

云南兰坪金顶铅锌矿区土壤中 Pb 分布特征

李瑞萍¹⁾, 王安建¹⁾, 曹殿华¹⁾, 耿 诺¹⁾, 高 兰¹⁾
邹为雷²⁾, 赵以辛³⁾, 修群业^{1,4)}

1) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

2) 中国国土资源航空物探遥感中心, 北京 100083;

3) 吉林大学材料学院, 吉林长春 130021;

4) 核工业北京地质研究院, 北京 100029

摘 要: 采用连续提取法测定兰坪金顶铅锌矿区土壤中 Pb 的形态含量, 通过地统计方法分析污染物的空间分布、化学形态变化特征, 结果表明金顶矿区土壤中 Pb 大范围严重超标, 按照国家土壤环境质量标准(Ⅲ级), Pb 的中位值超标 1.77 倍, 平均值超标约 19 倍。插值分布图显示 Pb 的污染及形态分布受矿体空间展布、地形变化、矿业活动、地表径流等的影响, 其中水溶态 Pb 受植被和水系影响更大。土壤中 Pb 形态含量依次为残渣态>碳酸盐态>活性铁锰态>有机结合态>离子交换态>水溶态, 环境有效态(水溶态、离子交换态与碳酸盐态之和)含量比较高, 对兰坪矿区及泚江流域具有潜在的巨大危害。

关键词: 铅锌矿; 重金属; 形态分析; 分布特征; 兰坪金顶

中图分类号: X141 文献标志码: A 文章编号: 1006-3021(2009)01-72-07

Distribution of Pb in Soils of the Jinding Pb-Zn Deposit, Lanping, Yunnan Province

LI Rui-ping¹⁾, WANG An-jian¹⁾, CAO Dian-hua¹⁾, GENG Nuo¹⁾, GAO Lan¹⁾
ZOU Wei-lei²⁾, ZHAO Yi-xin³⁾, XIU Qun-ye^{1,4)}

1) Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;

2) China Aero Geophysical Survey and Remote Sensing Center for Land and Resources, Beijing 100083;

3) School of Materials Science and Engineering of Jilin University, Changchun, Jilin 130021;

4) Institute of Geology for Nuclear Industry, Beijing 100029

Abstract: The speciation of Pb in soils of the Jinding Pb-Zn deposit was analyzed by sequential extraction procedure, and the distribution and speciation variability of Pb were studied by geostatistics. The results show that most soils in Jinding area are contaminated by Pb. According to the soil environmental quality standard(Class III), the median content of Pb is 1.77 times higher, while the mean content is 19 times higher. Distribution of Pb shows that the pollutants are influenced by the distribution of the deposit, the terrain variation, the mining activity, and the rivers, and that the water-soluble fraction of Pb is especially affected by the distribution of plants and rivers. The general trend of Pb in soils is residual>carbonate>Fe-Mn oxide>organic>exchangeable>water-soluble. As the available fraction of Pb is rather high in Lanping area, there exists considerable Potential danger in Lanping area and Beijiag river valley.

Key words: Pb-Zn deposits; heavy metals; speciation analysis; distribution characteristics; Jinding in Lanping

本文由中国地质调查局地质调查项目(编号: 200010000004), 国家“973”项目(编号: 2002CB412607)和国家科技支撑计划(编号: 2006BAB01A07)资助。

收稿日期: 2008-03-03; 改回日期: 2008-05-21。

第一作者简介: 李瑞萍, 女, 1980 年生, 博士。矿山环境和资源环境专业。通讯地址: 100037, 北京市西城区百万庄大街 26 号。电话: 010-68999655。E-mail: ruipinglee@gmail.com。

铅对植物和人体来说都是非必需元素, 并且半衰期长, 在土壤及生物体内都不易代谢, 容易累积。Pb 一般经呼吸道、消化道及皮肤进入人体, 几乎可以损害所有的器官, 铅中毒涉及神经系统、血液系统、消化系统(胃肠道)、泌尿系统等, 乃至引起细胞癌变(Emory et al., 1999; Gonzales et al., 1999; 常学秀等, 2000; 马永刚, 2001; Saby et al., 2006)。

土壤—植物系统中重金属的积累能力和生物毒性, 不仅与其总量有关, 更大程度上是由其形态分布决定, 不同的形态产生不同的环境效应, 直接影响到重金属的毒性、迁移及在自然界的循环(钱进等, 1995; 韩春梅等, 2005; 鲁静等, 2006)。兰坪金顶铅锌矿是我国目前已经探明的最大的铅锌矿, 探明铅储量 2.53×10^6 t、锌近 1.30×10^6 t, 镉 1.7×10^5 t, 且集中在 6.8 km^2 的矿区范围内, 80% 以上可以露天开采。铅锌矿的累年开采、生产已经对周围环境造成了重金属污染, 严重阻碍农业的可持续发展和危害生物的健康(陈怀满, 2002; 周启星等, 2002; 顾继光等, 2005)。然而, 以往研究多集中于重金属总量污染, 对形态的研究十分匮乏。

近年来利用地质统计学方法来研究土壤空间变异特征被认为是一种较好的研究方法, 也广泛的被采用于土壤科学、环境科学等应用中(Mcgrath et al., 2004; Largueche, 2006; 赵玉杰等, 2006; 曹会聪等, 2007; 戴明新等, 2007; 符名引等, 2007; 王炜明, 2007), 但针对土壤中的重金属化学形态的地质统计学鲜有报道。因此采用地质统计学方法研究兰坪铅锌矿区土壤中重金属元素 Pb 污染的分布范围、强度变化, 结合 Pb 不同化学形态的强度、空间分布, 不仅对进行环境评价、环境生物效应等具有重要意义, 对矿区周边地区重金属污染土壤的可持续利用和生态修复服务也具有指导作用。

兰坪金顶铅锌矿区位于云南省怒江傈僳族自治州兰坪县金顶镇东 3.5 km。铅锌矿体主要分为两大基本类型, 产在砂岩中的层状、似层状矿体和产在灰岩角砾岩中的透镜状及其他不规则状的矿体。角砾岩型矿石中铅锌占储量的近 30%, 品位高, 且分布于层状砂岩型矿体的下部(图 1)。矿区主要包括北厂、架崖山、蜂子山、南厂、西坡、白草坪、跑马坪 7 个矿段。

原生矿石中金属矿物主要为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和白铁矿等。氧化矿石中除残留若干原生矿石外, 发育许多表生矿物, 主要为次生硫化物、硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐、铝硅酸盐、氧化物、氢氧化物以及碳氢化合物, 如水锌矿、菱锌矿、白铅矿、

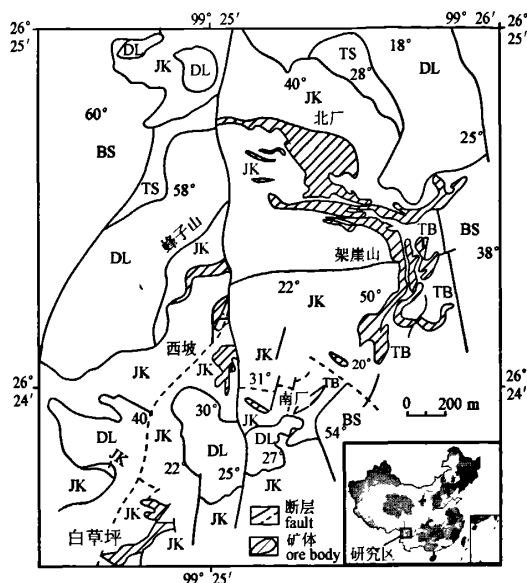


图 1 兰坪金顶矿区地质图(据王安建等, 2007)

Fig. 1 Geological map of the Jinding Pb-Zn deposit in Lanping (modified from Wang et al., 2007)

TB: 上三叠统角砾岩; BL: 古新统云龙组粉砂岩; TS: 上三叠统砂岩、砂页岩; JK: J-K 杂色泥质粉砂岩、含砾砂岩、砂岩; DL: 上三叠统三合洞组灰岩

TB: Upper Triassic breccia; BL: siltstone of Paleocene Yunlong Formation.; TS: Upper Triassic sandstone and shale; JK: J-K variegated argillaceous siltstone, pebble-bearing sandstone/sandstone; DL: Upper Triassic limestone

褐铁矿、铅矾、青铅矿等。方铅矿广泛分布在各类铅锌矿石中, 细晶方铅矿(粒径 $0.005 \sim 0.010 \text{ mm}$)与黄铁矿、闪锌矿密切共生, 并交代它们; 粗晶方铅矿(粒径 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$, 个别为数毫米甚至大于 1 cm)常与天青石、方解石、重晶石呈文象共生, 有时呈块状产出。北厂、架崖山矿段矿石以锌为主, 锌铅比值约 4:1, 锌含量高且矿化稳定, 铅含量低且跳动大, 蜂子山矿段则相反。

矿区属于温带气候, 年平均气温 $10.4 \sim 11.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 区内平均年降雨量为 1088.43 mm , 温暖的气候、充沛的雨量矿床的一系列化学风化作用, 如溶解作用、氧化作用提供了有利条件。

1 样品采集与分析

1.1 样品采集与处理

调查对象为兰坪金顶矿区地表裸露土(B 层土), 按 $100 \text{ m} \times 100 \text{ m}$ 网格进行采样, 共计采集土壤样品 227 个。

土壤样品在自然状态下风干, 去除大颗粒岩块、根茎等杂物, 以玛瑙研钵轻轻研压, 过 100 目筛。土壤样品送至中国地质科学院国家实验测试中心进

行元素形态分析。

1.2 样品分析

根据地表土壤中元素的存在形态及各种自然条件下元素对环境的潜在影响,结合当前分析技术,在 Tessier(1979)提出的五步连续提取法基础上,将土壤中元素存在的化学形态按提取顺序分为六个形态。各个化学形态提取步骤和提取剂如下:

水溶态: 10 g 样品于塑料瓶中,加 100 ml 离子交换水,在振荡机上振荡 0.5 h(振荡频率 180 r/min),离心分离(2400 r/min)10 min,清液测定 Pb,不溶物留在瓶中待用。

离子交换态: 于步骤一不溶物中加入 1 mol/l 的 $MgCl_2(pH=7)$ 溶液 100 ml,在振荡机上振荡 0.5 h(振荡频率 180 r/min),离心分离(2400 r/min)10 min,清液测定 Pb,不溶物留在瓶中待用。

碳酸盐态: 于步骤二不溶物中加入 1 mol/L 的 $NaAc(pH=5)$ 100 ml,在振荡机上振荡 2 h(振荡频率 180 r/min),离心分离(2400 r/min)10 min,清液测定 Pb,不溶物留在瓶中待用。

有机结合态: 于步骤三不溶物中加入 1 mol/l 的 $Na_4P_2O_7(pH=10)$ 100 ml,在振荡机上振荡 2 h(振荡频率 180 r/min),离心分离(2400 r/min)10 min,清液测定 Pb,不溶物留在瓶中待用。

活性铁锰态: 于步骤四不溶物中加入 100 ml 酸化的盐酸羟胺($0.25\text{ mol/l } NH_2OH \cdot HCl-0.25\text{ mol/l } HCl$),在 $50\sim60^\circ C$ 烘箱中保温 3 h,每隔 30 min 取出摇 1 min。离心分离(2400 r/min)10 min,清液测定 Pb,不溶物留在瓶中待用。

残渣态: 将步骤五不溶物取出,于 $105^\circ C$ 烘干,磨细混匀,用 $HF(5\text{ ml})-HCl(10\text{ ml})-HNO_3(3\text{ ml})-HClO_4(1\text{ ml})$ 加热分解,制成 10% 溶液后测定 Pb。

Pb 的水溶态采用的测试设备为 AFS-230,检出限为 0.05 ng/ml。其他各态采用 AAS-9442,检出限

为 0.3 $\mu g/ml$ 。

数据处理及分析在 SPSS 13.0、Excel 2003 和 SURFER 8.0 平台下完成。

2 土壤中 Pb 含量与分布特征

2.1 土壤中 Pb 含量统计特征

按照国家土壤环境质量标准(Ⅲ级),兰坪金顶矿区地表土壤 227 个样品中,67% 的样品(149 个)超标,其中 34% 的样品(80 个)超标达 10 倍以上,最高超标 623 倍,铅污染非常严重。

从统计数据(表 1)来看,兰坪铅锌矿土壤样品中 Pb 含量在 58.93~312452.00 mg/kg 之间,金顶矿区土壤中 Pb 含量的标准偏差为 27848.65,变异系数为 2.79,平均值为 9993.31 mg/kg,中位值为 1381.01 mg/kg。较大的变异性反映了在兰坪金顶铅锌矿区,Pb 元素含量的差异与离散程度很大,土壤中 Pb 分布非常不均匀,这与矿产资源开发对矿区环境土壤化学组成产生了明显的影响有关。按照国家土壤环境质量标准(Ⅲ级),Pb 的中位值超标 1.77 倍,而平均值超标约 19 倍,平均值显示的污染程度要远远高于中位值,说明平均值受矿区土壤中 Pb 的极大值的影响比较大。

2.2 土壤中 Pb 形态含量统计特征

分析测试结果表明(表 1),兰坪矿区土壤中 Pb 各形态的平均含量差异很大。水溶态 Pb 为 2.09 mg/kg ($0\sim122.78\text{ mg/kg}$),离子交换态 Pb 为 124.13 mg/kg ($0\sim3728.80\text{ mg/kg}$),碳酸盐态 Pb 为 2259.68 mg/kg ($5.44\sim68610.00\text{ mg/kg}$),有机结合态 Pb 为 723.76 mg/kg ($0\sim12534.00\text{ mg/kg}$),活性铁锰态 Pb 为 1471.92 mg/kg ($5.10\sim47520.00\text{ mg/kg}$),残渣态 Pb 为 5232.25 mg/kg ($16.96\sim219495.00\text{ mg/kg}$)。

从平均值来看,土壤中 Pb 残渣态占总量的 52%,但与碳酸盐态和活性铁锰态含量同在 10^3

表 1 兰坪铅锌矿区土壤中 Pb 含量统计
Table 1 Statistics of Pb concentration in the soil of the Lanping Pb-Zn deposits

n=227 (mg/kg)	平均值	中位值	最小值	最大值	标准偏差	变异系数	偏度	峰度
水溶态	2.09	0.20	0.00	122.78	11.00	5.27	8.79	84.38
离子交换态	124.13	35.15	0.00	3728.80	358.76	2.89	7.05	58.78
碳酸盐态	2259.68	312.55	5.44	68610.00	6192.27	2.74	7.22	66.06
有机结合态	723.76	136.50	0.00	12534.00	1839.85	2.54	4.49	21.59
活性铁锰态	1471.92	243.75	5.10	47520.00	4303.69	2.92	7.14	64.66
残渣态	5232.25	296.68	16.96	219495.00	18420.62	3.52	8.51	88.26
总量	9993.31	1449.66	58.93	312451.54	27848.64	2.79	7.34	68.55
环境有效态	2385.90	442.68	7.26	69476.54	6339.94	2.66	6.99	62.64

mg/kg 数量级, 有机结合态和离子交换态在 10^2 mg/kg 数量级, 水溶态含量比较低在 10^1 mg/kg 数量级。各种形态含量顺序依次为残渣态>碳酸盐态>活性铁锰态>有机结合态>离子交换态>水溶态。中位值与平均值相比, Pb 含量要低一个数量级, 并且碳酸盐态要高于残渣态位居第 1 位, 其他次序一致, 表明矿区土壤中 Pb 碳酸盐态含量普遍较高, 比残渣态分布较为均匀。同 Pb 总量一样, 不同形态的变异系数都在 2.5 之上, 变异性较大。

2.3 金顶矿区土壤 Pb 元素及不同形态的空间分布

2.3.1 土壤中 Pb 的空间分布

从 Pb 的空间插值分布图(图 2)中可以看出, Pb 污染分布呈团块状, 东高西低, 北高南低, 污染范围几乎涉及全部研究区。影响 Pb 的污染分布的主要因素有以下几方面: 污染高值区与矿体分布密切相关, 在有铅锌矿矿体的地区 Pb 普遍出现高值区, 如北厂矿段、架崖山矿段、南厂和蜂子山。Pb 污染分布受地形和地表径流的影响。由于自然风化及矿业开采产生的矿石碎块会向山下滑落堆积, 雨水淋滤作用也会携带重金属向山下运移, 因此在山顶污染程度较轻或没有污染, 而从矿区地势高的地方向下污染有所加强。另外受地表径流影响, 污染分布在沿水流方向向下游及两侧都有扩散。Pb 元素污染还受人类矿业活动的影响。如采坑、选厂周围存在人类矿业活动地区污染比较高。

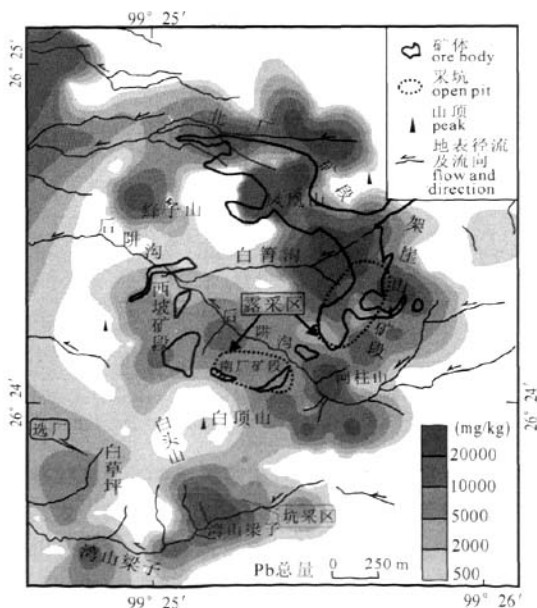


图 2 兰坪金顶铅锌矿区土壤中 Pb 形态分布

Fig. 2 Distribution of Pb in the soil of the Jinding Pb-Zn deposit

2.3.2 土壤中 Pb 的不同形态分布

碳酸盐态、有机结合态、活性铁锰态、残渣态均是以 Pb 的Ⅲ级总量标准(500 mg/kg)为基线进行分析, 从 Pb 形态分布图(图 3)来看, 在金顶矿区部分地区土壤中, 一种形态的含量就已经超过总量标准。按照Ⅲ级总量标准, 碳酸盐态污染范围最大, 其次为残渣态, 再次为活性铁锰态。

残渣态和碳酸盐态与 Pb 总量的分布(图 2)基本一致。残渣态主要表现了自然地质风化过程的结果, 在矿区土壤中含量一般比较高。另外该地区碳酸盐含量比较高, 原生矿石方铅矿氧化后进入土壤过程中容易与周围碳酸盐作用形成难溶的白铅矿($PbCO_3$), 因此该区 Pb 碳酸盐态含量也比较高。

离子交换态、活性铁锰态以及有机结合态从分布来看, 与总量的分布相关性显著, 也是受矿体分布影响比较大。

相比其他态, 水溶态与总量分布差异性较大, 分布离散, 在北厂西北部和湾山梁子比较高。湾山梁子和北厂矿段及西北部水系比较发育, 植被生长茂盛, 植物残骸在腐殖化过程中, 经微生物作用会形成腐殖酸(主要为富里酸和胡敏酸), 同时植物的生长中根系会分泌有机酸影响周围土壤环境。铅的水溶性部分主要是与富里酸形成的络合物(熊田恭一, 1984), 因此在该地区相对水溶态含量比较高。同样受植被的影响, 该地区腐殖质含量比较高, 因此 Pb 的有机结合态在该地区分布范围比较大, 污染强度也相对比较高。

2.4 有效态分析与讨论

形态分析的技术和方法一直没有统一的规定, 土壤和沉积物中重金属的连续提取法常见的有七态提取法(Gambrell et al., 1994), 八态提取法(Shuman, 1985), 目前中国地质调查局(2005)也在推行七态标准。而最常见的要数 Tessier(1979)的五态提取法和欧洲参考交流局提出的 BCR 三步提取法, Ure(1993)在 BCR 基础上又消化提取了残渣态。而 BCR 方法中认为最容易释放、对生态环境影响最大的酸溶态正是相当于本次测试中的水溶态、离子交换态与碳酸盐态之和。因此本文也将这 3 部分之和作为对环境有效态来对金顶矿区土壤环境进行分析。

从 Pb 的环境有效态含量统计数据来看(表 1), Pb 有效态含量在 7.26~69476.54 mg/kg, 中位值 439.11 mg/kg 达到国家土壤环境质量标准(Ⅲ级)的 87.4%, 平均值 2385.90 mg/kg, 更是超过Ⅲ级总量标准 377%。

3 结论与认识

(1) 截至采样时兰坪铅锌矿区土壤 Pb 污染严重。按照国家土壤环境质量标准中 Pb 的Ⅲ级标准, 227 个土壤样品中 149 个样品超标, 其中 80 个样品超标达 10 倍以上, 最高超标 623 倍。Pb 平均值为 9993.31 mg/kg, 超过Ⅲ级标准 19 倍, 中位值为 1449.66 mg/kg, 超过Ⅲ级标准 1.77 倍, 平均值的数据受极大值的影响比较大, 显示的污染程度比较高。

(2) Pb 不同形态含量差异较大, 以残渣态为最多占总量的 52%, 但与碳酸盐态和活性铁锰态同为 10^3 mg/kg 数量级, 有机结合态和离子交换态为 10^2 mg/kg 数量级, 水溶态含量比较低为 10^1 mg/kg 数量级。

(3) 插值分析显示 Pb 污染几乎涉及金顶矿区全区, 污染物及其形态分布受矿体展布、地形变化、地表径流和植被的影响。在矿体分布区、人类矿业活动区、水系两侧污染程度比较高, 地势低的地区较地势高的地区污染程度高, 水系发育、植被茂盛地区水溶态和有机结合态污染程度较高。

(4) 最稳定的形态残渣态、与矿区碳酸盐岩地质背景关系最密切的形态碳酸盐态, 两者分布较为一致, 并与总量分布相关性显著。而活性较强的形态活性铁锰态、有机结合态、离子交换态与总量分布相关性较为显著, 活性最强的水溶态分布则较为离散, 与总量分布差异最大。

(5) 兰坪金顶矿区 Pb 的环境有效态(水溶态、离子交换态与碳酸盐态之和)含量比较高, 当土壤环境 pH 降低时, 土壤中的活性态会大量增加, 对兰坪矿区及泚江流域具有潜在的巨大环境危害。

参考文献:

- 曹会聪, 王金达, 张学林. 2007. 东北农田黑土中 Cd、Pb、As 含量空间分异特征分析[J]. 土壤通报, 38(2): 341-346.
- 常学秀, 文传浩, 王焕校. 2000. 重金属污染与人体健康[J]. 云南环境科学, 19(1): 59-61.
- 陈怀满. 2002. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社.
- 戴明新, 师荣光, 赵玉杰, 刘凤枝, 周启星, 周南华. 2007. 四川泸县农业土壤 Cd 含量空间变异性研究[J]. 农业环境科学学报, 26(3): 1093-1099.
- 符名引, 谢荣安, 罗杨. 2007. ArcGIS 在土壤微量元素分布研究中的应用[J]. 地理空间信息, 5(3): 44-46.
- 顾继光, 林秋奇, 胡初, 诸葛玉平, 周启星. 2005. 矿区重金属在土壤—生物系统迁移行为的研究——以辽宁省青城县铅锌矿为例[J]. 农业环境科学学报, 24(4): 634-637.
- 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 许华夏. 2005. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 24(12): 1499-1502.

- 鲁静, 李广玉, 叶思源. 2006. Pb、Zn、Cd 和 Cr 等元素的生物有效性研究——以胶州湾水生系统为例[J]. 地球学报, 27 (6): 603-608.
- 罗强, 任永波, 郑传刚. 2004. 土壤重金属污染及防治措施[J]. 世界科技研究与发展, 26(2): 42-46.
- 马永刚. 2001. 铅污染现状、原因及对策[J]. 中国资源综合利用, 2: 26-28.
- 钱进, 王子健, 单孝全. 1995. 土壤中微量元素元素的植物可给性研究进展[J]. 环境科学, 16 (6): 73-75.
- 王安建, 高兰, 刘俊来, 曹殿华, 修群业, 范世家. 2007. 论兰坪金顶超大型铅锌矿容矿角砾岩的成因[J]. 地质学报, 81(7): 891-897.
- 王伟明. 2007. 基于 GIS 的地统计学方法在土壤科学中的应用[J]. 中国农学通报, 23(5): 404-408.
- 熊田恭一. 1984. 土壤有机质的化学[M]. 李庆荣, 孙铁光, 解惠男等译. 北京: 科学出版社, 1-175.
- 杨元根, 刘丛强, 张国平, 吴攀, 朱维晃. 2003. 铅锌矿山开发导致的重金属在环境介质中的积累[J]. 矿物岩石地球化学通报, 22 (4): 305-309.
- 赵玉杰, 师荣光, 白志鹏. 2006. 山东淄博玉米产区土壤砷含量空间变异研究[J]. 环境科学, 27(8): 211-216.
- 中国地质调查局. 2005. 中国地质调查局地质调查技术标准 DD2005-03.
- 周启星, 任丽萍, 孙铁黔, 宋玉芳, 王新. 2002. 某铅锌矿开采区土壤镉的污染及有关界面过程[J]. 土壤通报, 33(4): 300-302.

References:

- ALKATTAN M, OELKERS E H, DANDURAND J L, SCHOTT J. 1998. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from-1 to 3 and temperature from 25 to 80°C[J]. Chemical Geology, 151(1): 199-214.
- CAO Hui-cong, WANG Jin-da, ZHANG Xue-lin. 2007. Spatial distribution characteristics of Cd, Pb and As contents in the farmland black soil in the northeast of China[J]. Chinese Journal of Soil Science, 38(2): 341-346 (in Chinese with English abstract).
- CHANG Xue-xiu, WEN Chuan-hao, WANG Huan-xiao. 2000. Effect of heavy metal pollution on human health and sustainable development[J]. Yunnan Environmental Science, 19(1): 59-61 (in Chinese with English abstract).
- CHEN Huai-man. 2002. Chemical substance's behavior of soil and environmental quality[M]. Beijing: Science Press.
- China Geological Survey. 2005. Technical standard by China Geological Survey DD2005-03.
- CHOU L, GARRELS R M, WOLLAST R. 1989. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals [J]. Chemical Geology, 78: 269-2821.
- DAI Ming-xin, Shi Rong-guang, ZHAO Yu-jie, LIU Feng-zhi, ZHOU Qi-xin, ZHOU Nan-hua. 2007. Spatial variability of soft Cadmium in Luxian agricultural area, Sichuan Province[J]. Journal of Agro-Environment Science, 26(3): 1093- 1099.
- EMORY E, PATTILLO R, ARCHIBOLD E, BAYORH M, SUNG F. 1999. Neurobehavioral effects of low-level lead exposure in

- human neonates[J]. *Am J Obstet Gynecol*, 181: 2-11.
- FU Ming-yin, XIE Ron-gan, LUO Yang. 2007. Application of ArcGIS to research on the spatial distribution of soil microelements[J]. *Geospatial Information*, 5(3): 44-46(in Chinese with English abstract).
- GAMBRELL R P. 1994. Trace and toxic metals in Wetland—A review[J]. *Journal of Environment Quality*, 23: 883-819.
- GONZALES H W, SMITH CR, MIELKE M K. 1999. The urban environment and children's health: soils as an integrator of lead, zinc, and cadmium in New Orleans, Louisiana, U. S. A[J]. *Environ Res*, 81: 117-129.
- GU Ji-guang, LIN Qiu-qi, HU Ren, ZHUGE Yu-ping, ZHOU Qi-xing. 2005. Translocation behavior of heavy metals in soil-plant system—A case study from Qingchengzi Lead-Zinc mine in Liaoning province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 24(4): 634-637(in Chinese with English abstract).
- HAN Chun-mei, WANG Lin-shan, GONG Zong-qiang, XU Hua-xia. 2005. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 24(12): 1499-1502(in Chinese with English abstract).
- LARGUECHE F B. 2006. Estimating soil contamination with Kriging interpolation method[J]. *American Journal of Applied Sciences*, 3(6): 1894-1898.
- LU Jing, LI Guang-yu, YE Si-yuan. 2006. Bioavailability of Pb, Zn, Cd and Cr—Bioaccumulation in clam from aquatic ecosystem in the Jiaozhou bay[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 27(6): 603-608(in Chinese with English abstract).
- LUO Qiang, REN Yong-bo, ZHENG Chuan-gang. 2004. Research on heavy metal pollution in soil and control[J]. *World Sci-Tech R & D*, 26(2): 42-46(in Chinese with English abstract).
- MA Yong-gang. 2001. Lead pollution's situation, cause and countermeasures that we should take[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 26(2): 42-46(in Chinese).
- MCGRATH D, ZHANG C C, CARTON O T. 2004. Geostatistical analyses and hazard assessment on soil lead in Silvermines area, Ireland[J]. *Environmental Pollution*, 127(2): 239-248.
- MENCH M J, FARGUE S. 1994. Mental uptaken by iron-efficient and in inefficient oats[J]. *Plant Soil*, 165: 227-233.
- QIAN Jin, WANG Zi-jian, SHAN Xiao-quan. 1995. The research progress of the plant availability of trace elements in soil[J]. *Environ. Sci.*, 16(6): 73-75(in Chinese).
- SABY N, ARROUAYS D, BOULONNE L, JOLIVET C, POCHOT A. 2006. Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France[J]. *Science of the Total Environment*, 367: 212-221.
- SHUMAN L M. 1985. Fractionation method for soil microelements[J]. *Soil Science*, 140: 11-22.
- GAUTELIER M, OELKERS E H, SCHOTT J. 1999. An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from 0.5 to 5 and temperature from 25 to 80 [J]. *Chemical Geology*, 157: 13-261.
- TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844-851.
- URE A M, QUEVAUVILLER P, MUNTAU H, et al. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities[J]. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 135-151.
- WANG An-jian, GAO Lan, LIU Jun-lai, CAO Dian-hua, XIU Qun-ye, FAN Shi-jia. 2007. Genesis of the host breccia in the Lanping Jinding superlarge Pb-Zn deposit[J]. *Acta Geologica Sinica*, 81(7): 891-897(in Chinese with English abstract).
- WANG Wei-ming. 2007. Utilization of geo-statistic with GIS in soil sciences[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 23(5): 404-408(in Chinese with English abstract).
- XIAN X, SHOKOHIFARD G I. 1989. Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc and lead in polluted soil[J]. *Water, Air and Soil*, 5: 265-273.
- XIONGTIAN Gongyi. The chemistry of soil organism [M]. Translated by Li Qing-rong, Sun Tie-guang, Xie hui-nan et al. Beijing: Science Press. 1984: 175.
- YANG Yuan-gen, LIU Cong-qiang, ZHANG Guo-ping, WU Pan, ZHU Wei-huang. 2003. Heavy metal accumulations in environmental media induced by Lead and Zinc mine development in northwestern Guizhou province, China [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 22(4): 305-309(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Yu-jie, SHI Rong-guang, BAI Zhi-peng. 2006. Spatial Variability Analysis of Soil Arsenic in Zibo Maize Producing Area, Shandong Province [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 27(8): 211-216(in Chinese with English abstract) (in Chinese with English abstract).
- ZHOU Qi-xing, REN Li-ping, SUN Tie-heng, SONG Yu-fang, WANG Xin. 2002. Contaminative and interfacial processes of soil Cadmium in a Lead-zinc mining area [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 33(4): 300-302(in Chinese with English abstract).