

贾赵恒, 罗 瑶, 沈友刚, 等. 大冶龙角山矿区农田土壤重金属形态分布及其来源[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2): 264–271.

JIA Zhao-heng, LUO Yao, SHEN You-gang, et al. Speciation, distribution and sources of heavy metals in agricultural soils from the mining area of Longjiao Mountain in Daye City[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(2): 264–271.

## 大冶龙角山矿区农田土壤重金属形态分布及其来源

贾赵恒, 罗 瑶, 沈友刚, 刘 凡, 蔡崇法, 谭文峰, 邱国红\*

(华中农业大学资源与环境学院, 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:**为研究大冶龙角山矿区某溪流段沿岸农田土壤基本理化性质和重金属分布情况, 采用 Tessier 五步连续提取法提取并测定土壤中 Mn、Cu、Zn、Pb、Cr、Ni 和 Cd 7 种重金属的形态与含量, 并分析了重金属含量与土壤 Fe 和 S 含量之间的相关性。结果表明: 所有重金属在大部分取样点总含量均超出湖北省土壤背景值; Cu 和 Cd 总含量超过土壤环境质量三级标准 (GB 15618—1995) 限值, Zn、Pb、Cr 和 Ni 符合土壤环境质量二级标准; Mn、Cu、Zn、Pb、Ni 和 Cd 均以残渣态和铁锰氧化物结合态为主, Pb、Cr 和 Cd 存在一定比例的可交换态。矿山矿石组分主要为黄铁矿和黄铜矿, 且 Mn、Cu、Zn、Pb 和 Cd 的铁锰氧化物结合态、残渣态以及总含量的分布均与土壤 Fe 和 S 含量分布表现出较好的正相关关系, 表明硫化物矿物开采引发了重金属 Mn、Cu、Pb、Zn 和 Cd 在该矿区农田土壤中的累积与污染。

**关键词:** 重金属污染; 硫化物矿物; 矿区土壤; 形态分级; 相关性

中图分类号: S153.6 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)02-0264-08 doi:10.11654/jaes.2016-1116

### Speciation, distribution and sources of heavy metals in agricultural soils from the mining area of Longjiao Mountain in Daye City

JIA Zhao-heng, LUO Yao, SHEN You-gang, LIU Fan, CAI Chong-fa, TAN Wen-feng, QIU Guo-hong\*

(Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** In this work, the physical and chemical properties of soil and distribution of heavy metals were determined along the river in the mining area of Longjiao Mountain in Daye City. Tessier five-step sequential extraction procedure was used to determine different speciation of heavy metals including Mn, Cu, Zn, Pb, Cr, Ni and Cd. The correlation between the contents of heavy metals and Fe, S in soils was analyzed. The results indicated that the contents of all heavy metals in almost selected soils exceeded the soil background values of Hubei Province. The total contents of Cu and Cd were higher than the soil environmental quality standard (Grade III) (GB 15618—1995) limits, and the total contents of Zn, Pb, Cr, and Ni were lower than the level of the soil environmental quality standard (Grade II). Mn, Cu, Zn, Pb, Ni and Cd mainly existed as residual fraction and the Fe–Mn oxide fraction, and some Pb, Cr, and Cd existed as ion-exchangeable fraction. Pyrite and chalcopyrite were found to be the main components in mine ores. The contents of Mn, Cu, Pb, Zn, and Cd existing as residual fraction, Fe–Mn oxide fraction, and their total contents exhibited significantly positive correlation with total contents of Fe and S in soils. These results further suggested that the accumulation of Mn, Cu, Pb, Zn and Cd was resulted from the exploitation of sulfide minerals.

**Keywords:** heavy metal pollution; sulfide minerals; mine soil; fractionation; correlation

收稿日期: 2016-08-29

作者简介: 贾赵恒 (1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为土壤矿物化学。E-mail: jiazhaohe1@163.com

\* 通信作者: 邱国红 E-mail: qiugh@mail.hzau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41171375, 41571228, 41330852); 霍英东教育基金会高等院校青年教师基金项目 (141024); 教育部新世纪优秀人才计划项目 (NCET-12-0862); 湖北省自然科学基金项目 (2014CFA016); 中央高校基本科研业务费专项资金 (2662015JQ002)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41171375, 41571228, 41330852); The Fok Ying-Tong Education Foundation, China (141024); The Program for New Century Excellent Talents in Universities of Ministry of Education, China (NCET-12-0862); The Natural Science Foundation of Hubei Province of China (2014CFA016); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (2662015JQ002)

矿山开采、选矿和冶炼等活动导致环境污染与生态破坏,尤其是重金属淋溶进入水体和土壤,威胁粮食安全与人类生存环境,在国际社会引发广泛关注<sup>[1]</sup>。尾矿坝渗滤液释放酸性废水和有毒重金属离子,如铅、砷、铬、镉和铜等<sup>[2]</sup>,会长期危及地下水、下游河流及周边农田生态环境,影响区域人群的健康<sup>[3-4]</sup>。

表生土壤中,重金属元素的迁移、转化及其环境毒理效应与其总量、存在形态及相应含量等相关,后者直接影响重金属活性与环境毒性<sup>[5-8]</sup>。因此,对矿区土壤重金属形态及含量分析可为深入了解其环境化学行为、评价其环境风险提供参考依据。对其与矿物组分的相关性分析,有望进一步解析土壤重金属污染源及其累积过程。

湖北大冶硫化物矿物资源丰富,主要为黄铁矿和黄铜矿,开采历史悠久<sup>[9]</sup>,矿区水体与土壤重金属污染已经影响到农田生态与农产品安全。矿区河流沉积物和农田土壤重金属总含量与分布已多见报道<sup>[10-13]</sup>,然而对不同重金属离子形态及其含量较少关注,对重金属污染源解析更是鲜有报道。

本文以湖北省大冶市龙角山尾矿库下游农田土壤及中间河段底泥中重金属为研究对象,考察所含重金属种类、形态、含量与分布,并分析其含量与该区域土壤 Fe 和 S 含量相关性,以期为阐明矿区土壤重金属来源、累积过程及潜在风险提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与处理

土壤样品主要采集于龙角山尾矿坝旁一矿山脚及沿河流下游方向的岸边农田。龙角山矿区山脚河流方向自东向西,尾矿坝为主要的污染源。顾及农田土壤的空间分布,以尾矿坝附近山脚为起点,在河流沿岸设定取样点,并增设了裸露河床取样点以期说明河水灌溉对农田重金属污染的影响。具体位点如图 1 所示,分别标记为山脚 A(114°57'16"E,29°59'44"N)、农田 B(114°57'01"E,29°59'49"N)、农田 C(114°56'55"E,29°59'50"N)、裸露河床 D(114°56'54"E,29°59'50"N)、农田 E(114°56'35"E,29°59'55"N)和农田 F(114°56'00"E,30°00'16"N),其中农田土壤类型均为旱地。

取上述采样点 0~20 cm 厚度的表层土壤,并现场使用 QX6530 型智能便携式氧化还原电位仪(中国科学院南京土壤研究所研制)原位测定土壤 pH 值。采样前,先去除土壤中动植物残体和砾石等,土样放入自封袋密封带回实验室后风干,采用四分法选取土样

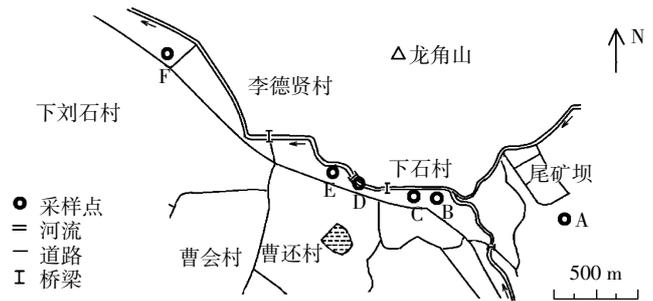


图 1 大冶土壤采样点分布图

Figure 1 Sampling sites of soils in Daye City, Hubei Province

并经研磨过 100 目筛装瓶备用。

### 1.2 土样分析与表征

土壤样品重金属全量的提取<sup>[14]</sup>:称取一定质量土壤样品置于 50 mL 三角瓶,加入少量超纯水润湿后再加入一定体积的王水,摇匀,在通风橱内放置过夜,在电热板上加热至微沸(140~160 °C),棕色氮氧化物基本赶尽后取下冷却,缓慢加入一定体积高氯酸,继续加热至产生大量白烟,直至三角瓶中土壤样品呈灰白色糊状为止,冷却后用超纯水洗涤 3~4 次,于 100 mL 容量瓶定容,过滤待测。

重金属分级提取与检测:土壤中重金属的形态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态,采用 Tessier 五步连续法提取土壤中不同形态的重金属<sup>[15]</sup>。

提取和消解溶液中重金属离子种类和含量分别采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP, VISTA-MPX, USA)和原子吸收光谱仪(AAS, Varian AA240FS, Malaysia)检测。

土壤中硫的提取及测定<sup>[16]</sup>:称取一定质量土样于锥形瓶中,加入一定体积硝酸和高氯酸。锥形瓶瓶口加一短颈小漏斗于低温电炉上加热,至样品呈白色为止,超纯水无损转移定容,过滤,取一定体积滤液并加入一定体积的甘油-乙醇混合液、浓磷酸,定容混合后再加入一定体积的 BaCl<sub>2</sub> 溶液,磁力搅拌,静置 30 min 后用比浊法测定土壤全硫含量。

以上实验均设置空白对照组,每个待测样做 3 个平行,浓度取平均值,以确保实验结果的准确性。

### 1.3 矿石分析与表征

将大冶龙角山采集的典型矿石样品经研磨过 100 目筛,用 Bruker D8 Advance X-射线衍射仪(XRD, Germany)分析其组分,测试条件为 Cu K $\alpha$ ( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ )辐射,管压 40 kV,管流 40 mA;扫描方式为步进扫描,步长  $0.02^\circ \cdot \text{step}^{-1}$ ,扫速为  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,预置

时间为 0.5 s。

矿石中重金属全量提取与测定<sup>[17]</sup>:称取一定质量过 100 目筛的矿石样品置于聚四氟乙烯坩埚,滴加少量超纯水润湿后再加入一定体积的氢氟酸和浓硝酸,在电热板上消煮蒸发近干时,取下坩埚;冷却后,沿坩埚壁再加入一定体积的氢氟酸,继续消煮近干,取下坩埚。冷却后,加入一定体积的高氯酸,继续消煮至不再冒白烟,坩埚内残渣呈均匀的浅色;取下坩埚,加入一定体积的 1:1 硝酸溶液,加热溶解残渣,至溶液完全澄清转移定容待测。用原子吸收光谱仪检测重金属浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤理化性质与重金属总含量

各采样点 pH 和有机质含量如表 1 所示。山脚 A 点的 pH 为 5.17,农田土壤 B、C、E 和 F 点所测 pH 分别为 7.21、7.00、6.55 和 5.41,表明 pH 沿着河流下游方向有降低的趋势。山脚(A点)pH 较低,多与山腰长期有矿物粉碎和筛选使山脚矿物粉尘累积并氧化有关;尾矿坝附近矿山开采排放的选矿废水 pH 为 8.0 左右,部分排入河流,加之尾矿坝排放酸性废水以及裸露底泥中尾矿砂氧化致酸的综合作用,使得裸露河床底泥 pH 为 6.71;上游 B、C 取样点农田土壤 pH 较高,分别为 7.21 和 7.00,而下游农田土壤 pH 较低,主要是存在成土母质的差异。尾矿坝附近地表出露岩层为碳酸盐岩,以石灰岩为主,且母质层浅<sup>[18]</sup>,而下游土壤母质主要为花岗岩,且土层较厚。农田土壤中有有机

质含量较高,裸露河床底泥中含量最低,而后者主要为河道中尾矿砂淤积而成。

表层土壤重金属主要类别及含量如表 2 所示。山脚 A 处土壤 Mn、Cu、Zn、Pb、Cr、Ni 和 Cd 的含量分别为 922.53、948.64、146.12、66.14、193.91、42.90、4.60 mg·kg<sup>-1</sup>。下游农田土壤中重金属 Zn、Pb 和 Cd 含量较山脚采样点含量增加,Mn、Cu 和 Cr 含量较山脚降低,而 Ni 含量与山脚含量基本持平。裸露河床底泥 D 点中 Mn、Zn、Pb 和 Cd 显著高于岸边农田土壤中相应含量,后者重金属多为矿区污水灌溉与漫灌、矿山粉尘沉降及含重金属肥料长期施用等积累而成<sup>[19]</sup>,而前者重金属主要来自底泥吸附及上游矿砂与矿渣的沉积,因而含量较高。

对比土壤环境背景值,可有效分析调研区域污染状况及污染源。湖北省土壤重金属 Mn、Cu、Zn、Pb、Cr、Ni 和 Cd 的背景值分别为 712、30.7、83.6、26.7、86.0、37.3、0.17 mg·kg<sup>-1</sup><sup>[20]</sup>,可见该区域土壤或底泥中除取样点 F 的 Mn 和 D、F 的 Ni 外,其他重金属含量全部超出背景值,其中重金属 Ni 含量大体略高于背景值,而 Cu、Pb 和 Cd 在裸露河床底泥及离尾矿坝愈近的农田中含量超出湖北省背景值 10 余倍。对照国家《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)<sup>[21]</sup>,研究区土壤重金属符合国家土壤环境质量二级标准的有 Pb、Zn 和 Cr,超出三级标准限值的有 Cu 和 Cd,即 Cu 和 Cd 污染最为严重。

农田土壤(B、C、E 和 F)中各重金属含量沿河流下游方向表现出不同的变化趋势,如重金属 Mn、Cu

表 1 供试土壤的 pH 和有机质含量

Table 1 pH and organic contents of the soils in sampling sites

取样点	A	B	C	D	E	F
pH	5.17	7.21	7.00	6.71	6.55	5.41
有机质含量/g·kg <sup>-1</sup>	12.00±0.86	9.88±1.25	18.26±1.71	6.48±0.65	17.57±1.25	13.34±0.69

表 2 土壤重金属总含量(mg·kg<sup>-1</sup>)

Table 2 Total contents of heavy metals in soils(mg·kg<sup>-1</sup>)

重金属	Mn	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Cd
A	922.53±10.60	948.64±72.06	146.12±5.66	66.14±2.31	193.91±3.26	42.90±3.99	4.60±0.34
B	855.38±30.27	452.96±5.63	161.90±5.75	72.33±3.84	152.93±6.53	38.26±0.07	4.87±0.01
C	908.65±28.61	469.23±4.41	194.42±7.51	73.76±1.64	156.20±3.88	41.19±1.48	4.91±0.05
D	1 926.99±9.90	581.36±10.70	437.02±9.28	134.04±5.70	119.14±5.93	27.08±0.64	5.11±0.20
E	728.83±3.33	124.68±1.19	147.23±6.29	68.34±0.08	159.83±0.54	49.36±2.20	4.75±0.18
F	539.61±22.73	185.61±2.93	142.32±6.05	87.14±4.44	143.97±4.37	36.67±0.50	4.23±0.06
土壤环境质量二级标准	—	100	250	300	300	50	0.3
湖北省土壤背景值	712	30.7	83.6	26.7	86.0	37.3	0.17

在离污染源近的农田土壤取样点中含量高;Zn、Pb和Cd含量沿河流下游方向均呈现先升高后降低的趋势,且山脚土壤Pb含量最低;Cr和Ni含量分布则较为均匀,可能与其各自存在形态及来源有一定关系。为进一步分析重金属可能来源,考察了各取样点不同重金属存在形态及其含量。

## 2.2 重金属形态与含量

重金属释放速率、化学活性与毒理作用受其形态影响显著。可交换态重金属多吸附在黏土、腐殖质及其他矿物与微生物表面,易被交换进入水体被生物直接利用;碳酸盐结合态重金属是以与碳酸盐结合或共沉淀形式存在,在弱酸性环境中可被溶解释放进入水体;铁锰氧化物态重金属是被专性吸附或共沉淀在土壤铁锰氧化物中的部分,对农作物有潜在危害;有机物结合态是土壤中被有机质络合或螯合的部分,金属活性较差,释放过程比较缓慢;而残渣态的重金属是存在于原生矿物晶格中的重金属,潜在风险最低<sup>[8]</sup>。采用 Tessier 五步连续提取法提取各取样点土壤中不同形态的重金属 Mn、Cu、Zn、Pb、Cr、Ni 和 Cd,测定其含量,并对比分析重金属形态所占比例(图2)。

由图2可以看出,尽管取样点D为裸露河床底泥,但与土壤取样点相比,这7种重金属各形态比例并无明显差异。不同重金属在各取样点存在形态呈现不同的趋势。重金属Cu、Pb和Cd的5种化学形态所占比例均符合以下顺序:残渣态>铁锰氧化物结合态>有机结合态>可交换态>碳酸盐结合态。表明这3种重金属主要存在于矿物晶格中,可能是农田土壤长时间被污水灌溉和矿山粉尘沉降等导致<sup>[22-23]</sup>。土壤pH值接近中性时(表1),土壤中氧化铁、氧化锰胶体对重金属离子的吸附作用较强<sup>[24-25]</sup>,特别是对重金属Pb具有很强的专性吸附能力,致使Pb的铁锰氧化物结合态含量占据较大的比例;而pH较低时,如取样点A和F,重金属Cu、Pb、Cd铁锰氧化物结合态所占比例与其他采样点差异并不明显。Cu、Pb和Cd对有机质存在较强的亲和力,被有机质螯合、固定,不易迁移,以有机结合态存在。在一定程度上,土壤中重金属的可交换态相对含量可决定其迁移能力<sup>[26-27]</sup>。Cu在山脚A取样点的可交换态占据较大的比例,与该取样点低pH值可促进Cu离子的溶解、释放有关。因此Cu具有较强向下游迁移的能力,而下游土壤pH升高,离子态Cu可能存在向其他形态转化,可交换态含量比例下降,总含量也远小于A取样点。可初步推测,下游Cu污染一部分来自上游矿物开采过程中矿

石的释放。取样点F的pH值降低,可交换态Cu所占比例也有所升高。而Cd可交换态含量所占比例较为显著,由于酸性环境导致Cd以离子形态释放致使山脚A点Cd可交换态含量较高,而其百分比含量并未随下游各点pH值升高呈现显著下降的趋势,但农田土壤中可交换态Cd含量有随pH降低而活性增强的趋势。这可能是长期污水灌溉下游农田土壤,增强了土壤中Cd的活性,使重金属Cd向可交换态转化<sup>[28]</sup>,加之Cd在各取样点含量明显高于湖北省土壤背景值,可见其可交换态的绝对值含量不容忽视,因其可能也是影响农作物和食品安全的重要因素。

Mn和Zn两种重金属以残渣态和铁锰氧化物结合态为主,除存在于原生矿物晶格中的残渣态外,Mn作为土壤的组成部分,多以铁锰氧化物结合态存在。Zn离子主要以残渣态存在,这可能是矿砂随污水灌溉、粉尘沉降等途径直接进入下游农田土壤所致。Zn元素由酸性环境释放到周围土壤中,可交换态Zn在迁移过程中易被铁锰氧化物吸附并富集,尤其是专性吸附,使得铁锰氧化物结合态Zn相对含量增加。

重金属Cr 5种形态所占比例相当,表明Cr在所研究土壤中具有较高的可溶性及迁移性,且由各取样点Cr的可交换态分布可知,其含量随着取样点pH值降低呈现增大的趋势,表明酸性环境有利于Cr的释放和迁移。Ni则以残渣态为主,在各取样点相对含量均超出60%以上,可交换态比例最低,而且在各取样点的总含量相对较低(表2),表明该地区Ni污染影响较小。

## 2.3 土壤重金属含量与Fe、S含量的相关性分析

矿区农田土壤中重金属污染多与矿石开采、选矿等一系列人为活动有关。龙角山矿区自开始冶矿至今已近60年,开采时间久远<sup>[29]</sup>。为进一步明确矿区农田土壤中重金属污染源,对典型矿石组分进行了分析。图3A为龙角山收集的典型矿石照片,其粉末XRD结果如图3B所示。矿石的主要成分为黄铁矿(JCPDS卡片号:42-1340)和黄铜矿(JCPDS卡片号:41-1404),以及少量的二氧化硅(JCPDS卡片号:52-1425)、闪锌矿(JCPDS卡片号:12-0688)、方铅矿(JCPDS卡片号:65-9496)和方解石(JCPDS卡片号:47-1743)等。这也与之前报道中该矿区主要矿石成分为黄铁矿、黄铜矿相吻合<sup>[9,27]</sup>。该地区成土母质主要为碳酸盐类,矿石中也检测到方解石,加之硫化物矿物在自身氧化分解时释放氢离子,使得取样点所测pH值接近中性(表1)。

对矿石中主要元素及重金属元素的含量进行测

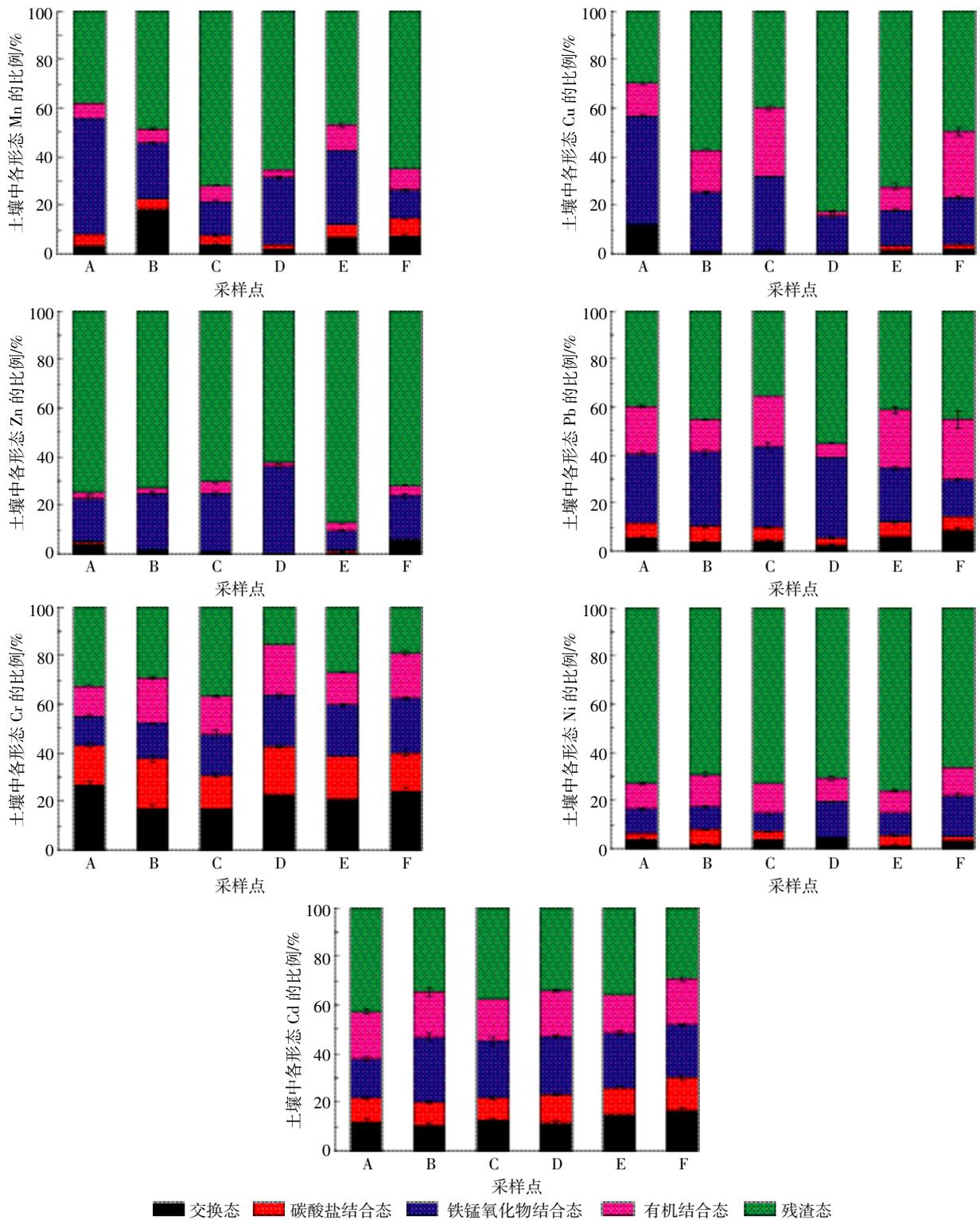


图2 矿区土壤重金属(Mn、Cu、Zn、Pb、Cr、Ni和Cd)形态分布

Figure 2 Distribution of heavy metal (Mn, Cu, Zn, Pb, Cr, Ni and Cd) fractions in soils

定, 如表3所示。矿石中主要矿物成分Fe含量高达 $332.7\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , Cu含量范围为 $45.2\sim 159.4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 并且存在一定含量的Mn、Zn、Pb、Cr、Ni、Cd等重金属。这也说明矿石以黄铁矿、黄铜矿为主, 而下游农田土壤

中重金属含量与其存在一定相关性。

表4为元素Fe、S在各取样点土壤或底泥中总含量的测定结果。在裸露河床底泥D点, Fe含量高达 $83.07\pm 2.63\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 显著高于其他取样点含量。在农田

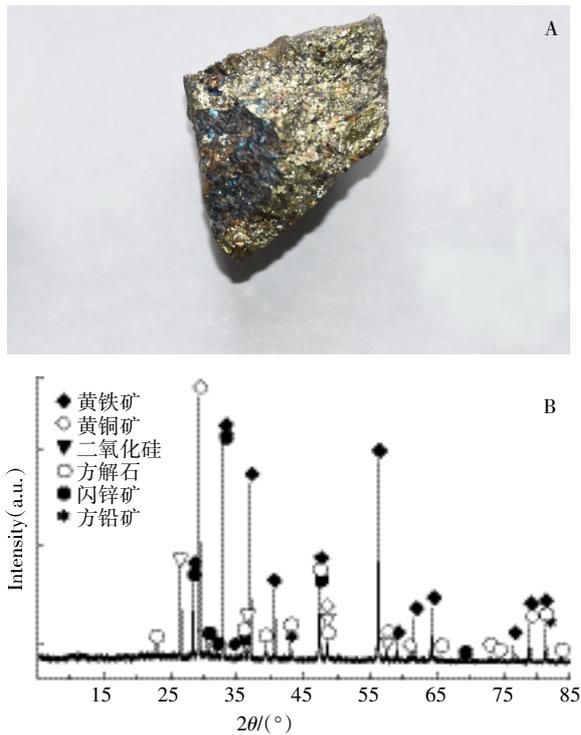


图3 大冶龙角山矿石照片(A)和XRD图谱(B)

Figure 3 The photo(A) and XRD patterns(B) of ores from Longjiao Mountain in Daye City

表3 矿石中重金属含量

Table 3 Total contents of heavy metals in three ores

矿样	Fe	Cu	Mn	Zn	Pb	Cr	Ni	Cd
	g·kg <sup>-1</sup>			mg·kg <sup>-1</sup>				
1	332.7	45.2	1.8	36.4	1930	9.0	95.4	—
2	237.8	131.3	3.0	1 377.3	1666	9.0	22.1	15.9
3	272.9	159.4	2.5	1 310.5	1589	6.0	6.8	13

注:“—”表示未检出。

土壤中,Fe总含量沿河流下游方向呈现先上升后下降趋势,F点Fe含量最低( $38.27 \pm 1.50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ );而山脚A点的含量与农田土壤中含量无显著差别,为 $55.64 \pm 3.42 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。农田土壤中S含量与Fe的分布情况基本一致,裸露河床底泥D点S含量最大( $3\ 165.39 \pm 61.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),山脚A点S含量次之( $1\ 034.20 \pm 38.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。Fe与S均在裸露河床底泥D点检测到最大值,可能为部分矿石矿渣颗粒沿河流沉积在河床所致。同时,山脚A点Fe和S的含量不容忽视,主要是由于A

取样点位于龙角山山脚,接近选矿区位置,粉尘扩散等致使硫化物矿物在此区域有一定积累,硫化物矿物氧化分解释放的Fe、S也会随地表径流迁移到A点附近土壤中。

土壤中Fe与S呈现较好的相关性,各采样点Fe和S含量分布的相关性系数为0.815,呈显著正相关。土壤中重金属元素与Fe、S的相关性分析对鉴别重金属来源起一定的指示作用<sup>[30]</sup>。将此次调查中各取样点的重金属含量和形态与Fe、S进行相关性分析,结果分别见表5、表6。

由表5可知:Mn、Cu、Zn、Pb和Cd的铁锰氧化物结合态、残渣态以及总量均与Fe呈正相关,其中Cu的残渣态,Zn的铁锰氧化物结合态、残渣态、总量,Cd的总量均与Fe呈现显著正相关关系( $\alpha=0.05$ ),相关系数范围0.817~0.885;Mn的残渣态、总量和Pb的铁锰氧化物结合态与Fe呈现极显著正相关关系( $\alpha=0.01$ ),相关系数分别为0.919、0.928、0.953;而Cr和Ni与元素Fe的相关性不大。这表明Mn、Cu、Zn、Pb和Cd的形态分布与元素Fe分布存在相关性,并且由表3可知,重金属Mn、Pb和Zn在硫化物矿物中占据较高的比例。分析认为:土壤中积累的Mn、Pb、Zn等重金属与硫化物矿物开采引发的污染有关,硫化物矿物中伴生的重金属随着硫化物氧化溶解释放进入土壤,经过一系列转化后主要以铁锰氧化物结合态存在,且仍有一部分重金属存在于矿物晶格中,随污水灌溉与漫灌、矿山粉尘沉降等进入下游农田土壤,如在矿石中存在闪锌矿和方铅矿,而农田土壤中Zn和Pb的残渣态含量相对较高。各取样点土壤中元素Cr和Ni富集水平较低(表2),主要是受环境背景值影响。

表6为重金属含量与S含量的相关性分析,其中Mn、Zn和Cd的铁锰氧化物结合态、有机态、残渣态以及总量均与S呈现正相关关系,相关系数范围0.194~0.967,其中Mn的铁锰氧化物结合态、残渣态与S呈现显著正相关关系( $\alpha=0.05$ );Mn的总量、Zn的铁锰氧化物结合态、残渣态以及总量均与S呈现极显著正相关关系( $\alpha=0.01$ ),相关系数分别为0.967、0.939、0.946、0.948。Cu和Pb的铁锰氧化物结合态、

表4 土壤中Fe、S总含量

Table 4 Total contents of Fe and S in soils

含量	A	B	C	D	E	F
Fe/g·kg <sup>-1</sup>	55.64±3.42	51.98±3.38	65.55±0.41	83.07±2.63	43.64±0.39	38.27±1.50
S/mg·kg <sup>-1</sup>	1 034.20±38.51	615.50±42.94	411.84±22.34	3 165.39±61.49	617.48±42.35	362.14±21.97

表5 土壤重金属元素含量与 Fe 含量的相关性( $n=6$ )

Table 5 Correlation between the contents of heavy metals and Fe in soil

重金属	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态	总量
Mn	-0.163	-0.247	0.686	0.227	0.919**	0.928**
Cu	-0.024	-0.027	0.161	0.013	0.880*	0.509
Zn	-0.545	-0.459	0.885*	0.514	0.863*	0.879*
Pb	-0.564	-0.671	0.953**	-0.754	0.658	0.696
Cr	-0.297	-0.267	-0.565	-0.019	-0.191	-0.422
Ni	0.309	-0.488	-0.623	-0.591	-0.525	-0.646
Cd	-0.459	0.189	0.411	0.763	0.537	0.817*

注:\*表示在0.05水平上具有显著相关性;\*\*表示在0.01水平上具有显著相关性。下同。

表6 土壤重金属元素含量与 S 含量的相关性分析( $n=6$ )

Table 6 Correlation between the contents of heavy metals and S in soil

重金属	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态	总量
Mn	-0.18	-0.146	0.847*	0.261	0.891*	0.967**
Cu	-0.005	-0.176	0.016	-0.447	0.892*	0.362
Zn	-0.365	-0.33	0.939**	0.194	0.946**	0.948**
Pb	-0.268	-0.567	0.912*	-0.696	0.905*	0.887*
Cr	-0.142	-0.107	-0.331	-0.076	-0.564	-0.549
Ni	0.061	-0.646	-0.159	-0.923**	-0.624	-0.739
Cd	-0.256	0.621	0.247	0.694	0.239	0.589

残渣态以及总量分布均与 S 呈现正相关关系,其中 Cu 的残渣态、Pb 的铁锰氧化物结合态、残渣态和总量分布均与 S 呈现显著正相关关系( $\alpha=0.05$ )。

Mn、Cu、Zn、Pb 和 Cd 的铁锰氧化物结合态、残渣态和总量等均与 Fe、S 表现出不同程度的正相关关系,甚至有一些形态呈现出极显著相关关系,可能与上游的采矿、选矿等活动有关。在河流上游建有尾矿坝,并有尾矿砂在岸边堆积。尾矿砂经雨水冲刷、漫灌或者降尘等途径均可使重金属以残渣态的形式进入下游农田土壤中<sup>[13,22-23]</sup>。此外,硫化物矿物暴露在空气中时,容易发生氧化分解反应,释放氢离子,所在微环境为酸性,导致进入农田中的硫化物矿物淋溶出重金属污染环境<sup>[31]</sup>。然而,金属硫化物所在氧化微环境周围的农田土壤 pH 较高,重金属离子部分被土壤中铁锰氧化物吸附、有机质固定,以及向碳酸盐结合态转化,甚至再次转化为残渣态<sup>[8]</sup>。重金属 Ni 和 Cr 与 Fe、S 并没有呈现出明显的相关性,考虑到其含量并未明显高于湖北省背景值,推测 Ni 和 Cr 不是外源重金属,而是受控于成土母质的元素。

### 3 结论

对大冶龙角山矿区土壤中重金属 Mn、Cu、Zn、Pb、Cr、Ni 和 Cd 进行了测定。重金属 Mn、Zn、Pb 和 Cd 在河床裸露底泥中含量明显高于在农田土壤中含量,且除 F 点 Mn 和 D、F 点 Ni 外各取样点重金属含量均高出湖北省土壤背景值,其中 Cu 和 Cd 污染最为严重。

重金属 Cu、Pb 和 Cd 的五种化学形态含量为残渣态>铁锰氧化物结合态>有机结合态>可交换态>碳酸盐结合态。Cd 在各取样点可交换态绝对值较高,可能给农作物与食品安全带来影响。Mn 和 Zn 两种重金属以残渣态和铁锰氧化物结合态为主,元素 Cr 五种形态所占比例相当,而 Ni 则以残渣态为主。

Mn、Cu、Zn、Pb 和 Cd 与 Fe 和 S 表现出较好的相关性,也表明硫化物矿物开采引发重金属 Mn、Cu、Pb、Zn 和 Cd 在该地区农田土壤中的累积与污染;重金属 Ni 和 Cr 污染则可能与土壤背景含量相关。

#### 参考文献:

- [1] Zhao F J, Ma Y, Zhu Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(2): 750-759.
- [2] Akcil A, Koldas S. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2006, 14(12): 1139-1145.
- [3] Johnson D B, Hallberg K B. Acid mine drainage remediation options: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 338(1/2): 3-14.
- [4] Cui Y G, Zhu Y G, Zhai R H, et al. Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China[J]. *Environment International*, 2005, 31(6): 784-790.
- [5] Mahanta M J, Bhattacharyya K G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwarhiti, India[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 173(1/2/3/4): 221-240.
- [6] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114(3): 313-324.
- [7] Impellitteri C A, Saxe J K, Cochran M, et al. Predicting the bioavailability of copper and zinc in soils: Modeling the partitioning of potentially bioavailable copper and zinc from soil solid to soil solution[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(6): 1380-1386.
- [8] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(4): 1266-1273.  
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, HUANG Ming-li, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(4): 1266-1273.
- [9] 刘忠明, 刘晓妮, 杨培, 等. 鄂东南金属矿山尾矿堆积现状及其基

- 本特征[J]. 矿冶, 2009, 18(1):5-9.
- LIU Zhong-ming, LIU Xiao-ni, YANG Pei, et al. Present status and basic characteristics of tailings accumulation of metal mine in Southeastern Hubei[J]. *Mining and Metallurgy*, 2009, 18(1):5-9.
- [10] Ping D, Yunfeng X, Shijie W, et al. Potential sources of and ecological risks from heavy metals in agricultural soils, Daye City, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 22(5):3498-3507.
- [11] 陈岩, 季宏兵, 朱先芳, 等. 北京市得田沟金矿和崎峰茶金矿周边土壤重金属形态分析和潜在风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11):2142-2151.
- CHEN Yan, JI Hong-bing, ZHU Xian-fang, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in soils around the gold mine of Detiangou-Qifengcha, Beijing City, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2142-2151.
- [12] 杨磊, 丁树文. 大冶龙角山地区土壤中重金属污染现状与评价[J]. 干旱环境监测, 2009, 23(1):31-36.
- YANG Lei, DING Shu-wen. The status and appraisal of heavy metals pollution in soil in Dayelongjiao Mountain area[J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2009, 23(1):31-36.
- [13] 王亚平, 鲍征宇, 侯书恩. 尾矿库周围土壤中重金属存在形态特征研究[J]. 岩矿测试, 2000, 19(1):7-13.
- WANG Ya-ping, BAO Zheng-yu, HOU Shu-en. Study on characteristics of heavy metal species in the soils near the tailings[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2000, 19(1):7-13.
- [14] 鲍士旦. 土壤农业化学分析[M]. 北京:中国农业出版社, 1999:373-375.
- BAO Shi-dan. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing:China Agricultural Press, 1999:373-375.
- [15] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851
- [16] 张雪霞, 张晓霞, 陈能场, 等. 高硫高铁土壤全硫提取和测定方法的改进[J]. 生态环境学报, 2013, 22(11):1841-1845.
- ZHANG Xue-xia, ZHANG Xiao-xia, CHEN Neng-chang, et al. Determination of total sulfur in high-sulfur and high-iron soil samples by spectroscopic barium turbidity method[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(11):1841-1845.
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000:224-226.
- LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing:China Agricultural Science and Technology Press, 2000:224-226.
- [18] 袁志华, 冯增昭, 吴胜和. 中扬子地区早三叠世大冶期岩相古地理研究[J]. 沉积学报, 1999, 17(1):38-43.
- YUAN Zhi-hua, FENG Zeng-zhao, WU Sheng-he. Study on lithofacies paleogeography of Daye Formation of Lower Triassic in the middle Yangtze region[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(1):38-43.
- [19] Hani A, Pazira E. Heavy metals assessment and identification of their sources in agricultural soils of Southern Tehran, Iran[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 176(1/2/3/4):677-691.
- [20] 魏复盛. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990:334-378.
- WEI Fu-sheng. Background value of soil elements in China[M]. Beijing:China Environmental Science Press, 1990:334-378.
- [21] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京:中国标准出版社, 1995.
- National Environmental Protection Agency, the State Bureau of Technical Supervision. GB 15618—1995 Environmental quality standard for soils[S]. Beijing:China Standards Press, 1995.
- [22] 吴光红, 苏睿先, 李万庆, 等. 大沽排污河污灌区土壤重金属富集特征和来源分析[J]. 环境科学, 2008, 29(6):1693-1698.
- WU Guang-hong, SU Rui-xian, LI Wan-qing, et al. Source and enrichment of heavy metals in sewage-irrigated area soil of Dagusewage discharge channel[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(6):1693-1698.
- [23] 张连科, 李海鹏, 黄学敏, 等. 包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析[J]. 环境科学, 2016, 37(3):1139-1146.
- ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, et al. Soil heavy metal spatial distribution and source analysis around an aluminum plant in Baotou[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(3):1139-1146.
- [24] Jones B, Turki A. Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees Estuary, North-east England[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34(97):768-779.
- [25] Fernandes H M. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: The role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments[J]. *Environmental Pollution*, 1997, 97(3):317-325.
- [26] Maiz I, Arambarri I, Garcia R, et al. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 110(1):3-9.
- [27] Pueyo M, López-Sánchez J F, Rauret G. Assessment of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 504(2):217-226.
- [28] 陈涛, 常庆瑞, 刘京. 长期污灌农田土壤 Cd 赋存形态及其有效性的空间变异研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(7):1322-1327.
- CHEN Tao, CHANG Qing-rui, LIU Jing. Fractions and bioavailability spatial distribution of soil Cd under long-term sewage irrigation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7):1322-1327.
- [29] 刘忠明, 何洪才, 刘晓妮, 等. 鄂东南金属矿山尾矿物质成分初步研究[J]. 矿冶, 2010, 19(1):7-12.
- LIU Zhong-ming, HE Hong-cai, LIU Xiao-ni, et al. Preliminary study on material composition of tailings in metal mines, Southeastern Hubei Province[J]. *Mining and Metallurgy*, 2010, 19(1):7-12.
- [30] Liaghati T, Preda M, Cox M. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, South-east Queensland, Australia[J]. *Environment International*, 2004, 29(7):935-948.
- [31] 张平, 姚焱, 杨春霞, 等. 重金属在黄铁矿中的相态及其释放的分级提取和漫反射红外光谱分析[J]. 分析化学, 2007, 35(1):83-86.
- ZHANG Ping, YAO Yan, YANG Chun-xia, et al. Phase distribution and release of heavy metal in pyrite using sequential extraction procedure and diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(1):83-86.