

重金属在消落带土壤—水体系中的迁移研究

傅杨武,陈明君,祁俊生

(重庆三峡学院化学与环境工程学院,重庆 404000)

摘要 以三峡库区消落带土壤和江水构成的有机体系为对象,通过动态模拟实验,研究了 Pb、Zn、Cu、Cr 在土壤—江水体系中的迁移情况。研究表明,长江水体一旦受 Pb、Zn、Cu、Cr 的污染,消落带土壤中的 Pb、Zn、Cu 质量比将显著升高,Zn 会迁移至各层(0~10 cm,10~20 cm,20~30 cm)土壤中,Pb 和 Cu 主要滞留在土壤表层,而土壤中的 Cr 的质量比降低;并且土样中 Pb、Cr、Cu 和 Zn 的质量比均会随江水中的重金属浓度的升高而增加。

关键词 三峡库区消落带;模拟实验;土壤—江水体系;重金属污染物

中图分类号 S153 **文献标识码** A **文章编号** 1004-6933(2008)05-0008-04

Experimental study on migration of heavy metals in soil-water system of water-level-fluctuating zone

FU Yang-wu, CHEN Ming-jun, QI Jun-sheng

(College of Chemical and Environmental Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404000, China)

Abstract A dynamic simulation experiment was conducted to study transport rules of heavy metals Pb, Zn, Cu and Cr in the soil-water system of the water-level-fluctuating zone of the Three Gorges Reservoir. Results show that the concentration of Pb, Zn and Cu in the soil of the water-level-fluctuating zone increased when the Yangtze River water was polluted with Pb, Zn, Cu and Cr. The Zn concentration increased in all three soil layers (0–10 cm, 10–20 cm and 20–30 cm), and the Pb and Cu concentration increased mainly in the upper layer of soil. Furthermore, the concentration of Zn, Pb, Cu and Cr in soil samples increased along with the concentration of heavy metals in river water.

Key words the water-level-fluctuating zone of the Three Gorges Reservoir; simulation experiment; soil-water system; heavy metal pollutants

三峡库区消落带是指由于三峡水库运行期间水文调度引起的库区水位周期性变化而在库区流域周边形成的一段特殊生态环境区域^[1-3],面积约 632 km²^[4],分布在湖北省、重庆市所有库区区县。三峡水库蓄水后,大多数次级河流会形成雍水河段,雍水河段流速减缓,水面加宽,水量加大,污染物滞留时间加长^[5]。各种物理化学条件的变化和伴随发生的各种复杂过程将影响进入水库中化学物质的浓度及其时空分布,水域的环境条件将发生很大的变化,水体环境的改变必将同时影响消落带土壤环境。特别是随着库区沿江工业如采矿、冶炼、化工、电子、制革等工业的发展,船舶数量增加和城镇人口的增长,大

量重金属污染物排入长江,使库区水体遭受到不同程度的重金属污染。受污染江水中的重金属等各种污染物质将通过交换、扩散和沉积等方式向消落带土壤迁移,从而影响消落带土壤环境。本文通过设计动态模拟装置,模拟江水中重金属浓度改变时三峡水库消落带土壤—水系统中的重金属迁移情况,为合理开发利用消落带土地和保护消落带土壤环境提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 试验土样

土样采自三峡库区万州段苕溪河流域消落带旱

地,为黄壤,采样位置详见图 1。采样点数为 18 个,每个采样点分别采集深度为 0~10 cm、10~20 cm、20~30 cm 的土层土壤,然后将每层土样分别混匀,风干研磨过 20 目筛,装入保鲜袋中保存备用。原始土壤的重金属质量比参见表 1。

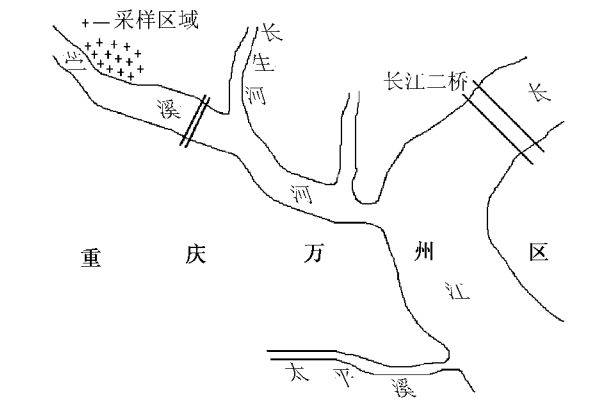


图 1 采样位置示意图

表 1 原始土样中各土层中重金属质量比 mg/kg

土层	全 Pb	全 Cr	全 Cu	全 Zn
0~10 cm	10.50	21.00	21.50	61.50
10~20 cm	11.00	20.50	22.50	59.50
20~30 cm	13.00	24.00	23.00	73.50

注 pH=7.8。

1.2 模拟江水

多年监测表明,长江水呈弱碱性。模拟江水按文献[6]所述方法配制,一次配制 50 L 置于 PVC 桶中,离子浓度 0.004 mol/L,pH 值为 8.0,氧化还原电位为 74 mV,电导率 0.22 mS/cm。以 55 L 模拟江水体积为基准,计算配制 Pb、Cr、Cu、Zn 各离子质量浓度 ρ_0 均为 2 mg/L (第 1 组) 所需各药品 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 的质量,准确称取,用少量蒸馏水分别溶解后加入配好的 50 L 模拟江水中,定容至 55 L,摇匀静置后倾入动态模拟装置(图 2)中实验。第 1 组实验完毕后,同法配制各重金属离子质量浓度 ρ_0 分别为 3 mg/L (第 2 组) 和 4 mg/L (第 3 组) 的模拟江水各 55 L,依次按相同方法进行实验。

1.3 模拟装置及方法

设计的动态模拟装置如图 2 所示。将经过预处理的深度分别为 20~30 cm、10~20 cm、0~10 cm 的

土层依次装入直径为 10 cm 试样筒中,填装高度各 10 cm,按图 2 连接好装置。向模拟水槽中倾入 55 L 配制好的第 1 组模拟江水,打开阀门,调节蠕动泵控制流量 2.08 L/min。此后在实验开始后的第 3、6、9 d 分别从 3 个取样口各取一个样风干,每个土样约 5 g。该组试验完成后,清洗实验装置,重新装样进行第 2 组实验,依次按相同方法做完第 3 组实验。

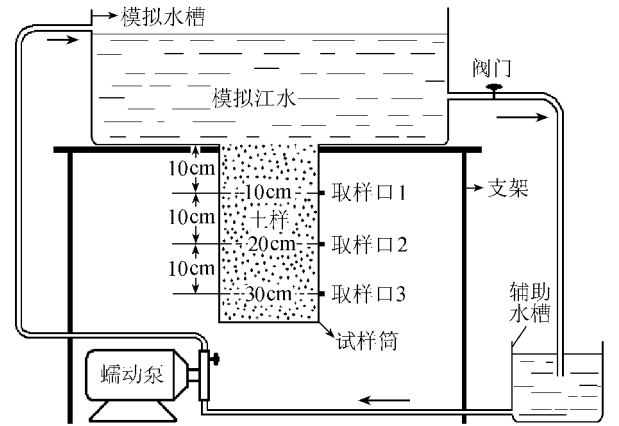


图 2 动态模型装置示意图

1.4 分析方法

风干的土样用王水-高氯酸硝化处理后,用火焰原子吸收分光光度法测定 Zn、Cu、Pb、Cr 的总质量比。具体分析过程参照文献[7]。

2 结果与讨论

2.1 模拟江水中重金属质量浓度变化

在试验的不同时间段测得模拟江水中的重金属质量浓度,列于表 2 中,其中 ρ_1 为模拟实验前模拟江水静置 1 d 后各重金属质量浓度的测定值, ρ_0 为模拟江水中各重金属的初始配制质量浓度。

表 2 中数据显示,模拟江水中各重金属质量浓度随时间的推移均呈下降趋势,6 d 以后趋于稳定,其中 Pb、Cu 下降幅度最大,以第 1 组实验为例,9 d 时 Pb、Cu 的质量浓度分别下降至 0.08 mg/L 和 0.12 mg/L。值得注意的是,模拟江水静置 1 d 后的重金属质量浓度 ρ_1 和初始配制质量浓度 ρ_0 相比均有不同程度降低,其中 Pb、Cu 降低程度最大。这是因为模拟江水呈弱碱性,且含有较多的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 以及 SO_4^{2-} 等阴离子,这些离子和部分重金属离子作

表 2 模拟江水中重金属的质量浓度变化

重金属	第 1 组				第 2 组				第 3 组			
	ρ_1	ρ_{3d}	ρ_{6d}	ρ_{9d}	ρ_1	ρ_{3d}	ρ_{6d}	ρ_{9d}	ρ_1	ρ_{3d}	ρ_{6d}	9 d
Pb	0.14	0.08	0.09	0.05	0.44	0.44	0.10	0.06	0.45	0.44	0.06	0.08
Cr	1.13	1.54	1.11	0.82	2.07	2.19	0.75	0.76	3.88	3.78	1.52	1.47
Cu	0.34	0.17	0.24	0.09	0.54	0.44	0.21	0.17	0.96	0.4	0.15	0.12
Zn	1.84	1.38	1.33	1.26	2.91	1.55	1.21	1.17	3.32	1.8	1.77	1.45

注 第 1 组模拟江水初始配制质量浓度 ρ_0 为 2 mg/L,pH 值为 8.02 第 2 组 ρ_0 为 3 mg/L,pH 值为 8.00 第 3 组 ρ_0 为 4 mg/L pH 值为 7.98。

用生成了难溶物而降低了重金属在江水中的质量浓度。可以推测,在江水受到较大程度的重金属污染时,一些重金属如 Pb、Cr 和 Cu 等会由于和江水中存在的各种离子生成难溶盐而使其在江水中的质量浓度大幅降低。生成的这些难溶盐可能在水流相对静止的河段沉积或者被江水中的泥沙、消落带土壤吸附而发生迁移,亦可能在水环境发生变化时重新迁移至江水中造成江水的二次污染。

2.2 土样中重金属质量比变化

图 3~6 是在模拟江水重金属初始质量浓度分别为 2 mg/L、3 mg/L、4 mg/L 时,根据实验过程中在不同时间段测得的各层土样中重金属质量比所绘制的质量比-时间关系图。

观察图 3 可以发现,受被 Pb 污染的模拟江水浸泡,各层土样中 Pb 的质量比均随浸泡时间的延长而明显升高,3 d 后变化很小,但上层土样中 Pb 质量比明显高于中下层土样,说明 Pb 主要滞留于土样表层。这可能是在弱碱性条件下,Pb 的存在形态主要是难溶性的,如氢氧化铅、碳酸铅等固体形式,不易移动,活性低,大部分积累在土壤表层,故土壤上层质量比增加显著。同时,江水浸泡后,土样中的有机质并未完全溶出,Pb 与未溶出的颗粒态有机质的羧基和羟基配合生成配合物而滞留于土样中,所以在中层(10~20 cm)和下层(20~30 cm)土样中 Pb 的质量比也有一定程度的增加。

图 4 为各层土样中 Cr 质量比随浸泡时间变化

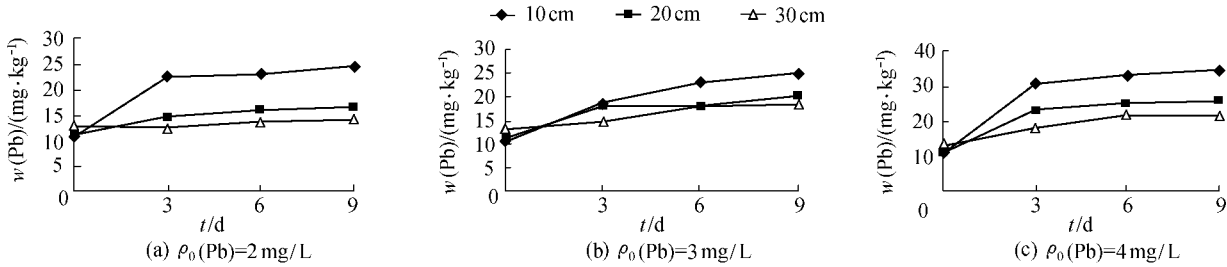


图 3 各土层中 Pb 质量比随浸泡时间 t 的变化

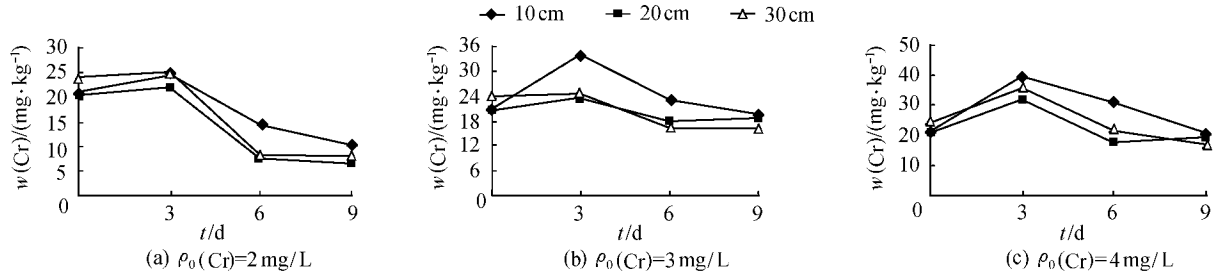


图 4 各土层中 Cr 质量比随浸泡时间 t 的变化

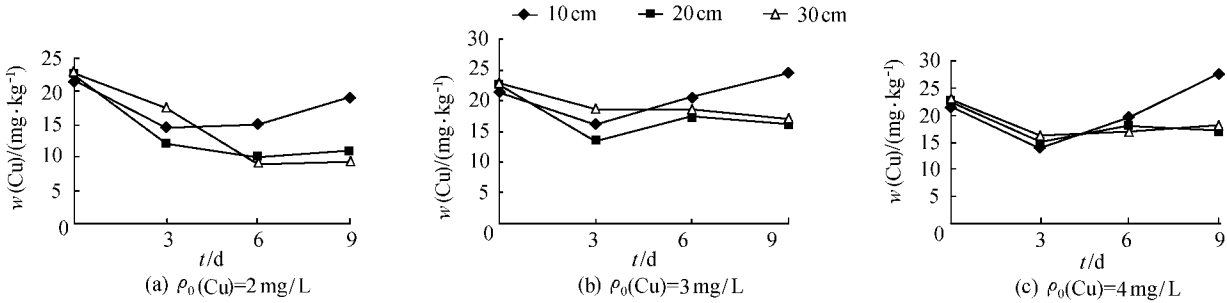


图 5 各土层中 Cu 质量比随浸泡时间 t 的变化

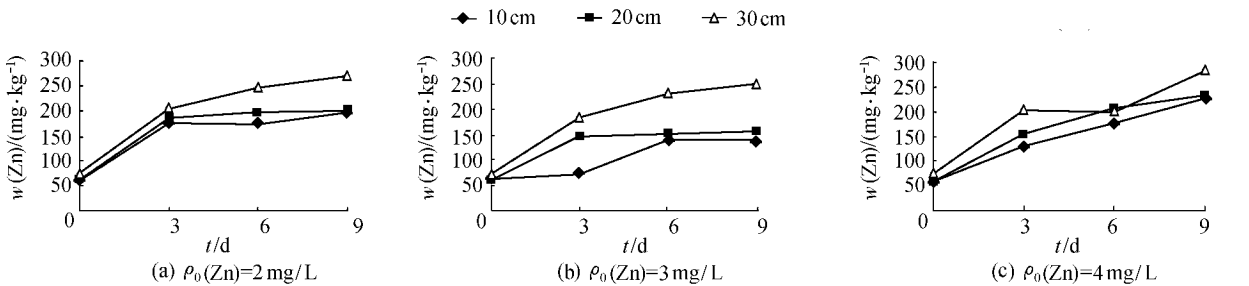


图 6 各土层中 Zn 质量比随浸泡时间 t 的变化

情况。在 3 层土样中,各层土样中铬质量比在实验前 3 d 均有增加的趋势,随后下降,并低于原始土样中 Cr 的质量比,6 d 后趋于平稳。模拟江水中配制的铬为六价(详见 1.2),故在试验前期,土壤中溶出的有机化合物将部分六价铬还原成溶解度较低、迁移能力弱的三价铬。由于土壤胶体对三价铬有强烈的吸附作用,故试验前期被浸土样中铬质量比升高。实验证明,在 pH 值为 6.5~8.5 范围内时,土壤的三价铬能被氧化成六价铬^[8]。试验过程中模拟江水及土样的 pH 值在 7.4~8.3 范围内。因此,随着试验时间的延长,土样中的三价铬又可能部分被氧化成六价铬而浸出,致使各层土样中的铬质量比降低。

从图 5 中可以看出,在浸泡的前 3 d,无论江水中 Cu 离子质量浓度为 2 mg/L、3 mg/L 还是 4 mg/L,3 层土样中 Cu 质量比均降低,随后在 20 cm、30 cm 土层中 Cu 质量比趋于稳定,但均低于原始土样中 Cu 的质量比,土样表层中的 Cu 质量比 3 d 后却呈上升趋势,9 d 后接近或高于原始土样中 Cu 的质量比。造成上述变化的原因有两点:①二价铜的强酸盐一般能溶于水,在中性或碱性条件下,容易产生氧化物、氢氧化物和碳酸盐的沉淀,这些化合物的溶解度都很小。而长江水体 pH 值为 8 左右,呈弱碱性,故易生成迁移能力较弱的沉淀沉积在土样的表层,导致土样上层的铜质量比在一定时间后升高。②在模拟江水的浸泡作用下,土样中的有机质溶出。而土壤有机质对铜的迁移转化有着重大影响,有机质具有络合和固定铜的能力,所形成的有机铜螯合物,有一些是可溶的,有一些溶解度较低(如胡敏酸铜螯合物)。因此土样中的铜与有机质形成可溶的有机铜螯合物迁移至模拟江水中,导致深度为 20 cm、30 cm 处土样中的铜质量比降低。

图 6 表明 消落带土壤受被 Zn 污染的江水浸泡后,3 层土样中的 Zn 质量比均随浸泡时间快速上升,9 d 后土样中的 Zn 质量比高出原始土样 2~3 倍左右。主要原因可能是模拟江水淹没土壤后,土壤氧化还原电位降低,Zn²⁺ 和土壤中 S²⁻ 有很强的亲和力^[8],在还原条件下易形成 ZnS 被土壤吸附,不易溶出,造成各层土样中的 Zn 质量比显著增加。

3 结 语

从试验结果可以推断,长江水体一旦受重金属 Pb、Zn、Cu、Cr 污染,在淹水期,土壤中除 Cr 质量比可能降低外,Pb、Zn、Cu 的质量比会显著增加,从而造成消落带的 Pb、Zn、Cu 的污染。Zn 几乎以同等程度迁移至各层土壤中,Pb 和 Cu 主要滞留在土壤表

层。而且,随着江水受污染程度的加重,各种金属在土壤中的质量比均会有不同程度的升高。在水流相对静止的长江支流流域,各种重金属污染物将不可避免地在消落带土壤沉积、迁移。若水体环境如 pH 值、氧化还原电位等改变时,土壤中的重金属污染物亦可能重新溶出而进入长江水体。因此,这种影响具有长期性、交替性和滞后性。

参考文献:

[1] 冯大兰,刘芸,钟章成.三峡库区消落带现状与对策研究[J].生态农业科学,2006,22(4):378-381.
[2] 苏维词.三峡库区消落带的生态环境问题及其调控[J].长江科学院院报,2004,21(2):33-34.
[3] 黄京鸿.三峡水库水位涨落带的土地资源及其开发利用[J].西南师范大学学报:自然科学版,1994,19(5):528-533.
[4] 牛志明,解明曙.三峡库区水库消落区水土资源开发利用的前期思考[J].科技导报,1998(4):61-62.
[5] 钟成华.三峡水库对重庆段水环境影响及其对策[M].重庆:西南师范大学出版社,2004:2-12.
[6] 张金洋,王定勇,石孝洪.三峡水库消落区淹水后土壤性质变化的模拟研究[J].水土保持学报,2004,18(6):120-123.
[7] 中国土壤学会农业化学专业委员会.土壤农业化学常规分析方法[M].北京:科学出版社,1983:125-356.
[8] 廖自基.环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化[M].北京:科学出版社,1989:139-235.

(收稿日期 2007-11-19 编辑 徐 娟)

(上接第 7 页)

[12] 国家环境保护总局.环境监测技术规范[M].4 版.北京:中国环境科学出版社,1986:17-18.
[13] 韩茂森,束蕴芳.中国淡水生物图谱[M].北京:海洋出版社,1995.
[14] KAYA V M,NOÛE J de la,PICARD G. A comparative study of four systems for tertiary wastewater treatment by *Scenedesmus bicellularis*: new technology for immobilization[J]. J Applied Phycol,1995,7(1):85-95.
[15] ABE K,IMAMAKI A,HIRANO M. Removal of nitrate, nitrite, ammonium and phosphate ions from water by the aerial microalga *Trentepohlia aurea*[J]. J Applied Phycol,2002,14(2):129-134.
[16] RODRIGO V,EBERTO N. Seasonal changes in periphyton nitrogen fixation in a protected tropical wetland[J]. Biology and Fertility of Soils,2007,43:367-372.
[17] STEWART P M,BUTCHER J T,GEROVAC P J. Diatom (Bacillariophyta) community response to water quality and land use[J]. Natural Areas Journal,1999,19:155-165.

(收稿日期 2007-09-20 编辑 徐 娟)