8 种. 精确称取 1.000 g 土壤样品置于 50 mL 离心管中, 按表 2 所示提取方法得到各级提取液: ①每次振荡结束, 离心(3 000 r/min, 10 min)后收集上清液; ②向残渣中加入 10 mL 去离子水, 再离心(3 000 r/min, 10 min)

表 2 重金属化学形态的提取方法
Table 2 Eight-step sequential extraction procedure for analyzing chemical states of metals

形态	试剂	试验条件
离子交换态	10 mL 1 mol/L NH_4NO_3 (pH = 7)	25 °C 下振荡 4 h
碳酸盐结合态	25 mL 1 mol/L $CH_3CO_2NH_4$ (pH = 5)	25 °C 下振荡 6 h
有机金属络合态	30 mL 0.1 mol/L $Na_4P_2O_7$ (pH = 10)	25 °C 下振荡 20 h
易还原金属氧化物态	20 mL 0.1 mol/L NH_2OH (pH = 2)	25 °C 下振荡 30 min
	5 mL 30% H_2O_2 (pH = 2)	85 °C 下振荡 2 h
双氧水可提取有机结合态	3 mL 0.02 mol/L HNO_3 + 3 mL 30% H_2O_2 (pH = 2)	85 °C 下振荡 2 h
	10 mL 2 mol/L NH_4NO_3 (20% HNO_3)	25 °C 下振荡 30 min
无定形铁锰氧化物结合态	10 mL 0.2 mol/L (NH_4) ₂ C ₂ O ₄ (pH = 3)	25 °C 下振荡 4 h
结晶铁氧化物结合态	25 mL 0.2 mol/L (NH_4) ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 mol/L $C_6H_8O_6$ (pH = 3)	95 °C 下振荡 30 min
残渣态	$HF-HClO_4-HNO_3$	160 °C 条件下消解 6 h

后,将上清液与①所得上清液混合供分析使用,残渣供下一个形态提取使用.其中,有机金属络合态提取中的残渣用去离子水清洗2次,最后一次离心后弃上清液.用ICP-MS测定各级提取液中的 $\rho(\text{Ag})$ 、 $\rho(\text{Bi})$ 、 $\rho(\text{Pb})$ 、 $\rho(\text{In})$ 、 $\rho(\text{Sb})$ 、 $\rho(\text{Sn})$.每个样品做3次重复,相对误差在 $\pm 5\%$ 范围内.土壤样品中不同形态Ag、Bi、Pb、In、Sb、Sn质量分数之和分别为各重金属总量(以 w 计)的87%~110%、77%~114%、87%~99%、103%~121%、110%~120%、86%~121%.消解标准物质(GBW07410国家标准物质研究中心)中 $w(\text{Ag})$ 、 $w(\text{Bi})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{In})$ 、 $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Sn})$ 的标定值分别为 (0.11 ± 0.02) 、 (0.37 ± 0.04) 、 (29.2 ± 3.2) 、 0.07 、 (0.93 ± 0.32) 、 (4.20 ± 0.80) mg/kg,测定值分别为 (0.13 ± 0.01) 、 (0.32 ± 0.02) 、 (26.0 ± 1.0) 、 (0.06 ± 0.02) 、 (0.96 ± 0.03) 、 (3.60 ± 0.16) mg/kg.

2 结果与讨论

2.1 土壤中重金属质量分数的垂向迁移特征

填装土柱前,红壤、潮土、黑土和砂土中 $w(\text{Ag})$ 、 $w(\text{Bi})$ 、 $w(\text{In})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Sn})$ 分别为 $(0.14 \sim 0.30)$ 、 $(0.05 \sim 0.61)$ 、 $(0.03 \sim 0.06)$ 、 $(16.0 \sim 34.0)$ 、 $(1.80 \sim 3.30)$ 、 $(1.10 \sim 4.09)$ mg/kg,红壤、潮土和黑土中重金属质量分数差异不大,砂土中除了 $w(\text{Ag})$ 略高外,其他重金属质量分数均明显偏低. $w(\text{Bi})$ 、 $w(\text{In})$ 、 $w(\text{Sn})$ 均表现为红壤>黑土>潮土, $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Sb})$ 均表现为红壤>潮土>黑土.4种土壤中 $w(\text{Ag})$ 、 $w(\text{Sn})$ 与HOU等^[18]的研究结果相一致, $w(\text{Bi})$ 、 $w(\text{In})$ 与Tyler等^[19]的研究结果接近, $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Sb})$ 与Cabrera等^[20]的研究结果相一致.

土柱经自然淋溶4 a后,黑土、潮土、红壤30 cm以下土层中各重金属质量分数与其相应本底值相比变化不大(见图1).砂土剖面土壤中6种重金属质量分数均高于其相应本底值,说明砂土中6种重金属都已经迁移到了底层土壤中.

由图1可见,土柱经自然淋溶4 a后,0~30 cm深度范围内土壤中各重金属质量分数均明显高于其他深度,说明土柱中残留的重金属主要滞留在土壤表层(0~30 cm).除砂土外,其他3种土壤在>30 cm深度范围内各重金属质量分数均与其本底值差异不大.6种重金属质量分数在0~2 cm深度范围内表现为红壤>黑土 $\approx$ 潮土>砂土.红壤中 $w(\text{Ag})$ 、 $w(\text{Bi})$ 、 $w(\text{In})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Sn})$ 分别为42.1、45.2、810、38.0、46.4和49.7 mg/kg;黑土和潮土中各

重金属质量分数差异不大,均表现为 $w(\text{Sb}) > w(\text{Ag}) > w(\text{Bi}) > w(\text{In}) > w(\text{Sn})$,其分布范围为27.2~37.2 mg/kg,其中 $w(\text{Pb})$ 分别为570和615 mg/kg;各土壤剖面中 $w(\text{Pb})$ 与其他5种重金属质量分数的变化趋势相同.自然淋溶4 a后,残留在土柱中的重金属主要保留在0~30 cm深度范围内,这与HOU等^[11]的研究结果相一致,因为外源重金属加入土壤后,很快转化为不易迁移的形态.FAN等^[21]认为,7种土壤中外源加入的Sb会在2 h内达到吸附平衡,进而影响其在土壤中的迁移.分析结果显示,红壤0~6 cm土层中各重金属质量分数明显高于黑土和潮土,这可能是由于红壤中 $w(\text{黏粒})$ 和 $w(\text{Fe})$ 较高,对重金属的吸附能力也较高所致.此外,黑土中较高含量的有机质也会与重金属相结合,进而影响重金属的迁移^[22].

土柱中砂土 $w(\text{Pb})$ 与其他5种重金属质量分数差异较大,0~30 cm深度范围内 $w(\text{Pb})$ 较高,与其他重金属相比变化明显.与其他3种土壤相比,0~30 cm深度范围内的砂土中6种重金属质量分数相对较低, $w(\text{Ag})$ 、 $w(\text{Bi})$ 、 $w(\text{In})$ 、 $w(\text{Sb})$ 和 $w(\text{Sn})$ 的分布范围为7.8~21.1 mg/kg, $w(\text{Pb})$ 平均值为369.1 mg/kg,>30 cm深度范围内砂土中重金属质量分数也明显超过其相应本底值.Lamy等^[23]研究也认为,重金属在砂土表层不会出现明显累积,其迁移距离最大可至土壤底部70 cm左右.这可能与砂土中 $w(\text{有机质})$ 和 $w(\text{黏粒})$ 较小、粒间孔隙较大以及比表面积较小等性质有关.

2.2 土柱中重金属的残留率和迁移速率

由表3可见,土柱经自然淋溶4 a后,6种重金属在4种土壤中的残留率表现为红壤>黑土>潮土>砂土,其中,砂土中重金属残留率最低,在33.9%~73.0%之间;红壤中重金属残留率最高,为89.8%~102%.潮土中Pb的残留率低于Bi,而高于其他重金属;黑土中Pb的残留率低于Bi和In;红壤中Pb的残留率最高;砂土中Pb的残留率低于Ag、Bi、In.重金属在土柱中的残留率越低,表明其迁移出土柱的量就越多.

红壤中6种重金属有81.0%~95.0%残留在0~10 cm深度范围内土壤中,土柱中Ag、Bi和In的总量均有损失,而Pb、Sb和Sn在红壤中的残留率均为100%左右,说明红壤中Ag、Bi和In迁移出土柱的量大于Pb、Sb和Sn.与其他3种土壤相比,红壤中6种重金属的残留率明显较高.这是因为红壤中黏性颗粒较多,土壤比表面积较大,同时其金属氧化物含量也较高,这些都能够阻碍土壤中重金属的迁移,使

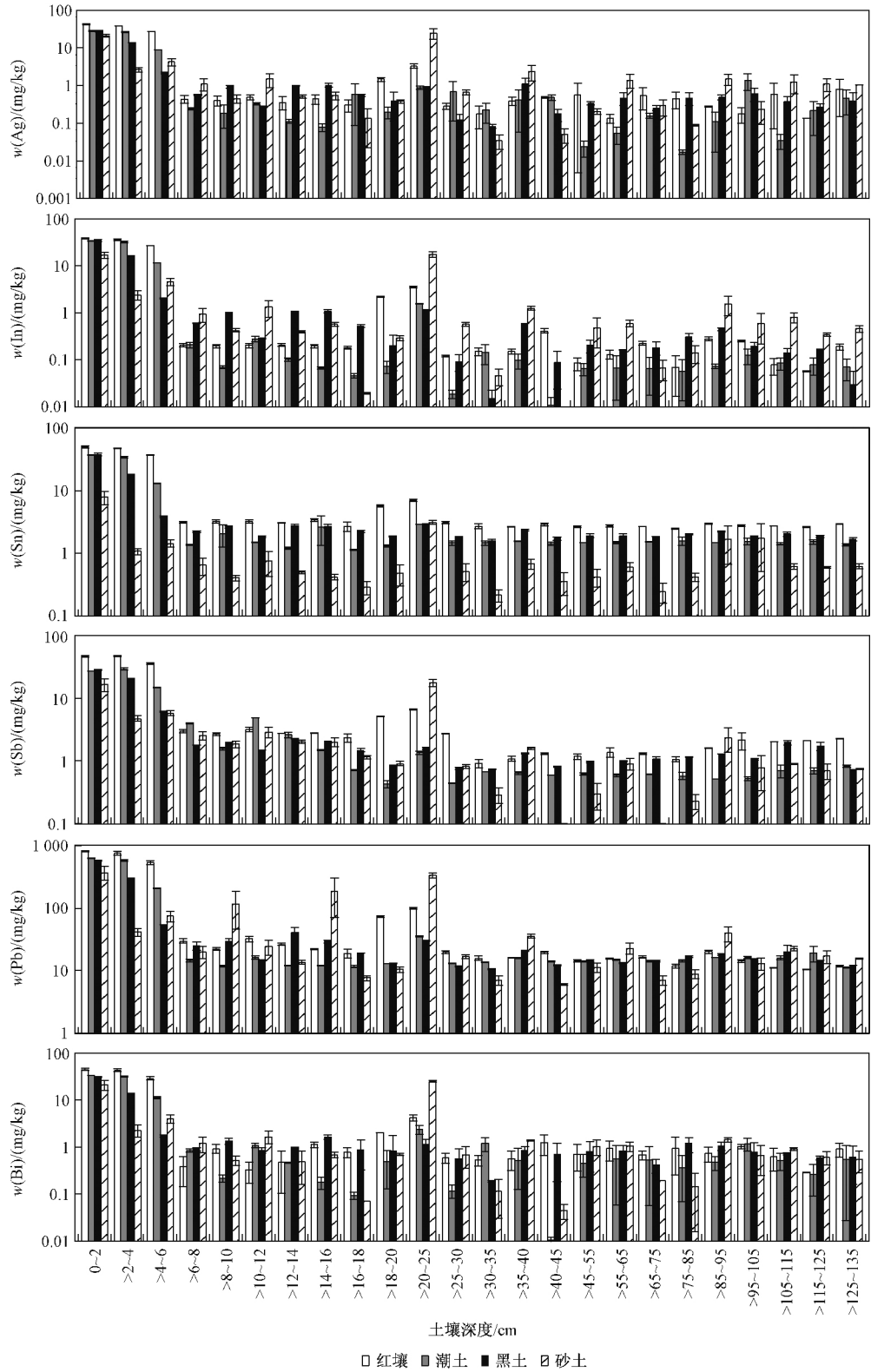


图 1 土柱经自然淋溶 4 a 后土壤中重金属含量的垂向分布

Fig. 1 Vertical distributions of metals contents in lysimeters after leaching for four years

之固定在土壤表层^[24]. 在 0 ~ 10 cm 深度范围内, 潮土和黑土中, Ag 在整个土柱中残留率均最低, 而 Bi 的残留率均最高, 其余 4 种重金属的残留率为 50.6% ~ 72.1%; 其中, > 100

潮土和黑土中 6 种重金属的迁移特性相似, 分别
有 48.9% ~ 62.1%、44.0% ~ 57.3% 的重金属停留

表 3 土柱中不同土壤重金属残留率
Table 3 Ratio of metals retained in lysimeters after leaching for four years %

土壤类型	重金属	土壤深度/cm						合计
		0 ~ 10	> 10 ~ 20	> 20 ~ 30	> 30 ~ 40	> 40 ~ 100	> 100 ~ 135	
潮土	Ag	48.9	0	1.3	0	0	1.2	51.4
	Bi	60.5	1.5	4.5	3.0	11.9	6.6	88.0
	In	61.3	0.3	3.0	0.3	0.8	0.7	66.3
	Pb	53.8	0.6	2.8	0.9	6.3	4.2	68.6
	Sb	53.4	1.2	0	0	0	0	54.6
	Sn	62.1	0	2.1	0	0	0	64.3
黑土	Ag	44.0	0.3	0	0	0	0	44.3
	Bi	50.2	4.8	3.9	2.1	24.6	9.2	94.8
	In	55.9	3.0	3.0	1.3	6.3	1.8	71.2
	Pb	47.8	3.0	2.3	0.9	5.1	3.5	62.6
	Sb	54.9	1.9	0	0	0	5.4	62.2
	Sn	57.3	2.6	3.1	1.0	5.8	2.2	72.1
红壤	Ag	84.6	0.3	5.0	0	0	0	89.8
	Bi	92.5	5.0	0	0	0	0	97.5
	In	81.0	2.2	7.1	0.4	3.9	1.1	95.7
	Pb	83.6	4.4	9.4	0.7	4.2	0	102.3
	Sb	95.0	0	5.8	0	0	0	100.8
	Sn	91.2	2.6	7.9	0	0	0	101.7
砂土	Ag	23.3	2.0	21.8	4.4	12.4	9.1	73.0
	Bi	23.0	2.5	22.2	2.6	15.6	7.6	73.5
	In	24.1	2.3	19.3	3.0	15.5	7.9	72.1
	Pb	26.0	7.8	12.5	1.2	0.4	1.1	49.0
	Sb	21.7	0.1	12.2	0	0	0	33.9
	Sn	9.0	0.4	6.7	0.2	12.9	8.3	37.4

cm 土壤中仍然能够检测到 Bi、In、Pb。潮土中 Sb、Sn 和黑土中 Ag 在 >30 ~ 135 cm 土壤中已无残留,但是土壤中重金属的总量小于添加量,可能是因为部分重金属通过土壤溶液迁移至土柱外,>30 ~ 135 cm 土壤对这几种重金属的吸附量较少。与红壤相比,黑土和潮土中 $w(\text{黏粒})$ 较低,其吸附重金属的能力较弱,尤其是潮土具有较高的 $w(\text{砂粒})$,使其更不易吸附重金属。

与其他 3 种土壤相比,砂土中各重金属的残留率最低,为 33.9% ~ 73.0%;其中 Sn 在 0 ~ 10 cm 残留率最低,为 9.0%,>10 ~ 100 cm 土壤中为 20.8%,>100 ~ 135 cm 土壤中为 8.3%,其余则被淋溶至土柱外。Sb 的迁移比较特殊,在 0 ~ 30 cm 土壤中其残留率为 33.9%,其余则有可能都迁移到了>30 cm 深度范围内。而 Ag、Bi、In 和 Pb 在 0 ~ 135 cm 均有残留,并有部分重金属迁移至土柱外。由于砂土中 $w(\text{有机质})$ 和 $w(\text{黏粒})$ 最低,主要成分为硅酸盐化合物,比表面积较小,对重金属吸附能力最弱,因此重金属在砂土中的平均残留率最低。

由表 4 可见,土壤对重金属的吸附能力越强,重金属在土壤中的迁移能力越弱,而重金属通过与土壤

中的胶体等物质结合后形成稳定的络合物,由此能够在土壤中进行长距离的迁移^[25]。砂土中重金属在>100 ~ 135 cm 深度范围内迁移速率最大,为 0.054 ~ 0.197 g/(g·m²·a),而红壤中最小(0 ~ 0.076 g/(g·m²·a)),因此红壤中重金属迁移的风险最低。红壤中 Pb、Sb 和 Sn 在>100 ~ 135 cm 土壤中的迁移速率为 0 g/(g·m²·a)表明这 3 种重金属并未迁移至该深度范围内,仅存在短距离迁移;Ag、In 和 Bi 在红壤中的长距离迁移均很微弱。而潮土、黑土、砂土中 Sb 和 Sn 在>100 ~ 135 cm 土壤中的迁移速率均较大。砂土中除 Sb 和 Sn 外,其余重金属在 0 ~ 100 cm 和>100 ~ 135 cm 这 2 个深度范围内迁移速率相差不大。潮土和黑土中 Pb 在>100 ~ 135 cm 土壤中迁移速率低于 Ag 和 Sb,在砂土中则低于 Sb 和 Sn。

2.3 自然淋溶后土壤中重金属元素的形态分布变化
外源添加重金属之前,4 种土壤表层中 6 种重金属的形态组成如图 2 所示。由图 2 可见,潮土、黑土和红壤中各重金属的形态组成基本相似,但与砂土差异较大。4 种土壤中 6 种重金属的残渣态和双氧水可提取有机结合态所占比例均较高,另外,Sb 和 Sn 2 种重金属中的无定形铁锰氧化物结合态和结晶铁氧化

表 4 不同土壤中各重金属的迁移速率

Table 4 Migration rates of the heavy metals in the soils g/(g·m²·a)

重金属	土壤类型	土壤深度/cm		金属	土壤类型	土壤深度/cm	
		0 ~ 100	> 100 ~ 135			0 ~ 100	> 100 ~ 135
Ag	红壤	0.043	0.022	Pb	红壤	0.076	0
	潮土	0.017	0.128		潮土	0.035	0.094
	黑土	0.011	0.132		黑土	0.034	0.105
	砂土	0.108	0.092		砂土	0.093	0.108
Bi	红壤	0.042	0.005	Sb	红壤	0.055	0
	潮土	0.060	0.062		潮土	0.025	0.108
	黑土	0.092	0.049		黑土	0.006	0.122
	砂土	0.112	0.093		砂土	0.054	0.149
In	红壤	0.061	0.017	Sn	红壤	0.065	0
	潮土	0.023	0.087		潮土	0.020	0.086
	黑土	0.040	0.079		黑土	0.038	0.076
	砂土	0.106	0.099		砂土	0.048	0.197

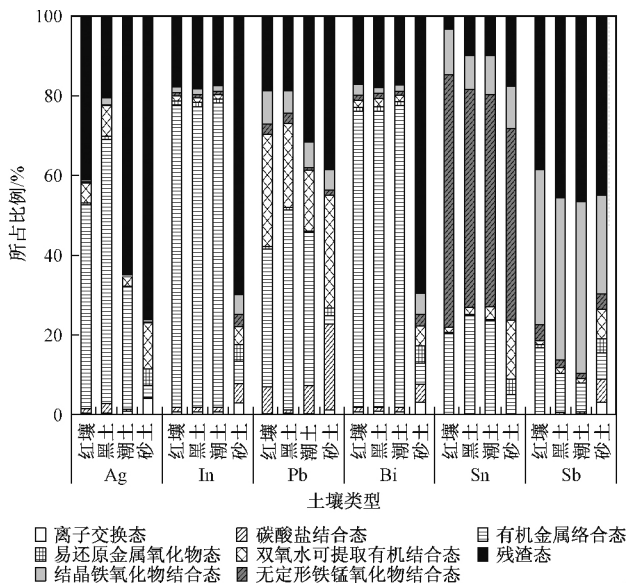


图 2 0 ~ 10 cm 深度范围内土壤中不同重金属的形态组成

Fig. 2 Chemical fractions distributions of metals in the soils of 0-10 cm before leaching

物结合态也占据一定比例。

潮土、黑土和红壤中 Pb 均以有机金属络合态 (34.6% ~ 50.1%)、双氧水可提取有机结合态 (15.4% ~ 28.1%) 和残渣态 (18.8% ~ 31.6%) 为主，其次是结晶铁氧化物结合态和碳酸盐结合态。砂土中各形态 Pb 所占比例表现为残渣态 > 双氧水可提取有机结合态 > 碳酸盐结合态，其余各形态所占比例均较低 (< 10%)。

潮土、黑土和红壤中 Ag 均以有机金属络合态 (30.7% ~ 66.2%) 和残渣态 (20.6% ~ 65.1%) 为主，其次是双氧水可提取有机结合态，其他形态所占

比例均较低；砂土中 Ag 主要以残渣态 (76.1%) 和双氧水可提取有机结合态 (11.6%) 为主，其余形态所占比例均低于 10.0%。潮土、黑土和红壤中 Bi 与 In 的形态组成均以残渣态、有机金属络合态为主，二者所占比例之和均超过土壤中 $w(\text{Bi})$ 、 $w(\text{Sn})$ 的 90.0%。砂土中 In 和 Bi 主要以残渣态 (69.9% 和 69.6%) 形式存在，其余 7 种形态所占比例均较小。4 种土壤中 Sb 主要以残渣态和结晶铁氧化物结合态 (二者所占比例之和为 70.0% ~ 90.0%) 存在，有机金属络合态 (6.0% ~ 16.0%) 次之。Sn 在 4 种土壤中均以无定形铁锰氧化物结合态所占比例 (48.0% ~ 63.0%) 最高，其次是有机金属络合态 (5.0% ~ 25.0%)，结晶铁氧化物结合态和双氧水可提取有机结合态 Sn 为 $w(\text{Sn})$ 的 10.0% 左右。

土柱经自然淋溶 4 a 后，土壤重金属主要分布在 0 ~ 10 cm 深度范围内，其形态分布 (见图 3) 趋于稳定。与其他重金属相比，Pb 的形态转化较慢，其碳酸盐结合态所占比例 (7.0% ~ 76.0%) 较高，其次为有机金属络合态 (7.6% ~ 33.2%)。与本底值相比，残渣态 Pb 等稳定形态所占比例较低，故迁移风险和可移动性仍然较高。土壤中重金属的可移动形态含量越高，重金属的迁移性越强。与其他 3 种土壤相比，红壤中可移动性的离子交换态 Pb 和碳酸盐结合态 Pb 所占比例较高，故红壤中 Pb 的迁移速率也最快。

Sb 主要以碳酸盐结合态 (8.8% ~ 57.4%) 存在，其次为有机金属络合态 (14.6% ~ 32.7%) 和无定形铁锰氧化物结合态 (2.9% ~ 36.4%)。与其他 3 种土壤相比，红壤中 Sb 以无定形铁锰氧化物结合态和有机金属络合态为主，稳定态所占比例也较高，因此 Sb

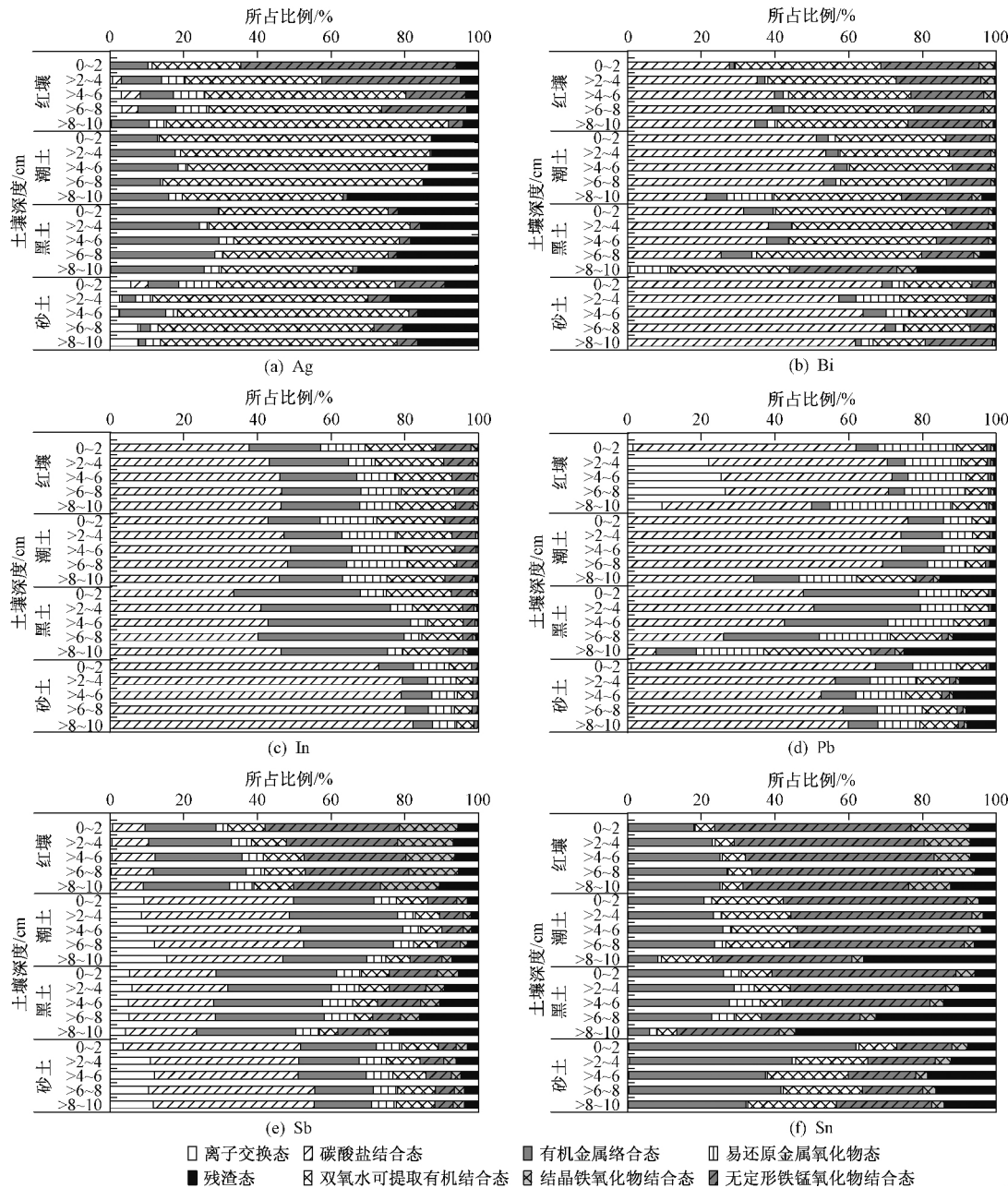


图 3 自然淋溶 4 a 后土壤中不同重金属的形态组成

Fig. 3 Chemical fractions of heavy metals in four soils after leaching for four years

在红壤中的迁移速率最慢。潮土、黑土和砂土中有一定量的碳酸盐结合态与离子交换态 Sb (3.8% ~ 15.5%) 其迁移速率高于红壤。4 种土壤中,砂土中离子交换态 Sb 所占比例最高,红壤的最低,潮土和黑土居中,这与 Sb 在土壤中的存在形式有关。Tighe 等^[26]研究表明,土壤中 Sb 以 $Sb(OH)_6^-$ 形式存在,在碱性条件下更利于向溶解的方向转化,由于砂土 pH 最高,故砂土中离子交换态 Sb 所占比例最高。此外, Sb 容易被土壤中的金属氧化物所吸附^[27-28],因此铁含量较高的红壤中无定形铁锰氧化物结合态 Sb 所

占比例最高。

自然淋溶后,红壤、黑土和潮土 3 种土壤中 Sn 的形态与淋溶前接近,均主要为无定形铁锰氧化物结合态(12.6% ~ 53.2%)以及有机金属络合态(5.8% ~ 61.5%)(见图 3)。Sb 和 Sn 之间原子半径较为接近,二者在土壤中的化学行为也比较类似,在土壤中的含量均较小,因此在形态分布上差异不大。

在 4 种土壤中,Ag 均以双氧水可提取有机结合态(24.1% ~ 76.6%)为主,其次为残渣态(3.2% ~ 35.6%)和有机金属络合态(9.0% ~ 29.5%)。卢

扬^[29]在水稻土中同样得出外源 Ag 主要转化为有机结合态的结果,但其研究中,残渣态 Ag 所占比例较高,这可能是由于在南方高温、高湿环境下重金属形态转化较快,北方半湿润地区形态转化较慢,导致该研究土壤中残渣态 Ag 含量较低。

Bi 与 In 的形态组成相似,主要为碳酸盐结合态(21.3%~82.2%);此外,Bi 的双氧水可提取有机结合态所占比例(16.2%~46.3%)较高,而 In 的机金属络合态所占比例(5.3%~39.7%)较高。模拟试验前、后土壤中 Bi 与 In 形态组成均差异不大,说明二者有相似的化学行为。这 2 种重金属在自然界中主要以三价 Bi_2O_3 和 In_2O_3 的形式存在^[30],由此导致二者在土壤中存在形态和转化的相似性。同时 Pb 的原子半径与 In 的相似,土壤中 $w(\text{Pb})$ 远超过 $w(\text{In})$,因此在土壤稳定形态中二者之间可能产生竞争。

总体而言,外源加入的重金属经过自然淋溶后形态趋于稳定,但与模拟试验前相比,离子交换态和碳酸盐结合态所占比例仍然很高。Sb 与 Sn 形态分布较为类似,Bi 与 In 形态分布较为类似,其他重金属之间形态差异较大。与 Pb 相比,Ag、Bi、Sn 的形态较为稳定,残渣态等形态所占比例明显高于 Pb,故 Ag、Bi、Sn 经过 4 a 的自然淋溶后在土壤中的迁移风险均低于 Pb。

3 结论

a) 大型土柱经过 4 a 自然淋溶后,残留在土壤中的 Pb 等重金属主要分布在土壤表层(0~30 cm),红壤中重金属的残留率最高,砂土最低。

b) 重金属在 >100~135 cm 的红壤中迁移速率较低,而在该深度范围内的砂土中迁移速率较高,环境风险较高。

c) 与 Ag、Bi、In、Sb、Sn 相比,红壤中 Pb 的迁移风险较低,潮土和黑土中需要关注 Ag 和 Sb 替代 Pb 后对深层土壤和地下水造成的风险,而砂土中 Sn 和 Sb 的迁移风险需要格外关注。

d) 土壤中重金属经过自然淋溶后,形态分布向稳定形态转化,但与试验前相比,离子交换态和碳酸盐结合态等可移动性较强的形态所占比例仍然很高,今后需要进一步揭示土壤理化性质在重金属迁移和形态转化中所起的作用,以期为零铅化的推进提供理论依据。

参考文献(References):

- [1] 程新伟. 土壤铅污染研究进展[J]. 地下水, 2011, 33(1): 65-68.

- CHENG Xinwei. Research progress of lead pollution on soils[J]. Ground Water, 2011, 33(1): 65-68.
- [2] 黄冠星, 孙继朝, 汪珊, 等. 珠江三角洲平原典型区地下水中铅的污染特征[J]. 环境化学, 2008, 27(4): 533-534.
- HUANG Gaunxing, SUN Jichao, WANG Shan, et al. Pollution characteristics of lead in groundwater in the typical area of the Pearl River Delta plain[J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(4): 533-534.
- [3] CAO X, MA L Q, CHEN M, et al. Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA[J]. The Science of the Total Environment, 2003, 307(1/2/3): 179-189.
- [4] JAMSHID L, MANZOO R, HOSSEIN A Z. Ultra-trace determination of silver in water samples by electro thermal atomic absorption spectrometry after preconcentration with a ligand-less cloud point extraction methodology[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1/2): 458-463.
- [5] 张辉, 朱立群. 用于锌银蓄电池氧化银电极的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(6): 1124-1128.
- ZHANG Hui, ZHU Liqun. Developments of silver oxide electrode in silver-zinc storage batteries[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(6): 1124-1128.
- [6] LIANG Y, BRADFORD S A, SIMUNEK J, et al. Retention and remobilization of stabilized silver nanoparticles in an undisturbed loamy sand soil[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(21): 12229-12237.
- [7] MURATA T. Bismuth solubility through binding by various organic compounds and naturally occurring soil organic matter[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, 2010, 45(6): 746-753.
- [8] ZHANG H, LI L, ZHOU S. Kinetic modeling of antimony (V) adsorption-desorption and transport in soils[J]. Chemosphere, 2014, 111: 434-440.
- [9] MARTIN W A, LEE L S, SCHWAB P. Antimony migration trends from a small arms firing range compared to lead, copper, and zinc[J]. The Science of the Total Environment, 2013, 463/464: 222-228.
- [10] OKKENHAUG G, AMSTATTER K, LASSEN B H, et al. Antimony (Sb) contaminated shooting range soil: Sb mobility and immobilization by soil amendments[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(12): 6431-6439.
- [11] HOU H, TAKAMATSU T M, KOSHIKAWA K M. Migration of silver, indium, tin, antimony and bismuth, and variations in their chemical speciation on addition to uncontaminated soils[J]. Soil Science, 2005, 170(8): 624-639.
- [12] CITEAU L, LAMY I, ELSASS F. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use[J]. Colloids Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 217(1/2): 11-19.
- [13] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat[J]. Environmental Pollution, 2007, 145(1): 365-373.

- [14] 郭莹莹, 黄泽春, 王琪, 等. 电子废物酸浴处置区附近农田土壤重金属污染特征[J]. 环境科学研究 2011 24(5): 580-586.
GUO Yingying, HUANG Zechun, WANG Qi, *et al.* Pollution characteristics of heavy metals in agricultural soils near an e-waste acid washing treatment site [J]. Research of Environmental Sciences 2014 24(5): 53-54.
- [15] TAKAMATSUT, KOSHIKAWA M K, WATANABE M *et al.* Design of a meso-scale indoor lysimeter for undisturbed soil to investigate the behavior of solutes in soil [J]. European Journal of Soil Science 2007 58(1): 329-334.
- [16] HOU H, YAO N, LI J N, *et al.* Migration and leaching risk of extraneous antimony in three representative soils of China: lysimeter and batch experiments [J]. Chemosphere, 2013, 93(9): 1980-1988.
- [17] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2008: 25-200.
- [18] HOU H, TAKAMATSU T, KOSHIKAWA K M. Concentrations of Ag, In, Sn, Bi, Sb, and their chemical fractionation in typical soils in Japan [J]. European Journal of Soil Science 2006 2(57): 214-227.
- [19] TYLER G, OLSSON T. Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity [J]. European Journal of Soil Science 2001 52(1): 151-165.
- [20] CABRERA C, LOPEZ M C, GALLEGO C, *et al.* Lead contamination levels in potable irrigation and waste waters from an industrial area in southern Spain [J]. Science of the Total Environment, 1995, 159(1): 17-21.
- [21] FAN J X, WANG Y J, CUI X D, *et al.* Sorption isotherms and kinetics of Sb(V) on several Chinese soils with different physicochemical properties [J]. Journal of Soils and Sediments, 2013, 13(2): 344-353.
- [22] 严明书, 李武斌, 杨乐超, 等. 重庆渝北地区土壤重金属形态特征及其有效性评价[J]. 环境科学研究 2014 27(1): 64-70.
YAN Mingshu, LI Wubin, YANG Lechao, *et al.* Speciation characteristics and effectiveness assessment of heavy metals in soils in Yubei District, Chongqing [J]. Research of Environmental Sciences 2014 27(1): 64-70.
- [23] LAMY I, VAN OORT F, DERE C, *et al.* Use of major-and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater [J]. European Journal of Soil Science, 2006 57(5): 731-740.
- [24] TIGHE M, LOCKWOOD P V, ASHLEY P M *et al.* The availability and mobility of arsenic and antimony in an acid sulfate soil pasture system [J]. The Science of the Total Environment 2013 463/464: 151-160.
- [25] MASSOUDIEH A, GINN T R. Modelling of pollutants in complex environmental systems: colloid-facilitated contaminant transport in unsaturated porous media [M]. Glensdale: ILM Publications 2010: 263-283.
- [26] TIGHE M, LOCKWOOD P, WILSON S. Adsorption of antimony (V) by floodplain soils, amorphous iron (III) hydroxide and humic acid [J]. Journal of Environmental Monitoring 2005 7(12): 1177-1185.
- [27] WILSON S C, LOCKWOOD P V, ASHLEY P M, *et al.* The chemistry and behavior of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review [J]. Environmental Pollution 2010 158(5): 1169-1181.
- [28] HUANG Y, CHEN Z, LIU W. Influence of iron plaque and cultivars on antimony uptake by and translocation in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings exposed to Sb(III) or Sb(V) [J]. Plant Soil 2012 352(1/2): 41-49.
- [29] 卢扬. 外源银在土壤中形态变化及银在水稻体中分布规律的研究[D]. 重庆: 西南大学 2006.
- [30] NORMAN N C. Chemistry of arsenic, antimony and bismuth [M]. London: Springer, 1998: 41-43.

(责任编辑: 周巧富)