

三峡库区重庆段土壤某些重金属污染的 矿物学方法评价

王长秋, 郑 佳, 鲁安怀

(北京大学 地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

摘 要: 分析了三峡库区重庆段 51 件土壤样品的矿物组成, 结果表明, 石英、斜长石和钾长石是土壤中主要矿物, 大部分样品中石英的含量高, 主要粘土矿物是伊利石, 其次是蒙脱石, 其他矿物含量较低。同时, 参比国家水质标准, 根据土壤对金属离子的临界吸附量公式计算了样品重金属污染的阈值, 对样品进行了 Cd、Hg、Pb、Cu 的污染状况评价。结果表明, 土壤中污染元素的含量与生态效应评价并不一致, Cd 和 Hg 的污染尚未达到临界值, 危险性较小, 但不能因此忽视地球化学定时炸弹的风险, Pb 和 Cu 的污染严重。由于包括母岩在内的样品的评价结果显示污染, 可能反映研究区的地球化学背景, 需要采取有效措施改善和预防目前和将来的污染危害。

关键词: 重金属污染评价 矿物 土壤 重庆

中图分类号: P579 X53

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0569-08

The mineralogical evaluation of some heavy metals pollution in soils within Chongqing segment of the Three Gorges Reservoir

WANG Chang-qiu, ZHENG Jia and LU An-huai

(School of Earth and Space Sciences, Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education,
Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The association and content of minerals in 51 soil samples from Chongqing segment of the Three Gorges Reservoir were investigated by XRD. The results indicate that quartz, plagioclase and K-feldspar comprise main mineral species in the soils, and quartz content is high in most samples. Clay minerals in the samples are composed mainly of illite and montmorillonite, together with minor other minerals. By reference to the surface water body quality standard, the authors calculated the thresholds of pollution of heavy metals Cd, Hg, Pb, Cu in the soils using the formula of critical adsorption capability of metal ions adsorbed on soil minerals, and evaluated the pollution situation of these soils. The results show that the contents of contaminative elements in the soils are inconsistent with their assessment values of ecologic effect. The contents of Cd and Hg in the soils fail to reach the critical values of pollution, and the risk of geochemical time bomb for the two harmful elements should not be neglected in the area. There exists serious pollution of Pb and Cu in the studied soils as well as in their parent rocks, which probably reflects the high geochemical background of the two elements in this area.

Key words: evaluation of heavy metal pollution; mineral; soil; Chongqing

土壤中有毒有害元素含量的高低,并不是直接判定土壤环境质量的唯一标志(鲁安怀,1999)。重金属与土壤矿物之间具有环境平衡关系。研究土壤重金属污染,不仅要测量污染元素的含量,还必须考虑它们在土壤中的赋存形式。被土壤

稳定吸附的污染元素难以进入水圈,相应地也就不构成污染。

土壤质量 95% 以上由矿物组成(朱鹤键等,1992;王明光,2000)。土壤中的矿物,尤其是铁锰氧化物矿物和粘土矿物对重金属离子具有较强的吸附作用(陆景冈,1997;鲁安怀,

收稿日期:2007-09-30;修订日期:2007-10-12

基金项目:国家重点基础发展计划资助项目(2007CB815600)

作者简介:王长秋(1965-),男,博士,副教授,研究方向 环境矿物学, E-mail: cqwang@pku.edu.cn

1999, 2001, Bradl, 2004), 直接制约土壤中重金属元素的赋存状态。因此, 对土壤中重金属离子行为的研究, 必须充分考虑土壤中矿物与金属离子的相互作用。土壤环境质量矿物学评价方法(鲁安怀, 2005), 就是通过查明土壤矿物组成和含量、测定不同矿物对土壤重金属元素饱和吸附量等, 来评价土壤重金属元素环境质量。郑佳等(2006)引入特定温度下单层化学吸附的 Langmuir 等温式中覆盖度(θ)的概念, 提出了计算矿物吸附溶液中金属离子的覆盖度, 进而获得吸附量的数学公式, 推导了土壤中矿物与地表水达到化学平衡时的临界吸附量公式。利用该公式可以根据任意条件下矿物吸附金属离子的吸附量得到最大吸附量和临界吸附量, 从而可以将一定条件(pH 值、初始金属离子浓度)下获得的矿物吸附金属离子具体实验数据推广, 计算出土壤总体吸附量。

本文分析了三峡库区重庆段土壤样品中的矿物组成特征, 参比国家标准地表水环境质量标准(GHGB1-1999), 根据郑佳等(2006)提出的公式计算了样品对重金属 Cd、Hg、Pb、Cu 的临界吸附量, 对土壤重金属污染状况进行了评价。

1 研究区概况

研究区位于长江流域三峡库区重庆段, 上起重庆主城区, 下至与湖北省交界的巫山县, 沿长江两岸分布有重庆、涪陵、万州等 10 个市、区、县(图 1)。区内汇集长江及其支流、川东平行岭谷、齐耀山、大巴山等多种自然景观, 地形高度、坡度变化较大。地貌类型主要为河谷平原、侵蚀剥蚀台地、丘陵、低山、中山、褶皱抬升低山、中山及喀斯特地貌等。海拔 500 m 以下的丘陵区主要为农耕区, 海拔 500~1 500 m 的低山和中山分布有林被。

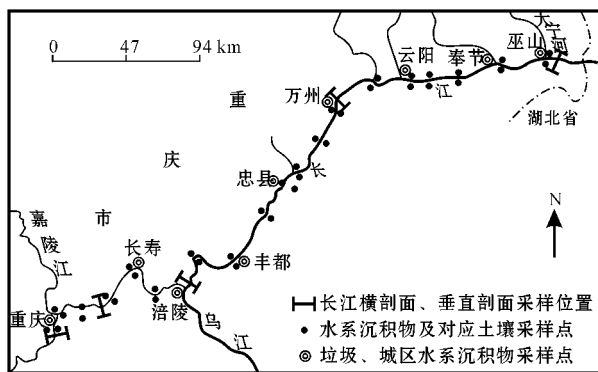


图 1 采样位置示意图

Fig. 1 Simplified distribution map of soil samples

区内出露地层主要为二叠系、三叠系、侏罗系。岩石建造为二叠纪和三叠纪碳酸盐岩夹碎屑岩及含煤碎屑岩建造、侏罗纪碎屑岩等。土壤母质主要为碳酸盐岩、碎屑岩风化形成的残积物、坡积物、残坡积物。土壤类型主要为紫色土、石灰土、黄壤、水稻土等。在长江两岸河谷地带或阶地上有少量冲

洪积物母质形成的土壤, 但其分布范围较窄, 一般距长江干流不超过 1 km(唐将, 2005)。

重庆地区气候温暖潮湿。多年年均温度 18.1℃, 最热月均温度 28.4℃, 极端最高气温 43.5℃, 最冷月均温度 7.0℃, 极端最低气温 -4.4℃, 大于 10℃ 的年积温为 5 719~6 384℃, 多年年均无霜期 299 d, 多年年均日照 1 302 h, 多年平均降雨量 1 087~1 400 mm, 相对湿度 79%~82%(唐将等, 2005)。

2 研究样品

样品采自重庆市三峡库区的残坡积型母质土壤、沿江主要城镇生活垃圾场土壤和各主要城镇排污口水系沉积物。采样位置见图 1, 样品类型见表 1。其中, 长江重庆段各县城主要垃圾场的垃圾土样品 15 件, 各县城入长江主要排污口水系沉积物样品 13 件, 土壤与水系沉积物混合样品 2 件, 砂泥岩母质土壤样品 4 件, 含炭质页岩泥灰岩母质土壤样品 4 件, 页岩母质土壤和页岩样品 5 件, 砂岩母质土壤和砂岩样品 4 件, 泥岩母质土壤和泥岩样品 4 件。

样品提供者同时给出了土壤 pH 值和重金属含量数据。样品 pH 值用电位法于采样现场测定。重金属含量由成都地质综合岩矿测试中心分析, 测试过程及结果受中国地质调查局测试分析质量监控组监控及检查验收(唐将, 2005)。其中 Cd 用原子吸收光谱法分析, Hg 用原子荧光光谱分析, Cu、Pb 用 X 射线荧光光谱分析。

样品的矿物含量由 XRD 定量分析获得, 具体方法是: 将原始样品自然晾晒或低温(40℃ 以下)烘干, 经用木棒敲打或揉搓, 以防固结成块; 干燥样品通过 20 目尼龙筛筛分; 分别把样品用玛瑙研钵磨至 300 目, 压制在粉晶 X 射线衍射仪用玻璃载物片上, 在北京大学微构分析实验室利用日本理学高功率旋转阳极(1 200 kV)X 射线衍射仪(RIGAKU-RA)进行测试, 测定条件为 CuK α 、40 kV、100 mA, 扫描区域 $2\theta = 2.6 \sim 75.0^\circ$, 扫描方式 $4^\circ/\text{min}$; 获得每个样品衍射图后, 根据衍射角、衍射峰、参比强度、相对强度等分析每个样品中矿物种类, 并利用专门软件计算出其含量。测试单位样品的矿物含量和重金属元素含量列于表 2。

分析结果(表 2)表明, 垃圾土中石英含量多在 $1/3$ 以上, 最高达 $1/2$; 斜长石和钾长石的含量多在 20%~40%, 且互有消长; 各种粘土矿物占垃圾土矿物含量的 20% 左右, 最主要的是伊利石, 而高岭石、蒙脱石和绿泥石含量依次减少, 并且它们的总量较低。方解石和白云石两种碳酸盐矿物也占有一定的比例, 多在 15% 左右。个别样品含一定量的赤铁矿, 其余矿物含量可以忽略不计。

长江水系沉积物和土壤与水系沉积物混合区样品的矿物组成与垃圾土相似, 只是碳酸盐矿物中以白云石为主, 且总量也相对偏高。

砂泥岩母质土壤矿物几乎完全由石英、斜长石和钾长石

表 1 土壤样品类型

Table 1 Types of soil samples

样号	样品类型
W05	生活垃圾
W07	污水沟中的废物和淤泥
W10	生活垃圾
W12	
W13	污水沟中淤泥,内有生活垃圾
W14	新堆积的生活垃圾
W15	生活垃圾
W16	
W18	
W20	
W22	
W23	
W24	
W28	生活污水沟旁淤泥,内有垃圾等
②T01	长江水系沉积物样品
②T02	
②T03	
②T0301	
②T0302	
②T0303	
②T0304	
②T0305	
②T04	
②T0401	
②T0402	
②T0403	
②T0404	
②T0405	
②T05	土壤与水系沉积物混合区样品
②T06	
②T07	砂泥岩母质土壤
②T08	
②T09	
②T10	
9124	含炭质页岩泥灰岩母质土壤
9123	
3754	
3872	
SP010501	页岩母质土壤 (01 至 04 样号为从地表向下)
SP010502	
SP010503	
SP010504	
SP010505	页岩
SP060201	砂岩母质土壤 (01 至 03 样号为从地表向下)
SP060202	
SP060203	
SP060205	砂岩
SP070101	泥岩母质土壤 (01 至 03 样号为从地表向下)
SP070102	
SP070103	
SP070105	
	泥岩

组成,其中石英约占矿物总量的 40%,部分样品中伊利石也占一定比例(约 10%~20%),其他矿物含量可以忽略不计。

砂岩母质土壤与砂岩样品中矿物仍主要是石英、斜长石和钾长石,相对含量依次降低,其他矿物可以忽略不计。

泥岩母质土壤与泥岩样品中石英、斜长石和钾长石依然是主要矿物,部分样品中斜长石的相对含量超过石英 主要粘土矿物是伊利石,其次是蒙脱石。赤铁矿也有一定含量(约 5%)。

页岩母质土壤与页岩样品几乎完全由石英构成,长石含量在 5%~10%,部分样品含一定比例(10% 以下)绿泥石或蒙脱石、伊利石。

含炭质页岩泥灰岩母质土壤中矿物或主要由石英组成,或主要由方解石和石英组成。前者尚含约 10%~15% 的长石,其他矿物含量都较低。

3 评价方法

鲁安怀(2005)提出,土壤对金属离子的吸附量取决于组成土壤的组分(主要是常见的无机矿物的吸附量)。在不考虑竞争吸附的情况下,土壤对金属离子吸附量可以通过土壤中单个的矿物对金属离子的吸附量加权平均得到,进而提出了土壤重金属环境质量矿物学评价方法,即在利用生态地球化学方法所完成的元素总量调查成果的基础上,开展单元性与剖面性土壤矿物组成与含量测定,查明表层和深层土壤的矿物组成和分布,根据土壤中重金属赋存状态,评价土壤环境质量及农业地质环境。根据郑佳等(2006)提出的土壤中矿物与地表水达到化学平衡时的临界吸附量公式,可以计算出土壤总体吸附量。

那么,什么情况下可以认为土壤没有污染,什么情况则存在污染的风险?

自然界中,土壤并非单独存在,地表水与土壤中的矿物不断的作用,最终会达到平衡。为简单起见,假设土壤中的每种矿物只吸附一种金属离子,并恰好达到临界覆盖度。取一定量的土壤,加入一定比例的纯净水,搅拌直到平衡。这时土壤吸附金属离子将转移到水中,使得水中金属离子的浓度上升,而土壤中吸附的金属离子总量和相应的覆盖度下降,没有达到临界覆盖度。如果人为地逐渐提高水中的金属离子含量,这样最后达到平衡时土壤中的矿物吸附金属离子的覆盖度下降的幅度会逐渐减少。最后,当初始加入水中的金属离子浓度恰好是临界浓度时,达到平衡时土壤中的矿物吸附金属离子的覆盖度保持在临界覆盖度,而水中的金属离子也是临界覆盖度。此时,把水中的金属离子全部转入土壤中,土壤中的金属离子总量称为该金属离子污染的阈值。如果土壤中的金属离子含量低于阈值,pH 值和水土比条件不变,只要初始状态的水中金属离子浓度没有达到国家标准的临界值,水和土壤中的矿物达到平衡后,水仍然不会达到国家标准的临

表 2 重庆土壤样品矿物含量和元素含量表
Table 2 Contents of minerals and elements in Chongqing soil

样号	矿物含量($w_B/\%$)													pH 值	元素含量($w_B/10^{-6}$)			
	蒙脱石	伊利石	高岭石	绿泥石	石英	方解石	白云石	斜长石	钾长石	赤铁矿	闪石	石膏	沸石		Cd	Hg	Cu	Pb
W05	2	12	4	0	31	8	4	26	11	1	1	0	0	8.29	0.53	0.201	49.27	39.69
W07	1	5	1	0	50	3	2	23	14	1	0	0	0	7.85	0.44	0.12	42.88	43.34
W10	1	14	4	2	34	10	9	22	5	0	0	0	0	8.01	0.51	0.193	56.76	60
W12	1	11	1	1	49	3	1	21	12	0	0	0	0	7.94	0.46	0.155	35.09	46.6
W13	0	7	2	0	46	7	2	26	8	3	0	0	0	7.75	0.64	0.906	39.92	31.8
W14	3	18	5	0	34	7	9	13	8	0	3	0	0	8.28	0.86	0.125	55.38	43.57
W15	1	13	4	2	40	12	6	12	7	0	2	0	0	8.09	1.08	0.401	44.3	61.73
W16	1	8	2	1	24	13	7	11	32	1	0	0	0	8.23	0.64	0.168	36.61	32.48
W18	2	16	4	2	35	11	2	14	13	0	1	0	1	8.49	2.28	0.392	179.1	841.3
W20	0	10	4	0	35	5	8	7	12	16	0	3	0	7.40	1.74	0.149	103.3	110.7
W22	2	12	3	2	43	5	3	21	8	1	0	0	0	7.99	0.62	0.8	129.4	169.6
W23	1	9	1	0	30	4	5	32	12	4	0	1	0	7.70	0.84	0.212	85.8	57.23
W24	2	15	5	2	32	6	4	20	12	2	0	0	0	8.14	0.8	0.148	560.9	446.2
W28	3	16	4	2	42	6	4	14	6	0	3	0	0	7.87	0.86	0.4	54.13	62.23
2T01	1	6	2	2	32	12	13	12	14	1	4	0	0	8.83	0.7	0.036	40.93	37.01
2T02	1	8	3	2	37	8	15	16	8	1	1	0	0	8.79	0.415	0.052	42.29	33.84
2T03	1	7	2	1	32	5	16	17	14	2	1	0	0	8.73	0.532	0.045	44.63	45.99
2T0301	1	10	4	2	28	7	15	15	15	0	2	0	0	8.58	0.62	0.062	51.85	56.58
2T0302	1	9	3	2	37	6	12	14	14	1	1	0	0	8.64	0.58	0.047	49.15	47.76
2T0303	1	9	3	2	32	6	16	19	10	0	2	0	0	8.74	0.54	0.042	47.62	38.7
2T0304	2	11	3	2	36	6	12	19	6	1	2	0	0	8.75	0.54	0.054	51.44	50.59
2T0305	1	7	3	1	33	6	13	25	10	1	1	0	0	8.69	0.483	0.055	45.83	34.82
2T04	1	7	2	2	34	6	11	13	22	0	1	0	0	8.79	0.424	0.034	42.85	35.6
2T0401	2	11	4	3	34	7	17	13	8	0	1	0	0	8.36	1.04	0.117	72.6	110.4
2T0402	2	12	4	2	32	7	9	12	19	1	2	0	0	8.48	0.58	0.052	55.03	44.1
2T0403	1	9	3	2	36	8	16	13	9	1	1	0	0	8.56	0.56	0.058	53.3	53.04
2T0404	1	6	2	1	30	5	28	18	8	0	1	0	0	8.74	0.355	0.04	43.08	30.26
2T0405	1	6	2	1	41	5	14	22	7	1	0	0	0	8.66	0.441	0.051	51.39	37.8
2T05	4	8	2	1	47	1	1	17	16	2	1	0	0	8.16	0.16	0.053	27.01	20.85
2T06	2	15	4	3	38	8	6	15	8	1	1	0	0	8.53	0.455	0.111	48.36	42.05
2T07	4	6	1	2	42	0	0	26	17	2	0	0	0	7.17	0.203	0.112	25.8	22.54
2T08	2	19	3	2	45	0	0	18	7	1	2	0	0	8.15	0.219	0.115	37.27	18.71
2T09	4	8	2	2	36	0	0	36	10	2	0	0	0	7.57	0.216	0.071	25.06	19.73
2T10	0	7	0	0	43	0	0	26	23	1	0	0	0	8.02	0.179	0.179	31.34	27.17
9124	0	9	0	0	73	0	0	4	14	0	0	0	0	7.84	0.62	0.18	47.86	31.43
9123	6	4	3	5	69	0	0	4	10	0	0	0	0	5.41	0.58	0.13	38.53	35.15
3754	0	5	0	0	84	0	0	2	9	0	0	0	0	7.78	0.46	0.16	45.87	38.8
3872	0	5	0	0	41	49	0	1	3	0	0	0	0	8.09	0.4	0.242	51.43	38.84
SP010501	1	5	1	1	82	0	0	5	6	0	0	0	0	5.71	3.20	0.1	43.4	31.8
SP010502	1	7	1	0	81	0	0	4	7	0	0	0	0	6.13	2.45	0.095	38.6	32.9
SP010503	1	4	1	0	86	0	0	2	6	0	0	0	0	6.62	0.31	0.086	38.1	30.4
SP010504	2	4	2	3	82	0	0	3	3	0	0	0	0	6.66	0.50	0.159	46.2	30.3
SP010505	9	0	0	10	80	0	0	0	0	0	0	0	0	7.60	0.58	0.151	94.3	23.7
SP060201	0	2	0	0	45	0	0	31	21	1	0	0	0	6.14	0.19	0.165	12.3	22.4
SP060202	0	3	0	1	50	0	0	30	15	1	0	0	0	6.85	0.10	0.283	12.9	20.5
SP060203	1	2	0	1	46	0	0	34	13	1	0	0	1	7.39	0.10	0.225	11.8	18.6
SP060205	0	3	0	0	28	1	0	44	20	1	0	0	1	8.18	0.10	0.035	21.6	16.3
SP070101	6	9	2	2	36	0	0	32	10	3	0	0	0	6.98	0.15	0.041	32.4	25.4
SP070102	6	9	2	2	39	0	0	27	11	3	0	0	0	7.64	0.13	0.057	29.7	26.1
SP070103	5	7	1	1	28	0	0	51	4	3	0	0	0	7.78	0.13	0.044	29.8	27.1
SP070105	7	13	1	2	42	0	0	23	7	4	0	0	0	7.70	0.10	0.036	40.7	30.5

界值。这样的土壤不会造成对水的污染,可以认为是绝对安全的。

在土壤-水体系中运用上述模型,理论上应该采用与矿物接触并达到化学平衡的土壤溶液中金属离子的临界浓度作为标准。实际操作中,由于土壤溶液中污染物浓度的标准缺失,无法获取土壤溶液的临界浓度的数据,为此笔者假设土壤中的矿物与地表水中的金属离子达到平衡,可以借用地表水的环境质量标准来衡量污染程度。中华人民共和国国家标准地表水环境质量标准(GHQB1-1999)将地表水划分为 5 级,分别给出了常见的污染元素允许的最大浓度,这可以视为区分污染与否或者污染程度达到何种级别的临界值。根据这 5 类水质标准规定的金属元素的浓度的最大值,可以分别计算出一定的土壤 pH 值条件下,土壤中的矿物吸附水中的金属离子达到平衡时,水体中的金属离子浓度符合一定水质标准时相应的临界覆盖度,进而获得临界吸附量。

显然某种重金属离子的阈值与土壤中的矿物种类和含量、水土比例和土壤的 pH 值有关。具体评价方法、步骤及相关数学公式如下:

(1) 测定土壤的 pH 值,计算氢离子浓度 $[H^+]$;

(2) 测定土壤中某种污染物金属元素 j 的含量,计为 Q_j ;

(3) 测定土壤中的矿物种类及含量,得到单个矿物 i 的含量为 C_i ;

(4) 确定一定的水质条件下某种金属离子 j 的临界浓度 M_j ;

(5) 利用覆盖度公式,分别计算单个矿物 i 在该条件下的临界覆盖度 θ_{ij} :

$$\theta_{ij} = K_{int,i} M_j / (K_{1,i} [H^+]^2 + [H^+] + K_{2,i} + K_{int,i,j} M_j) \quad (1)$$

其中, $K_{1,i}$ 和 $K_{2,i}$ 表示矿物 i 的质子化常数, $K_{int,i}$ 表示矿物 i 吸附金属离子 j 的本征平衡常数,计算用到的 K 值参见郑佳(2006);

(6) 计算单个矿物 i 的临界吸附量 S_{ij} :

$$S_{ij} = \theta_{ij} \times S_{max} \quad (2)$$

(7) 矿物的临界吸附量加权平均得到土壤的临界吸附量 L_j :

$$L_j = \sum_{i=1}^n C_i S_{ij} \quad (3)$$

(8) 根据当地条件求出水土比 λ ,进而得出临界浓度的水体中留存的金属离子 j 的总量 A_j :

$$A_j = \lambda \times M_j \quad (4)$$

(9) 土壤的临界吸附量 L_j 和水中留存的污染物总量 A_j 相加,得到土壤污染的计算阈值 L'_j :

$$L'_j = L_j + A_j \quad (5)$$

(10) 将实测值 Q_j 与计算值 L'_j 进行比较,求出生态效应值 E_j ,并判断污染程度:

$$E'_j = Q_j / L'_j - 1 \quad (6)$$

根据生态效应值 E_j 的大小可评价单元土壤中金属离子的污染情况。 $E_j = 0$ 是土壤污染与否的分界点。 $E_j < 0$ 时,土

壤没有遭到污染; $E_j > 0$,则土壤存在污染。污染程度可根据 E_j 的相对大小判定。

通常土壤物理学中的含水量指水与干土的比(杨文治等, 2000)。安俊岭等(1999)用长期土壤酸化模型(LTSAM)研究土壤酸化过程的长期效应,定义进入土壤的入渗水通量等于净降水率。王里奥等(2000)用水量平衡法考虑收集和控制由暴雨形成的渗滤液和地表水,对中小型填埋场按 20 a 一遇的持续 24 h 的最大暴雨量计算,对于大型填埋场可按 50 a 一遇的持续 24 h 的最大暴雨量计算。

根据研究区重庆重庆的最大降雨量及地表土层厚度,可以得到其水土比,具体计算如下:将日最大降雨量 385 mm 折合成水量,除以地表 20 cm 厚度耕作层中的土壤(其相对密度按 2.65 计算),得到水土比。本研究中采用的水土比为 0.726。

4 评价结果

运用前述方法对样品的数据进行计算,结果如表 3 所示。

总体上,该地区 Cd 污染尚未达到临界值,危险性较小。需要强调的是,土壤中 Cd 的含量与生态效应评价价值并不一致。部分样品(W15、W20、②T0401)中 Cd 含量较高,但由于土壤矿物的吸附,并不构成污染。而个别样品如 9124、3754、SP010504 和 SP010505, Cd 的总量并不高,但已经接近临界吸附,污染的危险性较大。

Hg 的污染尚未达到临界值,危险性较小。一个可能的原因是研究区土壤 pH 值相对较高,导致 Hg 在矿物表面达到饱和和吸附。但重庆是酸雨威胁严重的地区,当长期处于酸雨环境,导致土壤 pH 降低到一定程度时,可能使目前被吸附而固定的 Hg 忽然释放,因此依然需要预防地球化学定时炸弹的风险。

该地区是 Pb 污染的重灾区,大部分样品评价结果表明污染程度已经非常严重。污染最严重的样品 W18 来自生活垃圾。只有极个别样品(②T09、SP060205、SP070101、SP070103)尚未达到污染的阈值。由于包括母岩在内的样品的评价结果显示污染,可能反应研究区的地球化学背景,需要注意潜在的危险性。

Cu 污染也很严重。危险性最大的样品来自生活垃圾(尤其是 W18、W24)和含炭质页岩泥灰岩母质土壤(9123、3754 和 3872)。水系沉积物和其他母质土壤污染相对较轻,但也超过了阈值。

5 结论

本文将土壤重金属污染矿物学评价方法应用到实际中,评价了重庆市三峡库区的残坡积型母质土壤、沿江主要城镇生活垃圾场土壤和各主要城镇排污口水系沉积物样品共 51 件。

表 3 重庆土壤样品评价值
Table 3 Evaluation values of some heavy metals pollution of Chongqing soil

样号	Cd						Cu						Hg						Pb											
	I			II, III, IV			V			I			II, III, IV, V			I, II, III			IV, V			I			II, III, IV			V		
	临界值	评价	II, III, IV	临界值	评价	II, III, IV	临界值	评价	V	临界值	评价	II, III, IV, V	临界值	评价	II, III, IV, V	临界值	评价	I, II, III	临界值	评价	IV, V	临界值	评价	I	临界值	评价	II, III, IV	临界值	评价	V
W05	12.91	-0.959	12.90	-0.959	12.90	-0.959	12.90	-0.959	13.41	2.674	13.41	2.674	23.16	-0.991	23.16	-0.991	23.16	-0.991	23.16	-0.991	22.12	0.795	22.12	0.795	22.11	0.795	22.11	0.795	22.11	0.795
W07	9.76	-0.955	9.75	-0.955	9.75	-0.955	9.75	-0.955	8.36	4.128	8.36	4.128	11.13	-0.989	11.13	-0.989	11.13	-0.989	11.13	-0.989	16.76	1.586	16.76	1.586	16.75	1.587	16.75	1.587	16.75	1.587
W10	12.22	-0.958	12.22	-0.958	12.22	-0.958	12.22	-0.958	9.96	4.700	9.96	4.700	23.93	-0.992	23.93	-0.992	23.93	-0.992	23.93	-0.992	18.71	2.207	18.71	2.207	18.70	2.208	18.70	2.208	18.70	2.208
W12	8.77	-0.948	8.77	-0.948	8.76	-0.948	8.76	-0.948	7.77	3.515	7.77	3.515	8.92	-0.983	8.92	-0.983	8.92	-0.983	8.92	-0.983	13.74	2.391	13.74	2.391	13.73	2.393	13.73	2.393	13.73	2.393
W13	12.78	-0.964	12.77	-0.964	12.77	-0.964	12.77	-0.964	7.01	4.694	7.01	4.694	17.72	-0.949	17.72	-0.949	17.72	-0.949	17.72	-0.949	23.74	0.340	23.74	0.340	23.73	0.340	23.73	0.340	23.73	0.340
W14	12.01	-0.928	12.01	-0.928	12.01	-0.928	12.01	-0.928	16.00	2.461	16.00	2.461	28.79	-0.996	28.79	-0.996	28.79	-0.996	28.79	-0.996	18.62	1.340	18.62	1.340	18.61	1.341	18.61	1.341	18.61	1.341
W15	10.86	-0.901	10.85	-0.900	10.85	-0.900	10.85	-0.900	9.15	3.839	9.15	3.839	22.76	-0.982	22.76	-0.982	22.76	-0.982	22.76	-0.982	16.29	2.790	16.29	2.790	16.28	2.792	16.28	2.792	16.28	2.792
W16	13.98	-0.954	13.98	-0.954	13.98	-0.954	13.98	-0.954	10.97	2.337	10.97	2.337	24.42	-0.993	24.42	-0.993	24.42	-0.993	24.42	-0.993	23.05	0.409	23.05	0.409	23.04	0.410	23.04	0.410	23.04	0.410
W18	11.32	-0.799	11.32	-0.799	11.32	-0.799	11.32	-0.799	12.49	13.336	12.49	13.337	22.12	-0.982	22.12	-0.982	22.12	-0.982	22.12	-0.982	17.99	45.764	17.99	45.764	17.98	45.784	17.98	45.784	17.98	45.786
W20	27.13	-0.936	27.12	-0.936	27.12	-0.936	27.12	-0.936	15.07	5.856	15.07	5.856	56.74	-0.997	56.74	-0.997	56.74	-0.997	56.74	-0.997	61.81	0.791	61.81	0.791	61.80	0.791	61.80	0.791	61.80	0.791
W22	10.97	-0.943	10.97	-0.943	10.97	-0.943	10.97	-0.943	12.20	9.606	12.20	9.606	19.25	-0.958	19.25	-0.958	19.25	-0.958	19.25	-0.958	18.61	8.114	18.61	8.114	18.60	8.118	18.60	8.118	18.60	8.119
W23	15.15	-0.945	15.14	-0.945	15.14	-0.945	15.14	-0.945	11.46	6.488	11.46	6.488	22.93	-0.991	22.93	-0.991	22.93	-0.991	22.93	-0.991	29.02	0.972	29.02	0.972	29.02	0.972	29.02	0.972	29.01	0.972
W24	13.69	-0.942	13.69	-0.942	13.69	-0.942	13.69	-0.942	13.83	39.543	13.83	39.543	25.55	-0.994	25.55	-0.994	25.55	-0.994	25.55	-0.994	24.69	17.073	24.69	17.073	24.68	17.078	24.68	17.078	24.68	17.079
W28	10.11	-0.915	10.11	-0.915	10.11	-0.915	10.11	-0.915	14.84	2.648	14.84	2.648	22.65	-0.982	22.65	-0.982	22.65	-0.982	22.65	-0.982	15.75	2.951	15.75	2.951	15.74	2.953	15.74	2.953	15.74	2.953
2T01	12.74	-0.945	12.73	-0.945	12.73	-0.945	12.73	-0.945	10.27	2.986	10.27	2.986	28.28	-0.999	28.28	-0.999	28.28	-0.999	28.28	-0.999	19.95	0.855	19.95	0.855	19.95	0.855	19.95	0.855	19.95	0.855
2T02	12.78	-0.968	12.78	-0.968	12.77	-0.968	12.77	-0.968	10.28	3.115	10.28	3.115	28.03	-0.998	28.03	-0.998	28.03	-0.998	28.03	-0.998	20.21	0.675	20.21	0.675	20.20	0.675	20.20	0.675	20.20	0.675
2T03	13.90	-0.962	13.90	-0.962	13.90	-0.962	13.90	-0.962	10.89	3.099	10.89	3.099	28.16	-0.998	28.16	-0.998	28.16	-0.998	28.16	-0.998	23.44	0.962	23.44	0.962	23.44	0.962	23.44	0.962	23.44	0.962
2T0301	12.61	-0.951	12.61	-0.951	12.61	-0.951	12.61	-0.951	10.25	4.057	10.25	4.057	25.86	-0.998	25.86	-0.998	25.86	-0.998	25.86	-0.998	19.39	1.917	19.39	1.917	19.39	1.918	19.39	1.918	19.39	1.918
2T0302	12.35	-0.953	12.35	-0.953	12.35	-0.953	12.35	-0.953	10.00	3.914	10.00	3.914	24.17	-0.998	24.17	-0.998	24.17	-0.998	24.17	-0.998	20.06	1.381	20.06	1.381	20.05	1.382	20.05	1.382	20.05	1.382
2T0303	12.17	-0.956	12.16	-0.956	12.16	-0.956	12.16	-0.956	9.96	3.782	9.96	3.782	24.96	-0.998	24.96	-0.998	24.96	-0.998	24.96	-0.998	18.34	1.110	18.34	1.110	18.34	1.111	18.33	1.111	18.33	1.111
2T0304	12.41	-0.956	12.41	-0.956	12.41	-0.956	12.41	-0.956	13.11	2.923	13.11	2.923	27.37	-0.998	27.37	-0.998	27.37	-0.998	27.37	-0.998	20.04	1.525	20.04	1.525	20.03	1.526	20.03	1.526	20.03	1.526
2T0305	13.12	-0.967	13.12	-0.967	13.12	-0.967	13.12	-0.967	10.48	3.374	10.48	3.374	24.61	-0.998	24.61	-0.998	24.61	-0.998	24.61	-0.998	21.59	0.613	21.59	0.613	21.58	0.613	21.58	0.613	21.58	0.614
2T04	11.28	-0.962	11.28	-0.962	11.28	-0.962	11.28	-0.962	9.40	3.557	9.40	3.557	19.60	-0.998	19.60	-0.998	19.60	-0.998	19.60	-0.998	17.36	1.051	17.36	1.051	17.35	1.051	17.35	1.051	17.35	1.051
2T0401	12.33	-0.916	12.33	-0.916	12.33	-0.916	12.33	-0.916	13.16	4.517	13.16	4.517	30.54	-0.996	30.54	-0.996	30.54	-0.996	30.54	-0.996	18.36	5.013	18.36	5.013	18.35	5.015	18.35	5.015	18.35	5.015
2T0402	13.07	-0.956	13.06	-0.956	13.06	-0.956	13.06	-0.956	13.52	3.071	13.52	3.071	26.59	-0.998	26.59	-0.998	26.59	-0.998	26.59	-0.998	21.78	1.025	21.78	1.025	21.77	1.025	21.77	1.025	21.77	1.026
2T0403	12.87	-0.956	12.87	-0.956	12.87	-0.956	12.87	-0.956	10.33	4.158	10.33	4.158	29.07	-0.998	29.07	-0.998	29.07	-0.998	29.07	-0.998	20.18	1.629	20.18	1.629	20.17	1.630	20.17	1.630	20.17	1.630

续表 3
Continued Table 3

样号	Cd				Cu				Hg				Pb			
	I		II, III, IV		V		I		II, III, IV				I		II, III, IV	
	临界值	评价	临界值	评价	临界值	评价	临界值	评价	临界值	评价	临界值	评价	临界值	评价	临界值	评价
2T0404	13.55	-0.974	13.55	-0.974	13.55	-0.974	10.80	2.988	10.80	2.988	32.90	-0.999	32.90	-0.999	19.33	0.565
2T0405	12.10	-0.964	12.10	-0.964	12.10	-0.964	9.83	4.226	9.83	4.226	23.72	-0.998	23.72	-0.998	19.37	0.952
2T05	10.88	-0.985	10.87	-0.985	10.87	-0.985	18.26	0.480	18.25	0.480	21.09	-0.997	21.09	-0.997	20.19	0.033
2T06	12.11	-0.962	12.11	-0.962	12.11	-0.962	12.91	2.745	12.91	2.745	25.44	-0.996	25.44	-0.996	19.95	1.107
2T07	11.08	-0.982	11.08	-0.982	11.08	-0.982	18.37	0.405	18.37	0.405	18.32	-0.994	18.32	-0.994	20.93	0.077
2T08	9.81	-0.978	9.80	-0.978	9.80	-0.978	11.44	2.259	11.43	2.259	14.26	-0.992	14.26	-0.992	17.00	0.100
2T09	11.93	-0.982	11.92	-0.982	11.92	-0.982	18.89	0.327	18.89	0.327	19.48	-0.996	19.48	-0.996	22.68	-0.130
2T10	9.98	-0.982	9.97	-0.982	9.97	-0.982	5.36	4.849	5.36	4.850	3.97	-0.955	3.97	-0.955	17.69	0.536
9124	5.69	-0.891	5.68	-0.891	5.68	-0.891	2.78	16.203	2.78	16.209	1.80	-0.900	1.80	-0.900	7.98	2.937
9123	6.07	-0.904	6.11	-0.905	6.11	-0.905	21.71	0.775	21.71	0.774	19.90	-0.993	19.91	-0.993	9.73	2.613
3754	4.38	-0.895	4.37	-0.895	4.37	-0.895	2.02	21.732	2.02	21.743	1.00	-0.840	1.00	-0.840	5.61	5.921
3872	12.88	-0.969	12.87	-0.969	12.87	-0.969	7.29	6.059	7.29	6.059	38.85	-0.994	38.85	-0.994	15.63	1.482
SP010501	4.75	-0.326	4.76	-0.328	4.76	-0.328	5.37	7.081	5.37	7.079	4.57	-0.978	4.57	-0.978	6.52	3.876
SP010502	5.06	-0.516	5.06	-0.515	5.06	-0.515	5.53	5.986	5.53	5.986	4.97	-0.981	4.97	-0.981	6.96	3.724
SP010503	4.31	-0.928	4.30	-0.928	4.30	-0.928	5.10	6.476	5.10	6.477	4.37	-0.980	4.37	-0.980	5.69	4.340
SP010504	4.38	-0.886	4.37	-0.886	4.37	-0.886	8.28	4.580	8.28	4.581	7.93	-0.980	7.93	-0.980	6.12	3.947
SP010505	3.73	-0.844	3.72	-0.844	3.72	-0.844	29.50	2.197	29.50	2.197	25.23	-0.994	25.23	-0.994	4.85	3.886
SP060201	9.64	-0.980	9.64	-0.980	9.64	-0.980	5.20	1.366	5.20	1.365	2.97	-0.944	2.97	-0.944	17.37	0.289
SP060202	8.98	-0.989	8.97	-0.989	8.97	-0.989	4.79	1.694	4.79	1.694	3.17	-0.911	3.17	-0.911	15.98	0.283
SP060203	9.17	-0.989	9.17	-0.989	9.17	-0.989	8.02	0.471	8.02	0.471	5.86	-0.962	5.86	-0.962	16.73	0.112
SP060205	11.23	-0.991	11.23	-0.991	11.23	-0.991	6.19	2.490	6.19	2.490	4.03	-0.991	4.03	-0.991	20.77	-0.215
SP070101	13.02	-0.988	13.02	-0.988	13.02	-0.988	25.67	0.262	25.67	0.262	27.85	-0.999	27.85	-0.999	25.52	-0.005
SP070102	12.55	-0.990	12.55	-0.990	12.55	-0.990	25.39	0.170	25.39	0.170	27.85	-0.998	27.85	-0.998	24.58	0.062
SP070103	13.83	-0.991	13.83	-0.991	13.83	-0.991	23.06	0.292	23.06	0.292	23.89	-0.998	23.89	-0.998	27.17	-0.003
SP070105	13.21	-0.992	13.20	-0.992	13.20	-0.992	28.75	0.416	28.75	0.416	33.27	-0.999	33.27	-0.999	26.11	0.168

样品 XRD 定量分析表明,石英、斜长石和钾长石是土壤中主要矿物,大部分样品中石英含量较高。主要粘土矿物是伊利石,其次是蒙脱石。其他矿物含量较低。

评价结果表明,土壤中污染元素的含量与生态效应评价价值并不一致。 Cd 和 Hg 的污染尚未达到临界值,危险性较小,但不能因此忽视地球化学定时炸弹的风险。 Pb 和 Cu 的污染严重。污染最严重的样品和尚未污染的样品来自生活垃圾和含炭质页岩泥灰岩母质土壤。由于包括母岩在内的样品的评价结果显示污染,可能反映研究区的地球化学背景,需要采取有效措施改善和预防目前乃至将来的污染危害。

References

- Bradl H B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277 :1~18.
- An Junling, Huang Meiyuan, Tao Shuwang, *et al.* 1999. Long term soil acidification model (LTSAM) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 19(3) :284~291 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 1999. The application of environmental minerals materials to the treatment of contaminated soil, water and air [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(4) :292~300 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials : Natural self-purification of inorganic minerals [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4) :371~381 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2005. Mineralogical method for environmental evaluation of heavy metals in soils [J]. *Geological Bulletin of China*, 25(8) :715~720 (in Chinese with English abstract).
- Lu Jinggang. 1997. *Soil Geology* [M]. Beijing : Geological Publishing House (in Chinese).
- Tang Jiang. 2005. Study on the regularity of move, enrichment, and translation of cadmium and other heavy metals in the district of the Three Gorges Reservoir [D]. Chengdu University of Technology : Ph. D. Dissertation (in Chinese with English abstract).
- Tang Jiang, Li Yong, Deng Fuyin, *et al.* 2005a. Distribution characteristics of nutrition elements in the Three Gorges reservoir district [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 42(3) :473~478 (in Chinese with English abstract).
- Tang Jiang, Liu Anyun, Deng Fuyin, *et al.* 2005b. Geochemical characteristics of cadmium in soils and stream sediments in the Three Gorges reservoir area, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 24(8) :750~754 (in Chinese with English abstract).
- Wang Li 'ao and Li Dong. 2000. Leachate generation of solid waste sanitary landfill [J]. *Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)*, 23(3) :112~114 (in Chinese with English abstract).
- Wang Mingkuang. 2000. *Environmental Mineralogy in Soil* [M]. Taipei : Yi Hsien Publishing Co. Ltd (in Chinese).
- Yang Wenzhi and Shao Ming 'an. 2000. Research on Soil Water of the Loess Plateau [M]. Beijing : Science Press (in Chinese).
- Zheng Jia. 2006. Critical adsorption capability of minerals and the mineralogical evaluation of heavy metal pollution in soils [D]. Peking University : Master Graduate Paper (in Chinese with English abstract).
- Zheng Jia, Wang Changqiu and Lu Anhuai. 2006. Critical adsorption capability of metal ions on soil minerals [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 25(4) :381~387 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Hejian and He Yigeng. 1992. *Soil Geography* [M]. Beijing : Higher Education Press (in Chinese with English abstract).

附中中文参考文献

- 安俊岭,黄美元,陶树旺 等. 1999. 长期土壤酸化模型 (LTSAM) [J]. *环境科学学报*, 19(3) :284~291.
- 鲁安怀. 1999. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 18(4) :292~300.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4) :371~381.
- 鲁安怀. 2005. 土壤重金属环境质量矿物学评价方法 [J]. *地质通报*, 24(8) :715~720.
- 陆景冈. 1997. *土壤地质学* [M]. 北京 :地质出版社.
- 唐 将. 2005. 三峡库区镉等重金属元素迁移富集及转化规律 [D]. 成都理工大学博士论文.
- 唐 将, 李 勇, 邓富银, 等. 2005a. 三峡库区土壤营养元素分布特征研究 [J]. *土壤学报*, 42(3) :473~478.
- 唐 将, 刘安云, 邓富银, 等. 2005b. 长江三峡库区土壤与水系沉积物 Cd 地球化学特征 [J]. *地质通报*, 24(8) :750~754.
- 王里奥,李 东. 2000. 垃圾卫生填埋场渗滤液水量计算 [J]. *重庆大学学报 (自然科学版)*, 23(3) :112~114.
- 王明光. 2000. *土壤环境矿物学* [M]. 台北 :艺轩图书出版社.
- 杨文治,邵明安. 2000. *黄土高原土壤水分研究* [M]. 北京 :科学出版社.
- 郑 佳. 2006. 土壤中矿物临界吸附量以及重金属污染矿物学评价 [D]. 北京大学硕士论文.
- 郑 佳,王长秋,鲁安怀. 2006. 土壤矿物对金属离子的临界吸附量 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 25(4) :381~387.
- 朱鹤键,何宜庚. 1992. *土壤地理学* [M]. 北京 :高等教育出版社.