

典型土壤环境中重金属元素的形态分布和转化 ——以山东烟台为例

代杰瑞¹, 郝兴中^{1,2}, 庞绪贵¹, 王红晋¹

1. 山东省地质调查院, 济南 250013; 2. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083

摘要: 土壤中不同形态重金属及其转化的影响因素研究对于了解重金属的地球化学行为具有重要意义。本文以山东烟台金矿区及城镇周边土壤为例, 探讨了土壤中不同形态重金属与土壤有机质、粘粒、磁化率和 pH 值的关系及其生态危害性。结果表明: (1) 土壤中 Pb、Hg 等重金属主要以残渣态和铁锰氧化态为主, 其他形态所占比例较小, 而 Cd 以离子交换态为主, 且随总量的增加, 离子交换态含量迅速增加, 因此总量可作为表征土壤 Cd 污染的指标; (2) 土壤酸化可使 Ni、Zn、Cd、Hg 的活动态含量增加; 土壤 pH 对 Pb 和 As 活动态的影响符合二次曲线特征, 对于 Pb 污染严重的土壤, 使土壤 pH 维持在中碱性环境, 可以降低 Pb 危害; 防止土壤盐碱化, 提高有机质含量是消除土壤 As 污染的有效措施; (3) 土壤有机质含量增加可明显降低 Pb、Hg、Ni 等活动态含量; 土壤磁化率与重金属稳定态显著正相关, 磁化率升高对生物的危害性不大, 但对了解土壤酸化的状况和土壤污染程度有较好的指示作用。

关键词: 土壤; 重金属元素; 有机质; 土壤 pH 值; 磁化率; 烟台市

中图分类号: P595; X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2013)06-0713-07

Distribution and Transformation of Heavy Metals in Typical Soil Environments, A Case Study in Yantai

DAI Jie-rui¹, HAO Xing-Zhong^{1, 2}, PANG Xu-gui¹, WANG Hong-jin¹

1. Shandong Institute of Geological Survey, Jinan 250013, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: Studying the factors of controlling their distribution and transformation is very important to understanding the geochemical characteristics of heavy metals in soil environments. This article studied the typical soil in the Yantai gold field and around areas, discussed the interrelations of soil organic matter, clay, magnetic susceptibility and pH as well as ecological harms of different forms heavy metals in soil. The results showed that: (1) the heavy metals, such as Pb and Hg, mainly bound to residual and Fe-Mn oxides phases, and Cd content in the ionic exchangeable phase dominates the total content of Cd in the soil, indicating that the total Cd content can be used as an index for Cd pollution in the soil; (2) soil acidification can increase active contents of Ni, Zn, Cd and Hg, and such to lead serious ecological risk; the correlations of soil pH and active contents of Pb and As in the soil showed quadratic curves, implying that a neutral-alkaline environment, which prevents soil salinization, can reduce the ecologic risks of Pb heavy polluted soils, and that improving soil organic matters contents can help eliminate As pollution; (3) soil organic matter can reduce the contents of active Pb, Hg and Ni, and increasing clay contents may slightly reduce the percentage of ionic exchangeable Pb and Zn; soil magnetic susceptibility has a significant positive correlation with stable heavy metals; high magnetic susceptibility is a good indicator for acidification situation and pollution degree of soil and has little harm to biology.

Key words: soil; heavy metals; soil organic matter; soil pH; magnetic susceptibility; Yantai

As、Se 等重金属元素^[1]是一类具有潜在危害的化学污染物,通过污水灌溉、农药和化肥施用、工业“三废”排放以及大气沉降等途径进入生态系统,导致土壤环境质量恶化^[2]。20 世纪 50 年代,日本出现了由汞引起的“水俣病”和由镉污染引起的“骨痛病”后,重金属污染的环境问题引起公众和各级地方政府的关注^[3]。

重金属在环境中难以降解,易在动物和植物体内积累,通过食物链逐步富集,最后进入人体造成危害,是危害人类最大的污染物^[4]。进入土壤环境的重金属经过溶解、沉淀、凝聚、络合、吸附等各种反应,形成了不同形态的重金属。土壤中重金属的迁移能力因其形态不同而存在较大差异^[2]。相同含量的元素在不同性质的土壤中,当土壤类型、土壤环境条件(pH、Eh、有机质、粘粒、磁化率)发生改变时,可表现出完全不同的形态特征,这又决定了生物有效性和对生态环境的危害程度^[5,6]。因此,查明土壤中重金属元素的形态分布特征及其转化因素具有重要意义。

本文以山东省烟台市金矿区及城镇区等周边典型土壤为研究对象,初步分析了土壤中重金属元素的形态组成特征,探讨了元素总量、有机质、pH 值、磁化率和粘粒等土壤环境条件对重金属形态转化迁移的影响,以期为污染土壤中重金属的动态转化和农田生态环境质量的科学合理评价提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

烟台市位于山东半岛中部,北临渤海、黄海,南及东南分别与青岛和威海接壤,是山东 17 个行政区之一,面积 1.3 万 km²,地理坐标跨及东经 119°34′~121°57′,北纬 36°16′~38°23′,东西横距 214 km,南北纵距 130 km。本区地处秦岭—大别山板块结合带,山地丘陵区占全区总面积的 85%,广泛发育有元古代、新元古代和中新生代侵入岩,岩性主要为二长花岗岩、石英二长岩和花岗闪长岩,岩石风化残积物多形成棕壤性土、酸性石质土和酸性粗骨土,局部地段发育有元古代、中生代地层,岩性主要为砂岩和碎屑岩。第四系覆盖区约占全区总面积的 15%,第四系成因类型多种多样,更新统以风成为主、残坡-坡洪积次之,全新统则以冲积为主,风成、海相沉积次之,土壤主要为潮土、褐土和滨海盐土。

1.2 样品采集

基于“山东东部地区多目标区域地球化学调查”数据,可知烟台市 Cd、Pb、Hg 等重金属元素在矿集区(主要为金矿)及附近城镇的农田区呈强烈富集状态。本次研究在区内选择 Cd、Pb 等重金属元素污染较严重的地段,布设 5 个采样工区(图 1),每个工区采集 25 件土壤样品。在采样点周围 20 m 范围内等量采集 3~5 点土壤组成一件样品;采样时除去表面杂物,垂直采集地表至 20 cm 深的土壤,保

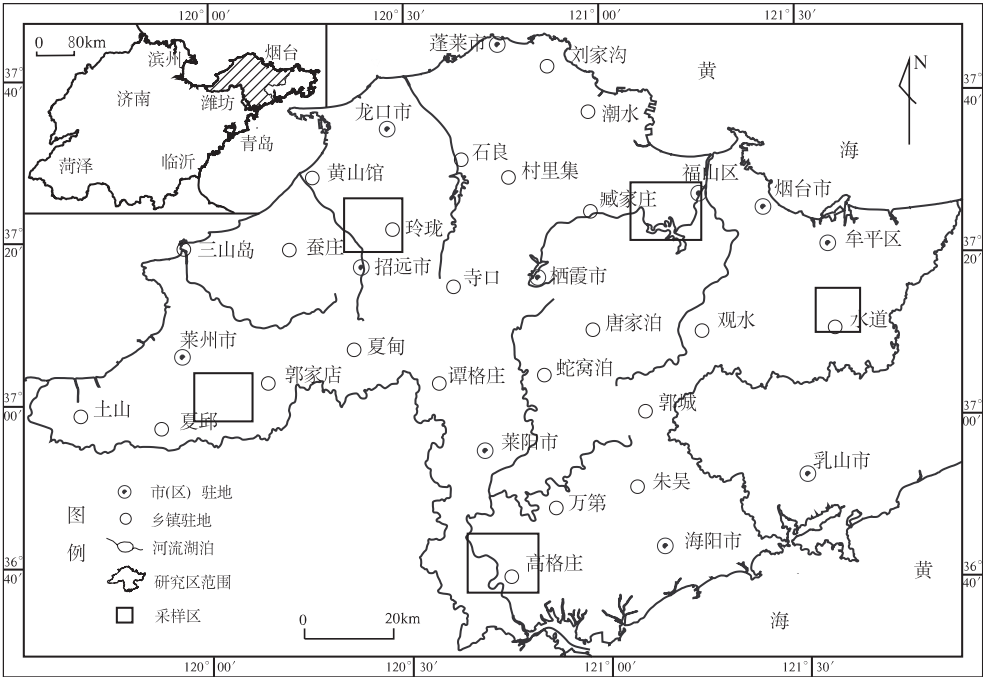


图 1 研究区及土壤采样位置图

Fig. 1 Location and sampling distribution map of the study area

证上下均匀采集,并弃去动、植物残留体、砾石、肥料团块等,装入干净布袋,样品原始重量大于 1000 g。土壤样品风干、敲碎、过 20 目筛,取土壤试样 400 g 进行测试。

1.3 测试方法及质量

土壤样品有机质、pH 和重金属全量及形态分析在武汉岩矿测试中心完成。样品用 HF、HCl、HNO₃、HClO₄ 和王水分解后,X 射线荧光光谱法(XRF)测定 Cr,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定 Cd、Pb、Cu、Ni、Zn,氢化物-原子荧光法(HG-AFS)测定 As,冷蒸气-原子荧光法(CV-AFS)测定 Hg。采用氧化热解-电位法测定有机碳,电位法测定 pH 值。Cd、Pb 等重金属元素七形态分析,以水为提取剂提取水溶态,以氯化镁为提取剂提取离子交换态,以醋酸-醋酸钠为提取剂提取碳酸盐结合态,以焦磷酸钠为提取剂提取弱有机(腐殖酸)结合态,以盐酸羟胺为提取剂提取铁锰结合态,以过氧化氢为提取剂提取强有机结合态,以氢氟酸提取残渣态。

粘粒含量分析和磁化率测定在南京大学地球科学系表生地球化学研究室完成。粘粒含量分析时称取少量土壤样,用 5% 的 H₂O₂ 浸泡除去有机质,加入分散剂后,在 Mastersize2000 激光粒度仪重复测试,直到粒度分布形态一致为止。磁化率测量用英国 Bartington 公司生产的 MS2 型磁化率仪完成,在低频状态、同样的室内环境下测定,所得值换算成质量磁化率单位(10⁻⁶ SI)。每测 10 个数据进行一次仪器校准,保证仪器的稳定性和数据的精确度。

为保证数据质量,采用内部监控、密码抽样、重复样检查、标准样监控、外检等。检验结果可靠。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属形态及生物可利用性

土壤中重金属形态具有一定的空间、时间分布规律,区域土壤条件不同,其土壤重金属形态含量组成具有极大差异。

研究区土壤 Cd、Pb、Hg 等重金属元素形态统计结果见图 2。从图 2 可见,Cr、Ni、Cu、Hg 等多数重金属多以残渣态赋存于土壤中,其中以 Cr 元素尤为突出,残渣态平均含量占总量的 87.68%;铁锰氧化态和腐殖酸态优于碳酸盐态和强有机结合态,离子交换态和水溶态含量很低。与其他元素不同,离子交换态的 Cd 占总量的 37.05%,残渣态 Cd 仅占总量的 17.41%左右,其次为腐殖酸态、铁锰氧化态、碳酸盐态、强有机结合态和水溶态。

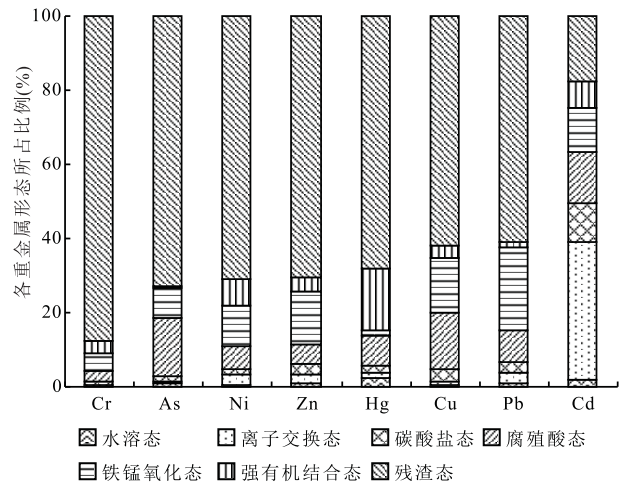


图2 Cr、As、Ni等重金属元素各分量所占总量百分比累计图

Fig. 2 The percentage of different forms of heavy metals

土壤中不同形态重金属的迁移能力和毒性不同,从而决定了作物对重金属的吸收量和对生态环境的危害程度。研究表明,水溶态和离子交换态(活动态)最容易被生物吸收,对生态系统影响最大,而残渣态活性最小(稳定态)^[7,8],其他形态属次稳定态。生物可利用系数 K (即水溶态和离子交换态所占总量的百分比)可用来描述重金属对作物的危害性^[9]:

$$K = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5 + F_6 + F_7} \quad (1)$$

式中: F_1 -水溶态; F_2 -离子交换态; F_3 -碳酸盐结合态; F_4 -腐殖酸态; F_5 -铁锰氧化态; F_6 -强有机结合态; F_7 -残渣态。图 3 为研究区 Cd、Pb 等生物可利用系数计算结果。由图 3 可见,研究区 Cd 的生物可利用性系数最高,平均 38.84%;Hg、Pb、Zn 和 Ni 接近,平均值为 3.42%~3.84%,而 As、Cu 的生物可利用系数低,分别为 1.40%和 1.22%,Cr 的生物可利用系数最低,为 0.53%。反映研究区 Cd 的生

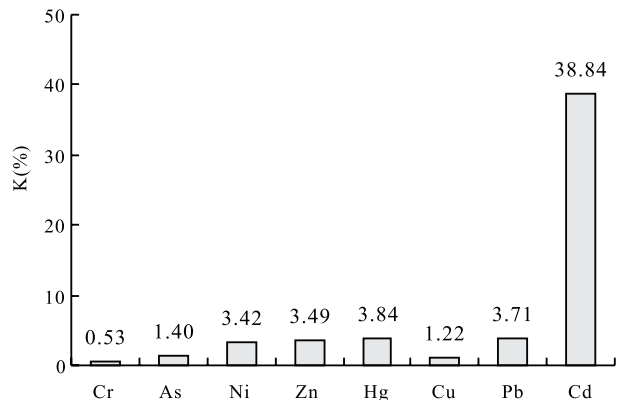


图3 土壤中 Cr、As、Ni 等重金属生物可利用性系数

Fig. 3 Biological available ratio of heavy metals

(Cr, As, Ni) in soil

态危害性明显高于 As、Cu 和 Cr 元素。研究区农作物生态效应评价也证明了这一点:在本区采集的 84 件小麦样品中,籽实 Cd 元素超标 11 件,超标率 13.10%,其次 Hg 超标 3 件,而其他元素则没有出现超标现象。

2.2 土壤重金属形态转化的影响因素

影响土壤重金属形态的因素很多,包括:(1)与土壤元素总量水平密切相关;(2)土壤理化性质,如土壤 pH、Eh、有机质、土壤质地、阳离子交换量、其他元素含量等;(3)人类活动,如重金属输入土壤中的方式(大气降尘、工业“三废”、灌溉水和施肥等)。

2.2.1 土壤元素总量对重金属形态的影响 对研究区土壤中活动态 Cr 及稳定态 Cr 含量与总量 Cr 作相关性散点图(图 4),从图可见,活动态 Cr 与总量 Cr 之间的相关性不明显,而稳定态 Cr 与总量 Cr 呈显著正相关;和 Cr 一样,Hg、Pb、Zn、As 等元素稳定态也和总量显著正相关,其相关系数分别为 0.996、0.863、0.939、0.987(相关系数临界值 $R = 0.352$,置信度 $P < 0.01$),而活动态与总量间的相

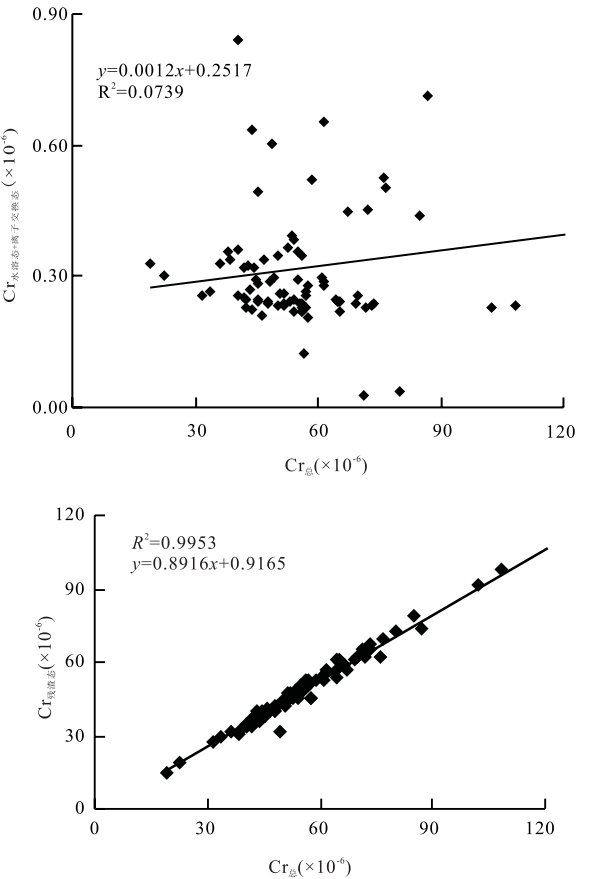


图 4 土壤中活动态 Cr 及稳定态 Cr 与总量 Cr 的相关关系图

Fig. 4 Active Cr and stable Cr vs. total Cr in soil

关系系数仅为 0.093、0.054、-0.003、0.342。说明当外源重金属(Cr、Hg、Pb 等)进入土壤后,土壤中重金属总量的增加主要引起稳定态含量增加,而活动态受总量的影响较小。与上述元素变化不同,活动态 Cd 与总量 Cd 之间呈显著正相关(图 5),且活动态 Cd 随总量的增加速率($k=0.5633$)明显高于 Cr ($k=0.0012$)等其他元素,而稳定态 Cd 的与总量 Cd 相关性则不明显。这说明外源 Cd 主要是以活动态形式输入土壤中,Cd 总量增加可引起土壤中活动态 Cd 含量迅速增加,土壤中 Cd 总量是 Cd 污染的一个不可忽视的指标。

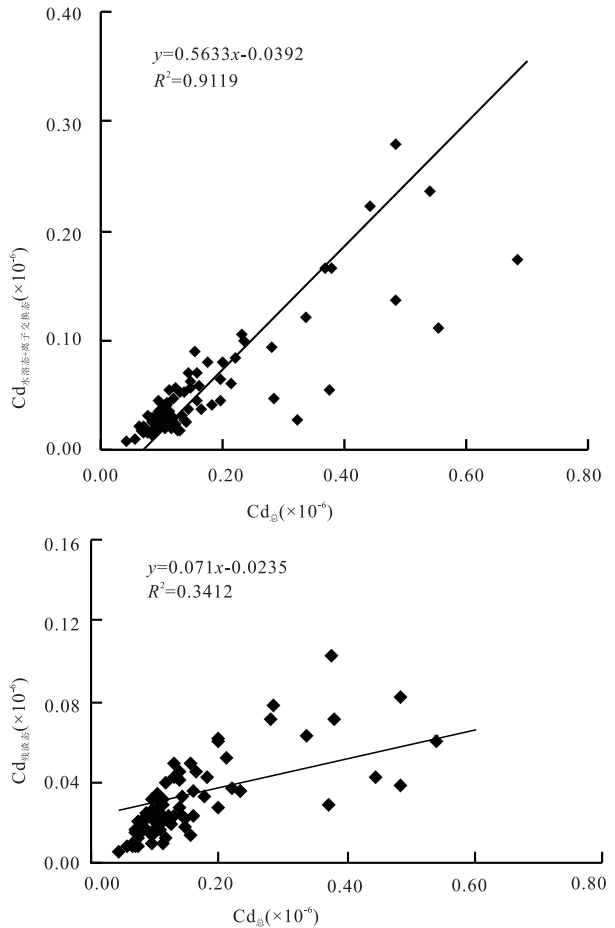


图 5 土壤中活动态 Cd 及稳定态 Cd 与总量 Cd 的相关关系图

Fig. 5 Active Cd and stable Cd vs. total Cd in soil

2.2.2 pH 值对土壤重金属元素形态的影响 土壤 pH 是影响重金属吸持及形态分布的最重要的因素之一^[10]。统计分析表明,Ni、Zn、Cd、Hg 等多数元素的离子交换态和碳酸盐态对土壤酸碱度的反应最敏感,pH 升高会使离子交换态形成碳酸盐沉淀,当 pH 下降,碳酸盐态、残渣态等向离子交换态、水溶态转化,使其重新释放进入环境,从而易被生

物利用。

土壤 pH 值对 As 和 Pb 形态的影响具有特殊性。从图 6 可以看出,当土壤在弱酸性至中性(5.5~7.5)时,离子交换态 As 占总量的比例在 0.3% 以下,对生态系统的危害很小。当土壤开始酸化(pH<5.5)时,离子交换态和碳酸盐态略微增加;而当土壤碱化(pH 值从 7.5 升高至 9.0)时,离子交换态和碳酸盐态 As 占总量的比例迅速上升,pH 为 8.5 时离子交换态 As 占总量的比例可达到 2.0%,腐殖酸态 As 减少,而其他形态基本不受影响。由于在土壤碱性条件下,As 可呈 AsO_4^{3-} 和 AsO_2^- 水溶性阴离子形式存在于土壤溶液中,土壤碱性越强,水溶态 As 含量越高。因此,在 As 污染严重的土壤,保持土壤中性或弱酸性,防止土壤盐碱化,提高土

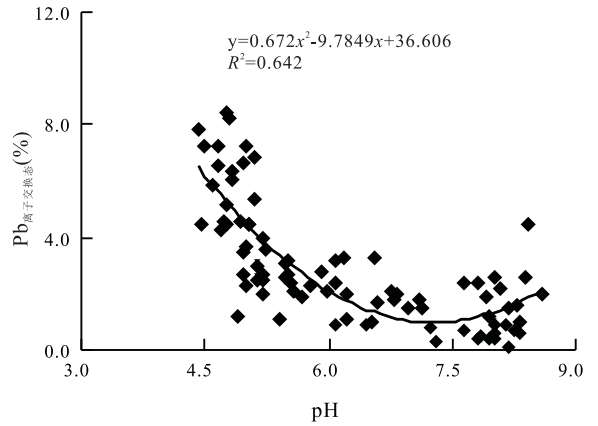


图 7 土壤离子交换态 Pb 所占比例与 pH 关系图
Fig. 7 Percentage of ionic exchangeable Pb vs. soil pH

壤腐殖质含量,是降低 As 危害的可靠方法。

当土壤 pH 值为 6.5~8.5 时,Pb 主要以强有机结合态和铁锰氧化态等稳定形态存在,离子交换态含量在 2% 以下(图 7),危害性很小;而当土壤 pH<6.5 时,离子交换态 Pb 占总量的比例迅速上升,当 pH 达到 4.5 时,该值可达 8.0% 以上。这是因为弱碱性或中性土壤中 Pb 主要以 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 PbCO_3 、 PbS 形式沉淀,当土壤 pH 值降低时, H^+ 将已固定的 Pb 重新释放出来,导致可溶性 Pb 含量增加。在土壤碱性范围内,离子交换态 Pb 占总量的比例略有上升趋势,这是由专性吸附的 Pb 开始解吸造成的。因此,对于 Pb 污染严重的土壤,保持 pH 值在中性至弱碱性,可防止土壤酸化和盐碱化,从而有效降低 Pb 危害。

2.2.3 土壤有机质对重金属形态的影响 腐殖质中含有大量的氨基、羧基、环形氮化物、偶氮化合物($-\text{N}=\text{N}-$)、醚和酮等官能团,在络合(螯合)物形成过程中这些官能团可将 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子固定在土壤中^[11,12],使重金属离子浓度降低,从而降低生物对重金属的吸收。因此土壤有机质含量的高低,不仅对土地生产力有重要意义,而且对土壤中重金属的生态效应有重要影响。

从图 8 可以看出,有机质含量增加可使土壤中 Pb、Hg、Ni 的水溶态或离子交换态明显减少,强有机结合态增加,而碳酸盐态、铁锰氧化态无明显变化。因此,对于存在 Pb、Ni 等重金属污染的地区,增施有机肥可有效提高农产品安全性。

2.2.4 粘粒对重金属形态的影响 直径小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 具有胶体性质的粘土矿物或腐殖质,表面均携带大量负电荷,可吸附大量可交换性阳离子。粘粒含量的多少,可改变土壤物理吸附、化学吸附及离子交换作用的强弱,影响进入土壤中的重金属离子的吸

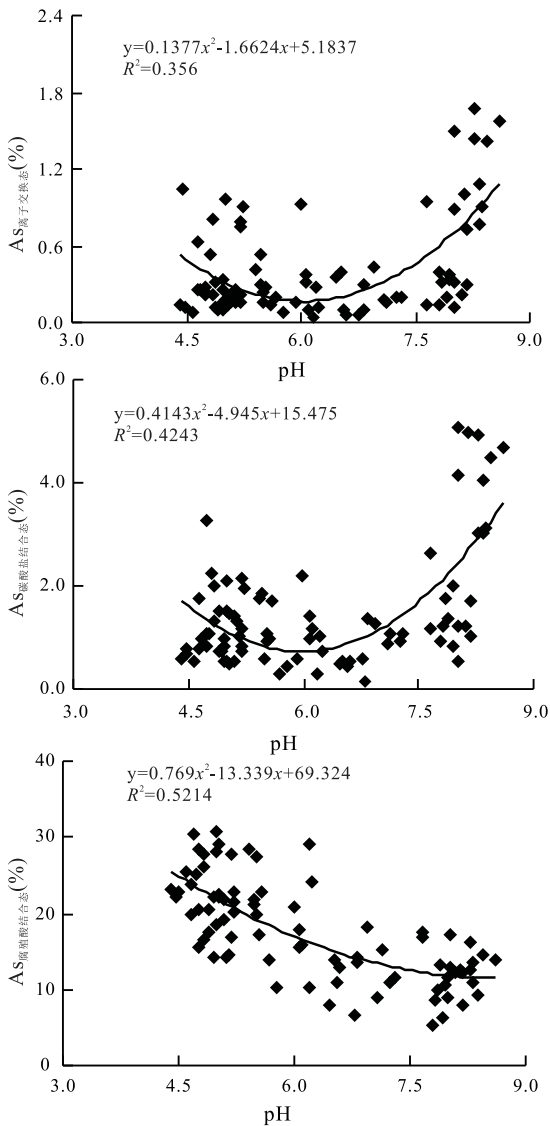


图 6 土壤 As 形态所占比例与 pH 的相关关系图
Fig. 6 Percentage of ionic exchangeable, carbonate and humic acid bounded As vs. soil pH

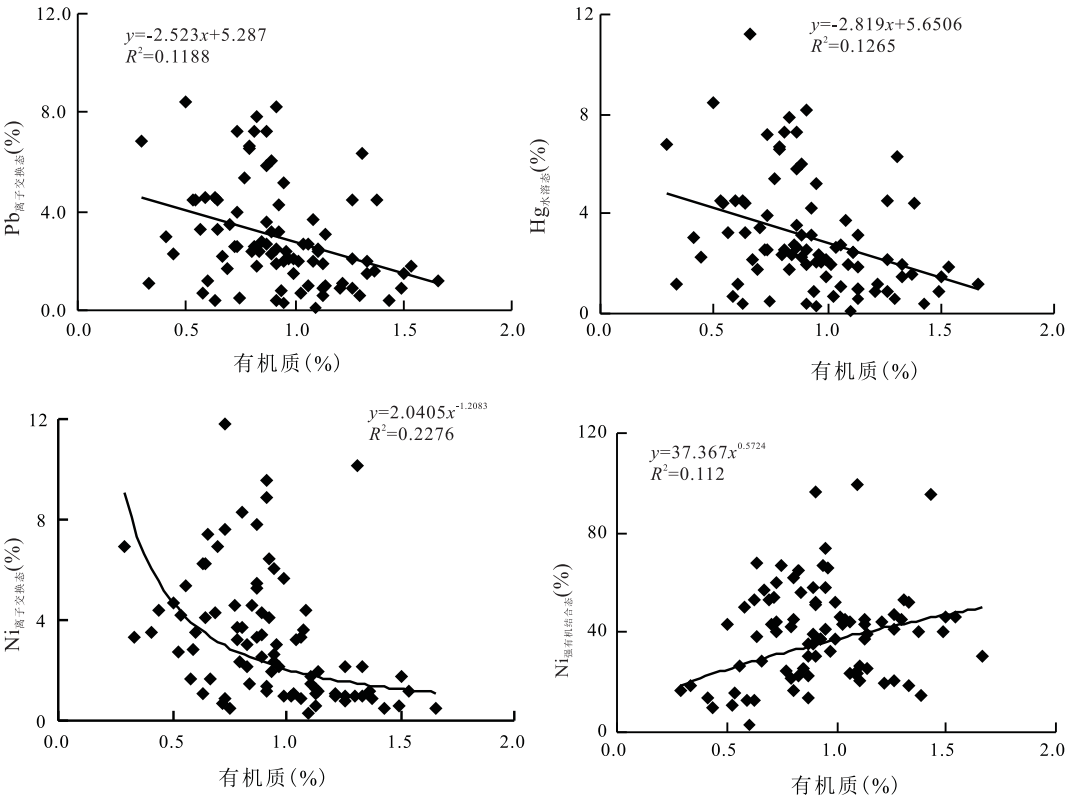


图 8 土壤 Pb、Ni、Hg 各形态所占比例与有机质相关关系图

Fig. 8 Percentage of different Pb, Ni, Hg phases vs. soil organic matters content

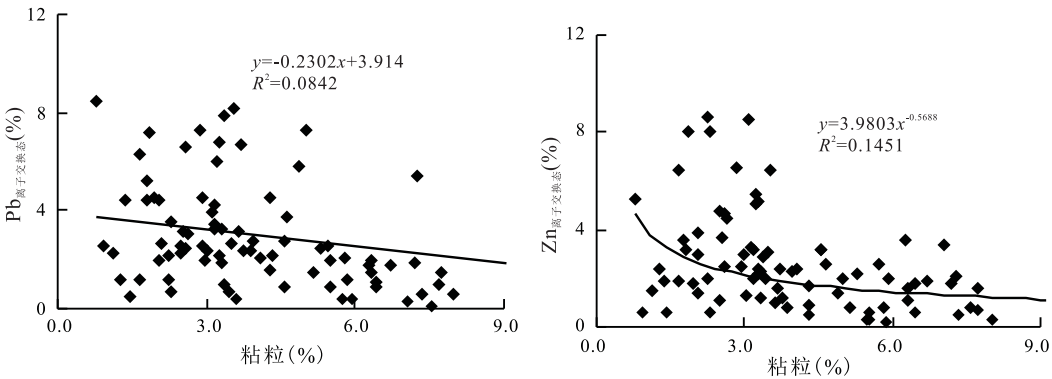


图 9 土壤 Pb、Zn 离子交换态所占比例与粘粒相关关系图

Fig. 9 Percentage of ionic exchangeable Pb and Zn vs. clay content

附程度,并对土壤中重金属迁移和转化产生不同的效应。

从图 9 可以看出,随着粘粒含量增加,离子交换态占总量的比例略有减小(影响程度远不及有机质和 pH)。这说明土壤中粘粒含量越高,土壤的物理、化学吸附和离子交换作用越强,重金属离子被吸附在土壤表面越多,可移动性越差。

2.2.5 磁化率与重金属的相关性 土壤磁化率测定具有便宜、简便、快速、对样品无破坏等特点,研究土壤磁化率与地球化学元素的相关性及环境变化对磁化率的影响,是近年环境磁学研究的发展

趋势^[13~15]。

从图 10 可见,磁化率和 Cd、Pb 含量呈显著正相关,随土壤 Cd、Pb 含量的增加,磁化率明显增加,其原因是工业生产中产生的重金属磁性颗粒(如 Pb、Cd、Zn、Cr 和 Cu)通过大气沉降或污水排放等滞留在表层土壤中使磁化率升高。土壤酸度对磁化率也有重要影响,从图 10 可以看出,磁化率和 pH 正相关,土壤 pH 下降(土壤酸化)溶解了铁氧化物,造成磁化率明显降低。由以上可见,土壤磁化率不仅对土壤污染程度有较好的指示性,同时也能反映土壤酸化状况。

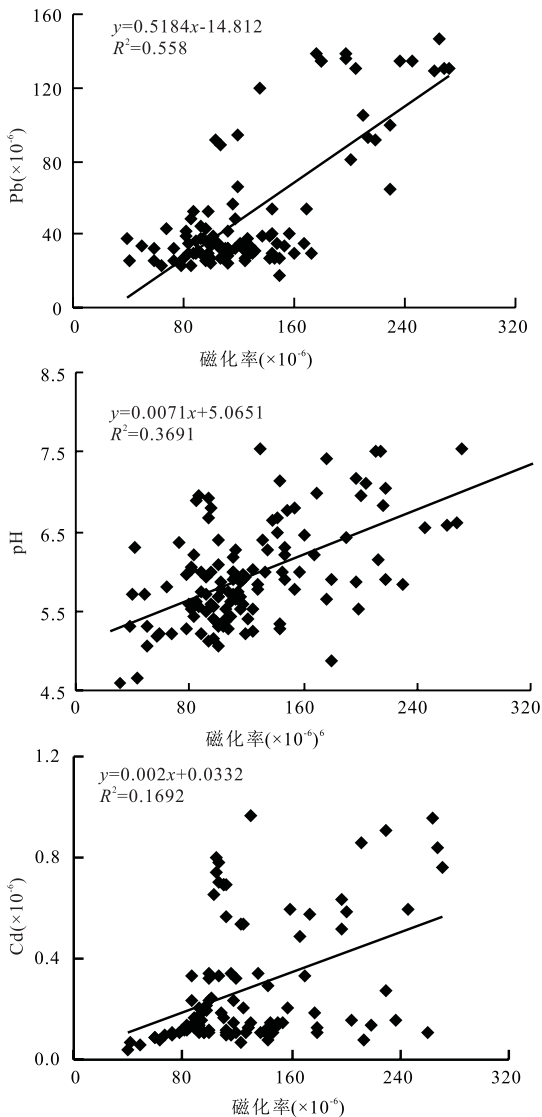


图 10 土壤磁化率和 Pb、Cd、pH 关系图

Fig. 10 The correlations between magnetic susceptibility and Pb or Cd content, or soil pH

土壤磁化率不但与土壤 Cd、Pb 等总量及 pH 呈显著正相关,还与 Zn_{铁锰氧化态}、Ni_{强有机结合态}和 Cr_{残渣态}等稳定态也呈正相关(图 11),说明引起土壤磁化率增加的重金属多以稳定态存在,对生物的危害性不大。

3 结 论

(1) 山东烟台金矿区及附近城镇土壤中 Cd、Pb、Hg 等重金属主要以残渣态和铁锰氧化态的形式存在,两种相态的含量百分比之和在 69.64% (Pb)~92.25% (Cr) 之间,其他形态所占比例较小;与其他元素不同,Cd 的残渣态和铁锰氧化态仅占 29.46%,而离子交换态的 Cd 占总量的 37.05%,生物可利用系数为 38.84%,明显高于 Hg、Pb、As 等

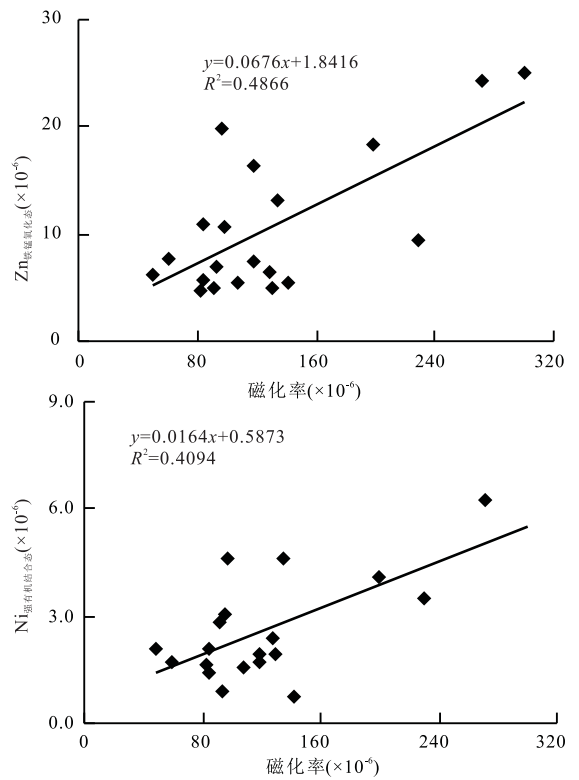


图 11 土壤磁化率和 Zn、Ni 形态含量关系图

Fig. 11 The correlations between magnetic susceptibility and different forms of Zn, Ni

元素,对农作物可能产生一定危害。

(2) 外源 Cr、Hg、Pb、Zn 等重金属主要以稳定态形式进入土壤,而 Cd 主要以活动态形式输入,因此 Cd 总量可作为表征土壤 Cd 污染的指标。土壤 pH 是影响土壤重金属吸持及形态分布的最重要因素,土壤酸化可加剧 Ni、Zn、Cd、Hg 离子交换态和水溶态含量增加,从而产生严重生态风险;土壤 pH 对 As 和 Pb 形态的影响具有特殊性,综合分析表明,使土壤 pH 保持在中性或弱酸性范围,防止土壤盐碱化,同时提高有机质含量是消除土壤 As 污染的关键技术要点;治理被 Pb 污染的土壤,使土壤 pH 维持在中碱性环境是非常重要的。

(3) 土壤有机质、粘粒、磁化率对重金属存在形态也产生影响。土壤有机质含量增加可明显降低 Pb、Hg、Ni 等水溶态或离子交换态含量,增施有机肥是提高农产品安全的有效方法。土壤粘粒和磁化率对重金属存在形态影响较小,随粘粒含量增加,Pb、Zn 等离子交换态含量占总量的比例略有减小,土壤中磁化率升高对生物的危害性不大,但对了解土壤酸化的状况和土壤污染程度有较好的指示作用。

stones: Assessing the quantitative effects of varying pore-pressure, temperature history and mineralogy, norwegian shelf data [J]. Clay Minerals, 1994, 29: 475—490.

[16] Wilson M D. Non-Compositional controls on diagenetic processes[A]. Wilson W D. Reservoir quality assessment and prediction in clastic rocks [Z]. S Short Course, 1994, 30: 183—208.

[17] Gluyas J, Cade C A. Prediction of porosity in compacted sands [A]. Kupecz J A, Gluyas J G, Bloch S. Reservoir quality prediction in sandstones and carbonates[C]. AAPG Memoir. , 1997, 69: 19—27.

[18] 肖丽华, 高煜婷, 田伟志, 姜文亚, 王又春, 郭日鑫, 赵小庆, 梁宏伟. 超压对碎屑岩机械压实作用的抑制与孔隙度预测[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(5): 400—406.

[19] Johnson R H. The cementation process in sandstones [J]. AAPG Bulletin, 1920, 4: 33—35.

[20] Lowry W D. Factors in loss of porosity by quartzose sandstones of Virginia [J]. AAPG Bulletin, 1956, 40: 489—500.

[21] Hawkins P J. Relationship between diagenesis, porosity reduction, and oil emplacement in late Carboniferous sandstone reservoirs, Bothamsall oilfield, E. Midlands [J]. Journal of the Geological Society, 1978, 135: 7—24.

[22] Giles M R, Stevenson S, Cannon S J C, Hamilton P J, Marshall J D, Sammways G M. The reservoir properties and diagenesis of the Brent group: A regional perspective [J]. Geological Society Special Publication, 1992, 61: 289—327.

[23] Lee Mingchou, Aronson J L, Savin S M. K/Ar dating of gas emplacement in Rotliegendes sandstone, Netherlands [J]. AAPG Bulletin, 1985, 69: 1381—1385.

[24] Cuiec L. Wettability and oil reservoir [A]. Kleppe J, Berg elliotw, Buller A T, Hjelmeland O, Torsaeter O. North Sea oil and gas reservoirs[C]. London: Graham and Trotman, Kluweracademicpub, 1987: 193—207.

[25] Worden R H, Oxtoby N H, Smalley P C. Can oil emplacement prevent quartz cementation in sandstones? [J]. Petroleum Geoscience, 1998: 129—137.

[26] Midtho R E A, Rykkje J M, Ramm M. Deep burial diagenesis and Reservoir quality along the eastern flank of the Viking Graben: Evidence for illitization and quartz cementation after hydrocarbon emplacement [J]. Clay Minerals, 2000, 35: 231—241.

[27] 孟元林, 潘雪梅, 吴河勇, 王成, 李明明, 张安达, 修洪文, 王正伟. 松辽盆地北部中浅层含油饱和度—孔隙度的关系与油气侵位对成岩作用的抑制[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2010, 29(1): 11—16.

[28] Knut bjBrykke, Mogens Ramm, Girish C. Saiga. Sandstone diagenesis and porosity modification during basin evolution [J]. Geiologische Rundschau, 1989, 78(1): 243—268.

[29] Meng Y L, Li B, Wang Z G, Wang Y C, Niu J Y, Yin X L, Li J, Xiao L H. Overpressure retardation of organic acid generation and clastic reservoirs dissolution in central Huanghua Depression [J]. Petroleum Exploration and Development, 2008, 35(1): 40—43.

[30] Giles M R, de Boer R B. Origin and significance of redistributional secondary porosity [J]. Marine and Petroleum Geology, 1990, 7: 378—397.

(上接第 719 页)

参考文献 (References):

[1] 廖国礼, 吴超. 资源开发环境重金属污染与控制[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.

[2] 郦逸根, 薛生国, 吴小勇. 重金属在土壤-水稻系统中的迁移转化规律研究[J]. 中国地质, 2004, 31(增刊): 87—92.

[3] 孙铁珩, 周启星, 李培军. 污染生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 282—283.

[4] 廖国礼, 吴超. 尾矿区重金属污染浓度预测模型及其应用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(6): 1009—1013.

[5] 侯青叶, 杨忠芳, 杨晓燕, 杨艳, 赖木收. 成都平原区水稻土成土剖面 Cd 形态分布特征及影响因素研究[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 36—46.

[6] 莫争, 王春霞, 陈琴, 王子健. 重金属 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 在土壤中的形态分布和转化[J]. 农业环境保护, 2002, 21(1): 9—12.

[7] 崔妍, 丁永生, 公维民, 丁德文. 土壤中重金属化学形态与植物吸收的关系[J]. 大连海事大学学报, 2005, 31(2): 59—63.

[8] 杨炜林, 祖艳群, 李元. 土壤重金属化学形态的空间异质性及其影响因素研究[J]. 云南农业大学学报, 2007, 22(6): 912—916.

[9] 杨晓燕, 侯青叶, 杨忠芳, 杨艳, 赵志丹. 成都经济区黄壤土壤剖面 Pb 形态分布特征及其影响因素[J]. 现代地质, 2008, 22(6): 966—974.

[10] 余涛, 杨忠芳, 钟坚, 程新彬. 土壤中重金属元素 Pb、Cd 地球化学行为影响因素研究[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 67—73.

[11] Zuehlke R, Kester D. Copper speciation in marine waters [M]. New York: Plenum Press, 1983.

[12] 姜月华, 殷鸿福, 王润华. 环境磁学理论、方法和研究进展[J]. 地球学报, 2004, 25(3): 357—362.

[13] 旺罗, 刘东生, 吕厚远. 污染土壤的磁化率特征[J]. 科学通报, 2000, 45(10): 1091—1094.

[14] 余涛, 杨忠芳, 岑静, 杨志斌, 黄勇, 杨晓波. 磁化率对土壤重金属污染的指示性研究——以沈阳新城子区为例[J]. 现代地质, 2008, 22(6): 1034—1039.